

## IL METANO ERA TETRAEDRICO ANCHE PRIMA DEGLI ORBITALI IBRIDI?

SILVIA RIPOLI

SSIS Toscana (Pisa) e-mail ripolirb@tin.it

### Riassunto

Prendendo spunto dal dibattito sulla convenienza didattica dei modelli a orbitali atomici e molecolari, viene ripercorso il ragionamento che nel 1874 portò a ipotizzare la geometria tetraedrica del metano. Successivamente, si presenta una breve revisione dei modelli VB, VSEPR e VSED, con riferimento alla loro applicazione didattica per la trattazione della geometria molecolare. Infine, si propone un percorso basato su un modello tridimensionale a uova di plastica (VSED) per l'introduzione della geometria molecolare nei corsi di chimica della scuola secondaria di 2° grado.

### Abstract

Taking one's cue from the debate on the teaching expediency of the atomic and molecular orbitals models, the reasoning, which in 1874 brought to assume the tetrahedral geometry of methane, is looked over again. Successively, a short review on VB, VSEPR and VSED models is presented, with reference to their teaching application for the treatment of the molecular geometry. Finally, a path based on a three-dimensional plastic egg model (VSED) is suggested for the introduction of the molecular geometry in chemistry courses for the 2<sup>nd</sup> grade secondary school.

### Introduzione

La domanda posta nel titolo è ovviamente retorica e scaturisce dal dibattito sul valore didattico nei corsi di chimica di base, specialmente pre-universitari, della trattazione della teoria del legame di valenza basata sul modello atomico a orbitali.<sup>1</sup> L'opportunità di trattare in generale il modello atomico a orbitali nella scuola secondaria di 2° grado è generalmente sostenuta dalla necessità di introdurre quello del legame di valenza nei corsi di chimica organica, campo in cui tale modello ha un'indubbia utilità nella descrizione dei legami (proprietà, reattività, interazioni). Tuttavia, nei prossimi paragrafi vedremo le ragioni che spingono a sconsigliare di fare riferimento al modello atomico a orbitali e a quelli ad esso connessi (legame di valenza, orbitali molecolari, orbitali ibridi), in particolar modo per i corsi di chimica generale per i Licei.

La mia scelta di approfondire l'analisi del dibattito didattico su questo tema è stata stimolata nell'ambito del corso SSIS di Pisa (classe d'insegnamento A060) ed è divenuta oggetto della progettazione di un percorso didattico, che ho presentato in occasione dell'esame finale del 2° anno di specializzazione. In questo articolo, ripercorro innanzi tutto il ragionamento che, nella seconda metà del 1800, ha portato a ipotizzare la geometria tetraedrica del metano in assenza di modelli teorici o metodi fisici per la determinazione delle geometrie molecolari (RX, NMR,...). Successivamente, ponendo attenzione alla sfera didattica, sarà analizzato il modello VSED (recente evoluzione del modello VSEPR) come strumento per la presentazione in ambito scolastico della geometria molecolare, con riferimento anche a semplici molecole organiche.

### La geometria del metano "Prima degli orbitali ibridi"

A partire dalla seconda metà del XIX secolo, grazie al fondamentale contributo di A. Kekulé, fu possibile scrivere le formule di struttura dei composti organici e descriverne il comportamento. I composti organici furono infatti suddivisi in classi a seconda dei gruppi funzionali (alcoli, ammine, chetoni,...). A ogni classe corrispondeva una certa reattività ma i singoli composti si differenziavano tra loro per caratteristiche chimico-fisiche (es.  $T_{fus}$  o velocità di reazione).

Per quanto riguarda il metano in questo periodo era ormai accettato dai chimici che i quattro legami C-H fossero tra loro chimicamente equivalenti, infatti sperimentalmente si otteneva un solo  $CH_3Cl$  o un solo  $CH_3OH$  (a meno di eventuali limiti delle tecniche di separazione).

Volendo prevedere la geometria della molecola di metano,\* dobbiamo quindi tener presente che i quattro legami C—H sono equivalenti, in altre parole hanno uguali proprietà, tra cui la lunghezza. Tra le geometrie possibili quelle rappre-

\* Al fine di evitare terminologie obsolete e fuorvianti ("regioisomeri", "isomeri di struttura") o usarle impropriamente, si tengano presenti le seguenti definizioni. *Geometria molecolare*: disposizione nello spazio degli atomi intorno a un atomo di una molecola al quale essi sono legati. *Struttura molecolare* (o *stereochimica* o *architettura molecolare*): disposizione nello spazio di tutti gli atomi costituenti una molecola. In questo senso la struttura molecolare può essere descritta completamente da un sistema di coordinate (cartesiane, interne). Il termine struttura comprende la *costituzione*, la *configurazione* e la *conformazione* della molecola. La *costituzione* indica il numero e il tipo di atomi e loro connessione nella molecola, ad esempio  $CH_3OCH_3$  e  $CH_3CH_2OH$  sono isomeri costituzionali. La distinzione tra *conformazione* e *configurazione* è controversa poiché non è univoco il criterio scelto per la definizione dei due termini: rotazione intorno a un legame singolo, angolo di torsione; separabilità degli isomeri per via spettroscopica, per via quantitativa; velocità di isomerizzazione.... (cfr. rif. 4).

sentative sono: geometria quadrata, geometria rettangolare, piramide a base quadrata o rettangolare, geometria tetraedrica (Figura 1).

Supponiamo a questo punto di sostituire due atomi di idrogeno del metano con due atomi di cloro, ottenendo il composto  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nel caso di una geometria quadrato planare sarebbero possibili due isomeri geometrici e tre strutture nel caso rettangolare (analogamente nel caso piramidale). Per quanto riguarda invece la geometria tetraedrica è prevedibile soltanto un isomero geometrico (Figura 1). Poiché sperimentalmente si trova *un solo* isomero di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  segue che il metano deve avere una geometria tetraedrica.\*

A queste conclusioni giunsero, in via del tutto indipendente, van't Hoff a Utrecht e Le Bel a Parigi nel 1874.<sup>2,3</sup>

Come sottolineato da Eliel *et al.*<sup>4</sup>, seguendo ragionamenti analoghi van't Hoff prevede anche l'isomeria *cis-trans* degli alcheni e la stereoisomeria degli alleni, osservata sperimentalmente solo nel 1935.

Eliel evidenzia anche che l'ipotesi di van'Hoff è stata valida, a meno di piccole modifiche, fino a tempi recenti quando, con l'avvento di tecniche strumentali (RX; IR; NMR), si è confermata la geometria tetraedrica di composti saturi del carbonio. D'altra parte calcoli quantomeccanici prevedono proprio per questa geometria lo stato di minor energia.

Inoltre, è doveroso ricordare che l'ipotesi di van't Hoff-Le Bel pose le basi strutturali per interpretare l'esistenza di enantiomeri, trasportata dal campo cristallografico a quello molecolare nel 1848 da Pasteur con la risoluzione della miscela racemica di un sale dell'acido tartarico. Furono infatti le scoperte di Pasteur a indurre i due chimici ad analizzare il problema della struttura del metano e altri composti organici.

«...Il lavoro di Pasteur e altri ha completamente stabilito la correlazione che esiste tra l'asimmetria molecolare e il potere rotatorio. Se l'asimmetria esiste solo nella molecola cristallina, solo il cristallo sarà attivo; se, al contrario, essa appartiene alla molecola chimica, mostrerà potere rotatorio anche la soluzione...»<sup>3</sup>

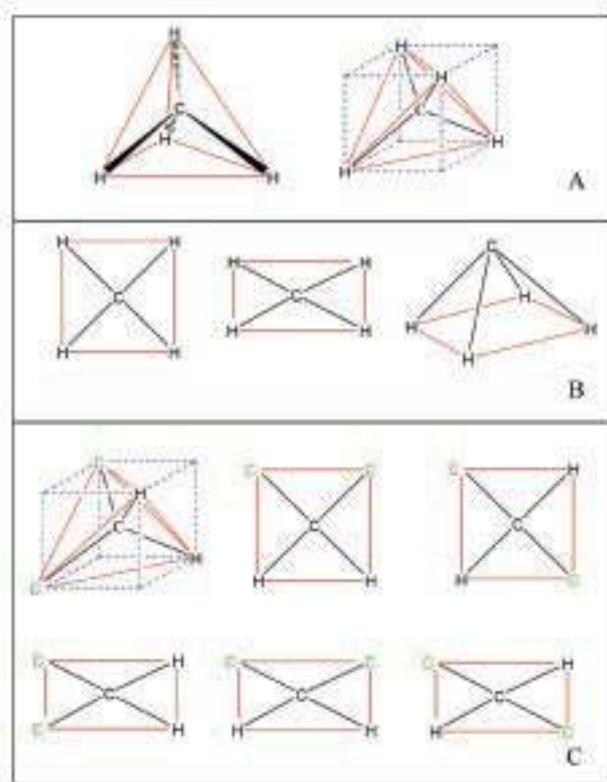
«...Risulta sempre più evidente che le attuali formule costituzionali sono incapaci di spiegare certi casi di isomerismo; la ragione di questo è forse il fatto che abbiamo bisogno di una definizione più precisa delle effettive posizioni degli atomi»<sup>2</sup>

La Figura 2 illustra come solo il caso della geometria tetraedrica sia compatibile con l'esistenza di due enantiomeri del generico composto  $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  con simmetria  $C_s$ .<sup>\*</sup> Precedentemente alla pubblicazione dei lavori di van't Hoff e Le Bel troviamo in letteratura una comunicazione del 1869 di Emanuele Paternò, che lavorava con Cannizzaro sul problema dell'equivalenza dei legami dell'atomo di carbonio tetravalente.<sup>5</sup> In questa comunicazione Paternò, assumendo equivalenti i legami C-R e la geometria tetraedrica, ipotizzò, senza un effettivo riscontro sperimentale, l'esistenza di quelli che oggi sappiamo essere isomeri conformazionali del  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ .

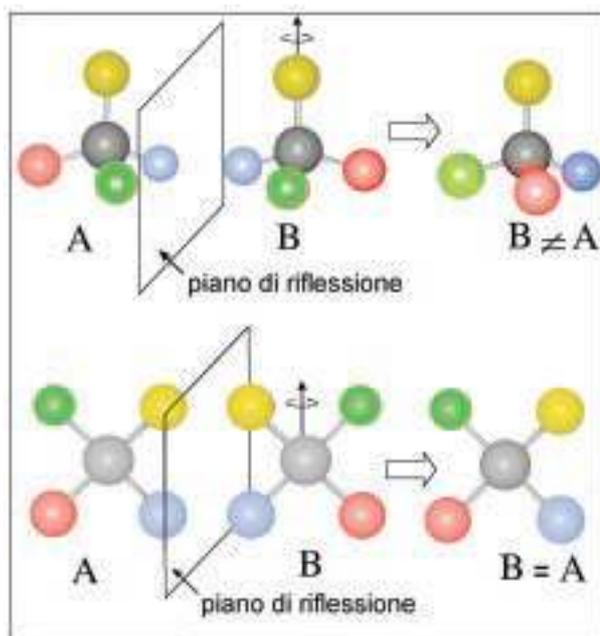
\*Questo schema è valido ammettendo che la reattività dei legami sia la stessa, che non avvengano cambiamenti di struttura nel passare da  $\text{CH}_4$  a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e che non vi siano limiti nella separazione fisica degli isomeri.

\*\*Affinché una molecola sia chirale (o dissimmetrica) non deve avere assi di rotazione impropri ( $S_n$ ) come elementi di simmetria. ( $S_n = C_{2n/n} \times \sigma_h$ ; dove  $C_{2n/n}$  corrisponde alla rotazione intorno a un asse di  $2\pi/n$  e  $\sigma_h$  è il piano di simmetria perpendicolare a questo asse. Se  $n=1$  allora  $C_{2n/n} = \text{identità}$ , quindi  $S_1 = \sigma$ ).

«Il discorso iniziato a Palermo nel 1869 non ebbe seguito: superato rapidamente dalla teoria di van't Hoff per quanto riguarda l'atomo tetraedrico, era invece troppo sottile e troppo anticipato nel tempo per poter essere accettato a proposito dell'isomeria conformazionale. E quando questa venne scoperta e sperimentalmente verificata, lo fu su basi totalmente diverse ed indipendenti»<sup>6</sup>



**Figura 1.** A) Due rappresentazioni della geometria tetraedrica di  $\text{CH}_4$ . B) Ipotetica geometria planare (quadrata e rettangolare) e piramidale di  $\text{CH}_4$ . C) Possibili isomeri geometrici di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nelle ipotesi di geometrie planari o tetraedrica; il caso piramidale è analogo a quello planare.



**Figura 2.** Esistenza e assenza di enantiomeri di un composto  $\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$  nelle ipotesi di geometrie rispettivamente tetraedrica o planare.

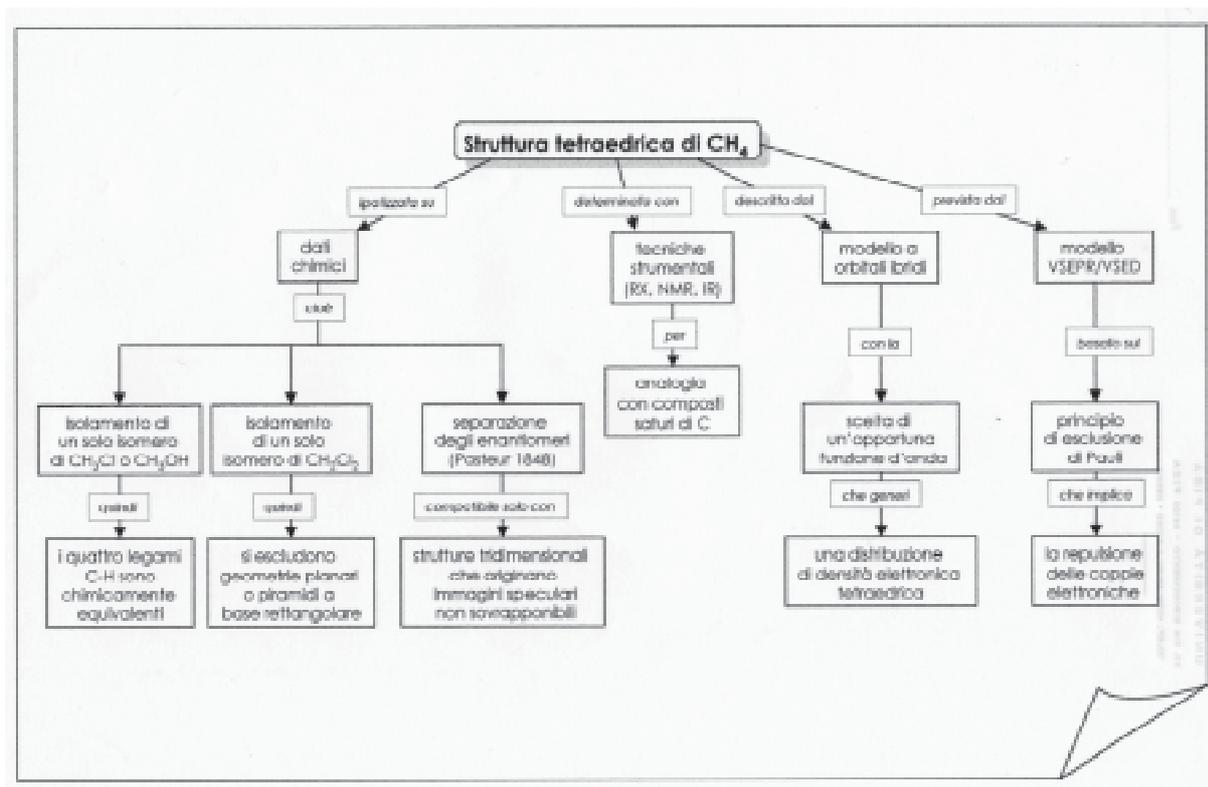


Figura 3. Mappa concettuale relativa alla determinazione della struttura molecolare del metano.

### La geometria del metano secondo il modello a domini elettronici-VSEPR

**Il metodo VSEPR.** Il metodo VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) fu elaborato da Gillespie e Nyholm nel 1957 con lo scopo di disporre di un modello per la *previsione* delle geometrie molecolari. I due scienziati partirono da due idee precedenti (1940, 1954) rispettivamente di Sidgwick-Powell e Mellish-Linnett.<sup>7</sup>

**Osservazioni di Sidgwick e Powell.** La geometria della molecola tiene conto dell'arrangiamento di tutte le coppie elettroniche (leganti e non leganti) nel guscio di valenza dell'atomo centrale. Inoltre, un dato numero di coppie elettroniche avrà sempre lo stesso arrangiamento.

**Osservazioni di Mellish e Linnett.** Una coppia elettronica solitaria (lone pair) risente dell'influenza di un solo nucleo, mentre la coppia di elettroni di legame risente di due nuclei; di conseguenza la coppia elettronica solitaria occupa una superficie maggiore della coppia di legame.

Gillespie e Nyholm combinarono queste osservazioni sottolineando che l'arrangiamento delle coppie elettroniche nel guscio di valenza dell'atomo centrale di una molecola può essere attribuito alle mutue interazioni tra le coppie stesse. Tali interazioni sono la conseguenza sia di forze elettrostatiche, sia del principio di Pauli nella sua forma generale che afferma: "La funzione d'onda di un sistema deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio di due elettroni" (o, per essere ancor più generali, rispetto allo scambio di due particelle identiche di spin semi-intero).<sup>#</sup>

Il metodo VSEPR che ne derivò è sintetizzato nelle seguenti regole.<sup>8,9</sup>

1. Le coppie di elettroni di valenza in una struttura di Lewis (sia coppie di legame, sia coppie solitarie) si respingono disponendosi intorno all'atomo centrale il più lontano possibile.
2. Le coppie elettroniche si respingono secondo la seguente scala: coppia solitaria/coppia solitaria > coppia solitaria/coppia di legame > coppia di legame/coppia di legame
3. La repulsione esercitata da una coppia di legame decresce con il crescere dell'elettronegatività del legante.
4. I legami multipli esercitano una repulsione maggiore dei legami singoli.

Applicando queste regole e descrivendo le repulsioni con la funzione potenziale di Lennard-Jones  $1/r^n$ , dove  $r$  è la distanza tra le coppie, furono previste molte geometrie molecolari concordanti con i dati sperimentali.

**Evoluzione del metodo VSEPR.** Il metodo VSEPR non rimase di dominio degli specialisti ma, per l'ampio campo di applicazione e per la sua semplicità, fu proposto e applicato nei corsi di base.<sup>10</sup> Tuttavia, riproponendo il metodo VSEPR a livello empirico non si danno spiegazioni sulla natura delle forze repulsive tra le coppie elettroniche né del perché gli elettroni di una coppia non si respingono avendo la stessa carica. Il rischio è che le forze repulsive tra le coppie elettroniche vengano descritte come forze elettrostatiche, ma ciò non è corretto poiché esse derivano principalmente dal principio di Pauli. Infatti, se operassero solo le forze elettrostatiche non si spiegherebbe la formazione di una coppia di legame. Applicando il princi-

140 <sup>#</sup>Il principio di esclusione (*un orbitale non può essere associato a più di due elettroni e, se due elettroni "occupano" lo stesso orbitale, allora devono avere spin opposti*) è un corollario del principio di Pauli.

pio di Pauli invece risulta che gli elettroni con lo stesso spin si dispongono il più distante possibile, mentre, ignorando le repulsioni elettrostatiche, elettroni di spin opposto possono anche trovarsi nella stessa posizione spaziale.<sup>9</sup> Sebbene il metodo VSEPR sia suffragato da risultati e principi quanto-meccanici nonché dall'accordo tra previsioni e osservazioni sperimentali e sia quindi tuttora valido, per evitare l'impressione che esso si basi su una teoria elettrostatica classica, negli anni '90 è stato rivisto dallo stesso Gillespie, che ha presentato il **modello a domini elettronici del guscio di valenza** (Valence Shell Electron Domains, **VSED**) fondato esclusivamente sul principio di Pauli.

**Il modello a domini elettronici (VSED).** In questo paragrafo verrà illustrato il modello VSED in modo schematico, affinché sia facilmente fruibile, limitandoci alle regole basilari (per situazioni particolari come la differenza di elettronegatività, metalli di transizione, elettroni spaiati si rimanda alla bibliografia recente di Gillespie); verranno previste alcune geometrie, in particolare quella del metano; infine, illustrato come il modello poggi solide basi sul principio di Pauli.

#### Proprietà dei domini elettronici

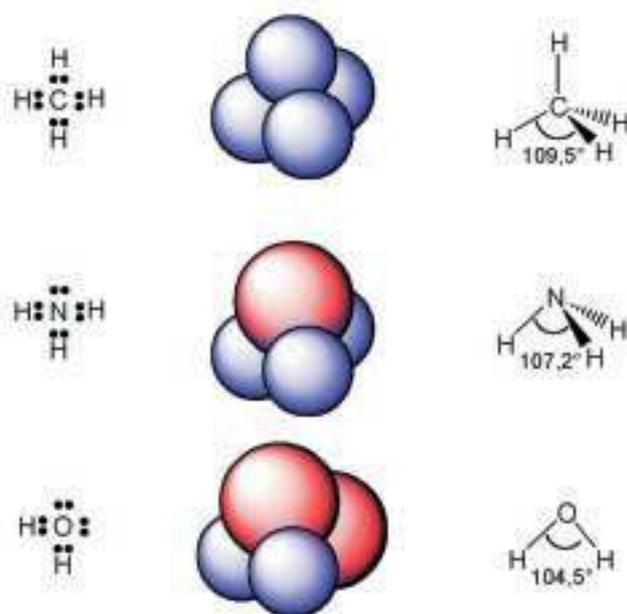
- ~ Un **dominio di coppia elettronica** è quella *regione dello spazio nel guscio di valenza in cui è più probabile trovare una coppia di elettroni*.
- ~ Un dominio ha, in prima approssimazione, una **forma sferica** sia che corrisponda a una coppia di elettroni di legame che a una coppia solitaria.
- ~ Domini diversi *non* si possono sovrapporre.
- ~ I domini si dispongono intorno all'atomo centrale di una molecola in modo da risultare il più **distanti** possibile.
- ~ I domini *non* hanno uguali dimensioni; possiamo considerare la seguente scala (vedi avanti per la giustificazione): dominio triplo legame > dominio doppio legame > dominio coppia solitaria > dominio singolo legame

#### Domini di legami singoli e coppie solitarie

Consideriamo il caso del metano che ha quattro coppie di elettroni di valenza che formano quattro legami singoli. I domini che rappresentano i quattro legami sono equivalenti e, rispettando le proprietà su enunciate, si arrangiano in una geometria tetraedrica (Figura 4).

Nel caso di molecole come  $H_2O$  o  $NH_3$  in cui le quattro coppie elettroniche sono sia di legame che di non legame, *non* possiamo considerare i quattro domini elettronici equivalenti tra loro. Infatti una coppia di elettroni solitaria è sottoposta all'azione attrattiva di un solo nucleo positivo, pertanto il suo dominio tende a espandersi di più ed avrà una dimensione maggiore del dominio della coppia di legame singolo, attratta da due nuclei positivi.

Essendo il dominio della coppia solitaria più grande del dominio di legame, segue che l'angolo di legame in  $NH_3$  è minore di  $109,5^\circ$ , angolo tipico della geometria tetraedrica. Nel caso di  $H_2O$  l'angolo di legame  $H\hat{O}H$ , sarà ancora più piccolo poiché i domini più grandi di coppia solitaria sono due (Figura 4).



**Figura 4.** Struttura di Lewis, disposizione dei domini elettronici di legame singolo il più lontano possibile, geometria corrispondente di metano, ammoniaca e acqua. Le sfere di dimensioni maggiori corrispondono a domini di coppia solitaria.

#### Domini di legami multipli

Consideriamo il caso della molecola di etene,  $C_2H_4$ . Sullo schema seguito per  $CH_4$ ,  $NH_3$  e  $H_2O$  possiamo associare ad ogni coppia di elettroni un dominio di singolo legame. Tuttavia è ragionevole assumere che i due domini in corrispondenza del doppio legame si fondano in un unico dominio più grande. In questo caso la geometria prevista affinché i tre domini del gruppo  $H_2C=$  siano disposti il più lontano possibile è una geometria planare. Inoltre essendo il dominio di doppio legame più grande, l'angolo  $HC$  sarà maggiore dell'angolo  $HCH$ .

Analogamente, il dominio di un triplo legame ha dimensioni ancora maggiori e la molecola dell'etino  $C_2H_2$  assumerà una geometria lineare (Figura 5). Con ragionamenti analoghi si prevedono le geometrie di molte molecole, con legame singolo, doppio, triplo e presenza di coppie solitarie. Inoltre, nella sua forma completa il modello VSED permette di prevedere anche geometrie di molecole in cui ci sia una consistente differenza di elettronegatività tra gli atomi o siano presenti metalli di transizione.

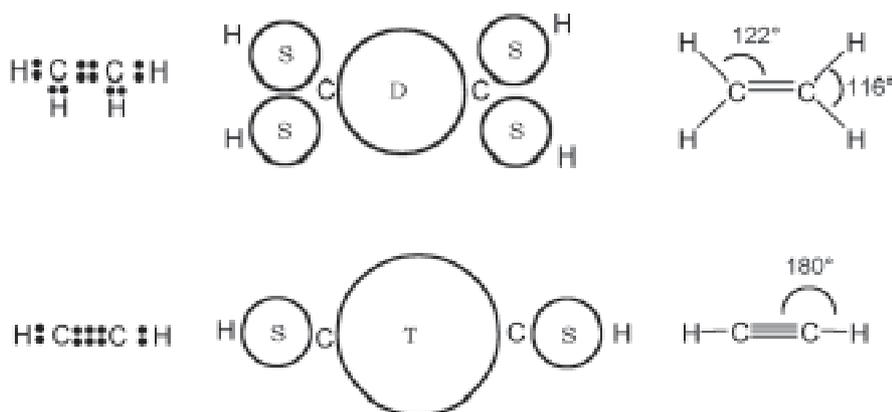


Figura 5. Struttura di Lewis, disposizione dei domini elettronici di legame singolo (S), doppio (D) e triplo (T) il più lontano possibile, geometria corrispondente di etene e etino.

### Le basi del modello VSED

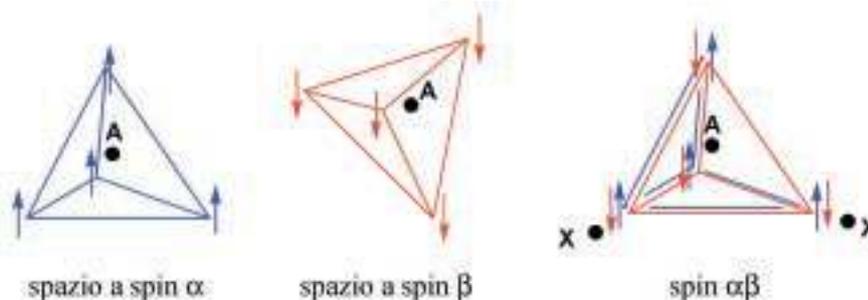
La validità del modello VSED è data innanzi tutto dall'accordo tra previsioni e dati sperimentali sulle geometrie molecolari e gli angoli di legame. In secondo luogo, calcoli di densità elettronica hanno mostrato che per un grande numero di molecole covalenti la concentrazione di carica ha la stessa localizzazione e le stesse dimensioni relative dei domini del modello VSED.<sup>11</sup>

Il punto fondamentale da ricordare è comunque il fatto che il modello VSED ha le sue basi teoriche sul principio di Pauli; vediamo come Gillespie ha illustrato questo fatto.<sup>9</sup>

Supponiamo per convenienza che gli elettroni con spin opposto ( $\alpha, \beta$ ) si trovino in due spazi tridimensionali indipendenti ma sovrapponibili e supponiamo anche di tralasciare le mutue repulsioni elettrostatiche tra elettroni. In questa situazione, gli elettroni  $\alpha$  non "vedono" i  $\beta$  nell'altro spazio e viceversa, così essi non si influenzano a vicenda. Invece, per gli elettroni con lo stesso spin ( $\alpha, \alpha; \beta, \beta$ ) si suppone che condividano lo stesso spazio, quindi per "evitarsi" si dispongono il più lontano possibile.

Consideriamo ora un otteetto intorno ad un atomo centrale in una molecola di tipo  $AX_n$ : quattro elettroni hanno spin  $\alpha$ , quattro spin  $\beta$ . Gli elettroni con spin  $\alpha$  tenderanno ad allontanarsi tra loro, al limite all'infinito ma ciò non è possibile perché risentono dell'attrazione del nucleo A. Perciò la disposizione più probabile è quella tetraedrica. Analogamente si ragiona per gli elettroni con spin  $\beta$  costruendo così due spazi indipendenti e separati. Tuttavia, in presenza dei nuclei dei leganti X, i due spazi sono portati a sovrapporsi formando così coppie elettroniche di legame o solitarie (Figura 6). A questo proposito, Gillespie sottolinea che è difficile dare ulteriori spiegazioni del principio di Pauli, poiché «esso è una proprietà fondamentale di un elettrone, come la massa e la carica» e dovrebbe essere accettato senza ulteriori spiegazioni. In ogni caso il modello presentato in Figura 6 rende chiare le basi teoriche del metodo VSED.

Figura 6. Distribuzione più probabile di un otteetto elettronico in una molecola di tipo  $AX_2$  secondo il principio di Pauli.



### Considerazioni didattiche

Prima di entrare nel dettaglio dell'analisi dei modelli principalmente adottati nei corsi di chimica è opportuno fare una premessa. In qualsiasi disciplina scientifica, l'uso dei modelli è senza dubbio ampio e indispensabile per descrivere e prevedere i fenomeni studiati. Un modello si fonda «su un quadro teorico senza il quale esso non avrebbe senso. In confronto a una teoria, un modello opera soltanto su una parte più limitata, più localizzata, della realtà empirica».<sup>10</sup> Inoltre, a mio parere, la caratteristica principale di un modello è il suo essere uno *strumento funzionale* alla descrizione e previsione di situazioni e fenomeni.

Lo scopo di questo paragrafo è quindi quello di individuare, tra i modelli disponibili, quello più funzionale all'introduzione didattica del concetto di geometria molecolare (strettamente connesso a quello di legame chimico).

**Modello del legame di valenza e degli orbitali ibridi.** Il modello del legame di valenza (VB dall'inglese **Valence**

**Bond**) ha avuto e ha ancora un'importante significato nella descrizione di legami chimici in termini di orbitali molecolari. Infatti, se da una parte la meccanica quantistica permetterebbe la descrizione completa dei fenomeni fisico-chimici, dall'altra ha dei limiti operativi come l'elevato numero di variabili, la complessità delle equazioni matematiche, il tempo necessario a risolverle. Il modello VB ha reso fruibile e manipolabile, a patto di alcune approssimazioni, diversi risultati quanto meccanici e la sua validità-utilità non è messa in discussione.

Se da una parte il modello VB in campo fisico-chimico ha una sua funzionalità, dall'altra in campo didattico vengono fatte le seguenti critiche.

~ Il modello VB fa riferimento agli orbitali, che sono funzioni d'onda, quindi proporre questo modello per lo studio della chimica di base significa «presentare un concetto tipicamente quantistico, e come tale controintuitivo, a studenti privi di qualsiasi conoscenza

- dei principi fondamentali della meccanica quantistica».<sup>16</sup>
- ~ A livello empirico, per le difficoltà appena illustrate, il modello VB è presentato in termini di nuvole elettroniche, corrispondenti alla probabilità o densità di distribuzione elettronica. Il concetto di nuvola di carica elettronica ha un rigore quantistico\* e per il suo significato fisico è ben accettato dagli studenti. Tuttavia l'errore comune è quello di far coincidere la distribuzione elettronica con l'orbitale. La stessa terminologia usata per gli orbitali, anche in campo specialistico, accresce la confusione tra questi due concetti, ad esempio: "un elettrone *occupa* l'orbitale s, l'altro il p"; "un orbitale *può contenere* al massimo due elettroni"; "*riempimento* degli orbitali", "*sovrapposizione* degli orbitali"; "*mescolamento* degli orbitali". Tutto ciò induce gli studenti alle prime armi o quasi con concetti come la struttura dell'atomo, il legame chimico, la geometria molecolare, ad attribuire un significato fisico e concreto agli orbitali, accettati «come se avessero l'esatta forma con cui sono rappresentati»<sup>2</sup> mediante la nuvola elettronica.
  - ~ Nella descrizione delle geometrie molecolari tramite la VB è indispensabile parlare di orbitali ibridi, poiché anche per semplici molecole come CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O il modello è insufficiente. Gillespie critica la valenza didattica degli orbitali ibridi poiché a questo livello il docente non può giustificare la loro origine, quindi gli studenti accetteranno l'ibridazione come un misterioso *fenomeno* derivante da un riarrangiamento della distribuzione di densità elettronica, mentre è una pura *operazione matematica*.
  - ~ Il modello degli orbitali ibridi ha la funzione di descrivere la geometria molecolare nei termini della teoria VB, ma non prevede né spiega le geometrie molecolari, impressione che invece viene data spesso agli studenti.

**Modello VSEPR.** Per quanto riguarda l'uso didattico del modello VSEPR è significativo quanto sostenuto molto recentemente da Gillespie stesso sul Journal of Chemical Education.<sup>9</sup>

- ~ «Al livello di base il modello VSEPR è insegnato principalmente come modello empirico e la sua utilità nelle forme più sofisticate, in particolare ad alti livelli, non è così ampiamente conosciuta».
- ~ «Non sempre sono state capite le basi fisiche del modello, pertanto spesso è insegnato in modo non corretto».
- ~ «Non sempre viene apprezzato che il modello VSEPR è completamente indipendente dalla teoria del legame di valenza e di conseguenza i due metodi sono spesso confusi».
- ~ Inoltre, non potendo fornire spiegazioni circa la natura delle forze repulsive tra le coppie elettroniche (principio di Pauli), si corre il rischio di lasciar intendere che siano di tipo elettrostatico, cioè l'unico tipo di repulsione fisicamente nota agli studenti.

**Modello VSED.** Se ben presentato il modello VSEPR è un buon strumento didattico per l'introduzione del concetto

\* Se  $\psi(r,s)$  è la funzione d'onda di un elettrone (indipendente dal tempo), dove  $r$  = vettore posizione e  $s$  = stato di spin dell'elettrone, allora la distribuzione di densità elettronica nello spazio è legata alla probabilità  $p(r)$  di trovare l'elettrone in un volume infinitesimo  $d\tau$ , con  $p(r) = |\psi(r,s)|^2 d\tau$ .

di geometria molecolare, tuttavia si ritiene che la sua versione a domini elettronici (VSED) elimini i rischi su presentati offrendo vari vantaggi.<sup>12</sup> L'elenco seguente è relativo più che altro all'insegnamento pre-universitario.

- ~ Il modello VSED dà una descrizione del legame che discende direttamente dal modello di Lewis (legame localizzato a due elettroni).
- ~ Il modello VSED conduce facilmente e direttamente a una descrizione approssimata della distribuzione di densità elettronica in una molecola in termini di legami localizzati e coppie solitarie, che è essenzialmente lo stesso punto di arrivo della VB ma senza invocare il concetto di orbitale.
- ~ Si basa sulla tendenza di ogni elettrone in un guscio di valenza a occupare più spazio possibile. La repulsione tra coppie elettroniche è quindi di tipo sterico piuttosto che elettrostatico.
- ~ Il modello VSED permette di spiegare e prevedere la geometria di molecole con legami covalenti, non limitandosi a una pura descrizione di dati sperimentali.
- ~ Si presta a modellizzazioni semplici con sfere di polistirolo,<sup>13</sup> palloni gonfiabili<sup>14</sup> o uova di plastica<sup>15</sup> per il laboratorio didattico.

### Proposta di un percorso didattico

**Considerazioni generali.** Per la trattazione della geometria molecolare nella scuola secondaria si dovrà tener presente che gli studenti devono aver raggiunto gli obiettivi di conoscenza e abilità sul legame chimico, in particolare modo saper scrivere le formule costituzionali di semplici molecole tramite i simboli di Lewis.

Dopo che gli studenti avranno preso confidenza con il concetto di geometria molecolare, in relazione al tipo di curriculum progettato, si potranno affrontare più agilmente vari temi, ad esempio: la relazione tra struttura molecolare e proprietà delle sostanze (dalla polarizzazione del legame alla polarità delle molecole e alla miscibilità delle sostanze); dalla geometria molecolare alla struttura molecolare (isomeri costituzionali e stereoisomeri, loro proprietà e reattività a confronto); la chiralità e la sua importanza biochimica.

**Introduzione della geometria molecolare.** Il problema della conoscenza della geometria molecolare potrà essere sottoposto agli studenti con l'analisi delle rappresentazioni di Lewis, evidenziando l'esigenza di avere informazioni sulla struttura tridimensionale delle molecole e in particolare sull'angolo di legame.

A questa prima *fase di contestualizzazione*, seguirà una *fase operativa* tramite la quale si proporrà la rappresentazione delle coppie elettroniche con i domini elettronici, modellizzati da uova di plastica opportunamente connesse (*cfr.* avanti). Durante questa fase gli studenti scopriranno, operando in prima persona con il modello, quali siano le geometrie assunte "spontaneamente" dai domini elettronici e ricostruiranno le regole del modello VSED per la previsione delle geometrie molecolari. Inoltre, essi prenderanno confidenza con le varie tipologie di geometrie, evidenziando il ruolo di tutti gli elettroni di valenza, di legame e solitari, nel determinarle.

A questo scopo si propone di analizzare in sequenza i seguenti casi, caratterizzati da legami singoli e eventuali coppie solitarie di elettroni: BeCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O; successivamente il caso del legame multiplo con l'esame delle geometrie di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

In itinere sarà opportuno proporre vari esercizi di applicazione del modello VSED in modo che gli studenti percepiscano la capacità predittiva del modello stesso e automatizzino il procedimento.

**Il modello tridimensionale a uova di plastica.** Lo scopo didattico della fase operativa consiste nel far scoprire agli studenti quale geometria viene assunta "spontaneamente" da un certo numero di domini elettronici intorno a un atomo centrale. Questo presupposto porta a scartare l'uso dei modelli convenzionali (plastici o virtuali) a spazio pieno o a sfera e sbarretta, poiché sono già predisposti per opportune geometrie molecolari in funzione della valenza degli atomi. Anzi, ciò che si intende evitare è proprio quello di trasmettere agli studenti l'idea che la struttura tridimensionale delle molecole sia qualcosa di imposto dall'esterno. Piuttosto ci si pone come finalità quella di far percepire il concetto di struttura tridimensionale come una proprietà molecolare di minima energia, eventualmente prevedibile con opportuni modelli o determinabile per via sperimentale.

Per queste ragioni si è resa necessaria la ricerca di un modello alternativo privo di direzionalità dei legami. In letteratura si trovano essenzialmente tre tipi di modelli tridimensionali dei domini elettronici, tutti allestiti con materiale facilmente reperibile e a basso costo: il modello a sfere di polistirolo, il modello a palloni gonfiabili e quello a uova di plastica.<sup>13, 14, 15</sup>

Il primo modello consiste nella connessione di sfere di polistirolo con elastici e richiede la preparazione delle sfere con opportune perforazioni per ancorare gli elastici, fatto che lo rende poco pratico. Il modello a palloni

gonfiabili è molto pittoresco ma anche in questo caso è richiesta una certa manipolazione da parte dell'operatore. Il modello a uova di plastica, invece, è di facile allestimento e si è presentato come il più accessibile. Esso richiede il seguente materiale:

- ~ uova di plastica cave e apribili (ad esempio i contenitori per sorprese degli "ovetti" di cioccolata) (possibilmente di due o tre colori e di due dimensioni)
- ~ filo elastico da sarta
- ~ forbici
- ~ ago da lana
- ~ candela
- ~ rondelle o anellini.

Con l'ago scaldato sulla fiamma della candela si pratica un forellino sull'estremità di una delle due metà delle uova di plastica. Successivamente si infila il filo elastico nel forellino attraverso una rondella collocata nella parte interna dell'uovo; si collegano tra loro le mezze-uova, si tende l'elastico e si chiude con un nodo. Ricomponendo le uova si ottengono i modelli molecolari tridimensionali a domini elettronici. (Figure 7-13).

Usando più colori si può mettere in evidenza la natura dell'atomo, ad esempio per il dominio di un legame C-H, metà uovo avrà un colore corrispondente a C e l'altra metà un colore corrispondente a H. Usando uova di dimensioni diverse si potrà esplicitare la scala di repulsione sterica dei domini elettronici (*cfr.* sopra).

Al termine del percorso gli studenti dovrebbero essere in grado di applicare la seguente procedura:

- \* Scrivere la formula del composto con i simboli di Lewis esplicitando tutte le coppie elettroniche di valenza.
  - \* Individuare il numero di legami e di coppie elettroniche solitarie intorno a un atomo.
  - \* Disporre i domini il più lontano possibile tra loro considerando le dimensioni dei domini elettronici di legame e di coppia solitaria.



Figura 7. Modello tridimensionale dei domini elettronici a uova di plastica: meccanismo di aggancio con anello di tenuta.



Figura 8. Modello del  $\text{BeCl}_2$ .



Figura 9. Modello di  $\text{AlCl}_3$ .



Figura 10. Modello di  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



Figura 11. Modello di  $\text{H}_2\text{O}$ .

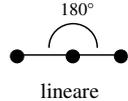
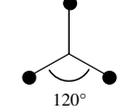
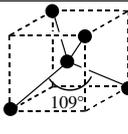
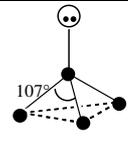
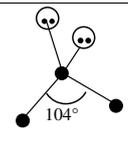


Figura 12. Modello di  $\text{NH}_3$ .



Figura 13. Modello di  $\text{CH}_4$ .

Tabella 1. Schema riassuntivo delle geometrie esaminate e relativi esempi.

numero di legami	numero di coppie solitarie	numero di domini elettronici	formula generale	geometria molecolare e angoli di legame	esempi
2	0	2	AX <sub>2</sub> AXY	 lineare	BeCl <sub>2</sub> ; HgCl <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; HCN CO <sub>2</sub> ; SO <sub>2</sub>
3	0	3	AX <sub>3</sub>	 trigonale	AlCl <sub>3</sub> ; BCl <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> CO; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
4	0	4	AX <sub>4</sub>	 tetraedrica	CH <sub>4</sub> ; CF <sub>4</sub> ; ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
3	1	4	AX <sub>3</sub> E	 piramide trigonale	NH <sub>3</sub> ; PH <sub>3</sub>
2	2	4	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	 angolare planare	H <sub>2</sub> O; H <sub>2</sub> S; SF <sub>2</sub>

### Conclusioni

Passando in rassegna il dibattito nazionale e internazionale sulla valenza didattica del modello atomico a orbitali si evince la difficoltà di descrivere l'orbitale stesso, essendo una funzione matematica complessa. Di conseguenza, a livello operativo si ha la naturale tendenza a ricorrere alla distribuzione di densità elettronica, concetto rappresentabile graficamente con le classiche "nuvole sfumate".

In questo modo, a studenti praticamente digiuni dei principi base della quantistica, si propone l'orbitale non come funzione d'onda, ciò che è realmente, ma come densità di probabilità, cioè il modulo quadro della funzione d'onda. È bene tener presente che così facendo si corre il rischio di creare confusione tra i due concetti. Inoltre, per quanto riguarda la geometria delle molecole, il modello a orbitali ibridi ha una valenza descrittiva piuttosto che predittiva; ciò può indurre negli studenti l'idea di "un'imposizione esterna" della geometria.

In altre parole, dovendo trattare per la prima volta (almeno in modo strutturato) la geometria molecolare è opportuno scegliere la realtà empirica iniziale più idonea ad astrarre il concetto mentale, in modo tale da evitare modelli concettuali critici e persistenti che potrebbero produrre misconcetti o causare difficoltà nell'apprendimento di certe aree della chimica.

In quest'ottica, a mio parere, il modello VSED si presenta attualmente come il più funzionale all'introduzione della geometria molecolare nei corsi di base, essendo proponibile in maniera semplificata senza perdere coerenza e correttezza. Infine, il modello VSED si presta a modellizzazioni tridimensionali realizzabili con materiali

semplici, ad esempio il modello a uova di plastica, tramite le quali gli studenti possono operare per scoprire le geometrie molecolari di minima energia.

**Ringraziamenti.** Ringrazio sinceramente la prof.ssa C. Duranti e il prof. P. Riani per avermi stimolato ad approfondire questo tema e a scrivere le mie riflessioni.

### Bibliografia

- (a) P. Mirone, *CnS*, 2003, **XXIV**, 103-1107. (b) R. J. Gillespie, *J. Chem Educ.*, 1997, **XIX**, 2-5.
- (c) P. Mirone, "Mezzo secolo di orbitali nell'insegnamento della chimica" - *X convegno nazionale di Storia e Fondamenti della chimica*, 2003, **XXIV**, 103-1107.
- J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exact. Natur.*, 1874, **9**, 445-454.
- J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, 1874, **22**, 337-347.
- E. L. Eliel, S. H. Wilen, M. P. Doyle, *Basic organic stereochemistry*, J. Wiley-Interscience, New York 2001, p.1-4.
- E. Paternò, *Giornale di scienze Naturali e Economiche di Palermo*, 1869, **5**, 115-122.
- G. Natta *et al.* *Stereochimica: molecole in 3D*, EST-Mondadori, Milano 1968, p.17-22 e p.231-233.
- R. J. Gillespie, *J. Chem Educ.*, 1963, **40**, 295-301
- Dickerson, R. E.; Gray, H. B.; Haight, G. P., *Principi di chimica*, Editoriale Grasso, Bologna 1984, p.328-355.
- R. J. Gillespie, *J. Chem Educ.*, 2004, **81**, 298-304.
- M. Chastrette, M. B. Larrouy, K. Bouraoul, *CnS*, 1999, **XXI**, 8-12.
- R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 495-514.
- R. J. Gillespie, J. N. Spencer, R. S. Moog, *J. Chem Educ.*, 1996, **81**, 622-627.
- R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.*, 1992, 59-69.
- R. J. Gillespie, *J. Chem Educ.*, 1992, **69**, 116-121.
- J. P. Birk, *J. Chem Educ.*, 1996, **81**, 636-637.