



Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
*Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica,
Matematica e Scienze Naturali*
141° (2023), Vol. IV, fasc. 1, pp. 257-261
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-55-3

La struttura atomica e il legame chimico secondo Lewis: una riflessione didattica

ELEONORA AQUILINI* – ANTONIO TESTONI**

* DD-SCI • E.mail: ele.aquilini6@gmail.com

** DD-SCI • E.mail: antonio.testoni55@gmail.com

Abstract – This article discusses the atomic structure and the chemical bond model developed by Lewis in his papers of 1902, 1916, and 1923. Lewis's atomic structure and chemical bonding are ingenious constructions that rest almost entirely on chemical knowledge: the static nature of the atom, the absence of derivation from first principles, and the disconnection from the emerging physical theories (Bohr-Sommerfeld) are characteristic aspects of this model.

Keywords: Atomic structure, chemical bond, model.

Riassunto – In questo articolo si tratta della struttura atomica e del legame chimico di Lewis che hanno origine dai lavori del 1902, 1916 e 1923. Struttura atomica e legame Lewis sono costruzioni geniali che poggiano quasi interamente su conoscenze chimiche: la natura statica dell'atomo, l'assenza di derivazione da principi primi, lo scollamento con le teorie fisiche emergenti (Bohr-Sommerfeld) sono aspetti caratterizzanti di questo modello.

Parole chiave: Struttura atomica, legame, modello.

Nei primi anni del '900 le conoscenze di fisica sia teoriche che sperimentali non erano tali per poter risalire alla configurazione elettronica degli atomi, per cui furono cruciali argomentazioni chimiche e il sistema periodico degli elementi ha avuto un'importanza fondamentale nell'influenzare la teoria atomica. La struttura atomica e il legame chimico sono quindi due aspetti inscindibili del modello di Lewis che poggia, per buona parte, su conoscenze chimiche.

In questo scenario, la *scoperta dell'elettrone* [1] e i *primi modelli atomici* (Thomson 1904 [2] e Rutherford 1911 [3]) meritano un'attenzione particolare, perché ci portano direttamente alla formulazione della teoria elettronica della valenza e al modello di Lewis. La scoperta dell'elettrone da parte di Thomson non solo rappresenta lo spartiacque fra l'atomismo ottocentesco (atomo indivisibile) e quello moderno (atomo a pezzi), ma porta con sé anche l'idea che *l'origine della valenza e del legame va ricercata nella disposizione degli elettroni nell'atomo*: si ipotizzò che gli elettroni fossero disposti a gusci/strati all'interno degli atomi e che questa stratificazione rispecchiasse la distribuzione periodica degli elementi.

Questa è stata l'ipotesi geniale che ha permesso la determinazione del numero di elettroni nei vari strati/gusci prima dell'avvento della meccanica quantistica. Emblematico è quanto afferma Bohr in questo articolo del 1921, quasi a sancire il valore di quell'intuizione. Intuizione che, fra l'altro, gettò una luce straordinariamente nuova sulla tavola periodica, a dimostrarne una capacità predittiva, fino a quel momento, del tutto inimmaginabile:

«Come ho sottolineato, considerando la formazione dell'idrogeno ... i risultati ottenuti per questa via per un atomo con un solo elettrone non consentono di risolvere problemi come quello della distribuzione in gruppi degli elettroni in un atomo complesso... La caratteristica variazione delle proprietà degli elementi col numero atomico, come risulta dal sistema periodico, fornisce un'utile guida per la soluzione del problema ... Per interpretare il sistema periodico è necessario supporre che gli elettroni siano suddivisi nell'atomo in gruppi distinti, in modo che la suddivisione in gruppi degli elementi corrisponda alla graduale formazione dei gruppi elettronici al crescere del numero atomico. Questo raggrupparsi degli elettroni nell'atomo è stato un elemento predominante di tutte le teorie atomiche dopo il famoso tentativo di Thomson di interpretare il sistema periodico sulla base dello studio della stabilità delle varie configurazioni elettroniche» [4].

Come sostiene Bohr, questa è stata l'idea che ha sorretto i primi modelli atomici, in particolare quello di Thomson. Thomson in un modo insolito per un fisico, comprese subito le implicazioni chimiche del suo modello di atomo, esaltando, fra l'altro, il numero otto come una sorta di divinità numerica della valenza chimica. Nei saggi *The corpuscular theory of matter* [5] del 1907 e *The forces between Atoms and Chemical Affinity* [6] del 1914, elaborò alcuni concetti che sono alla base del modello di Lewis:

1. l'atomo ha una struttura elettronica a gusci/strati;
2. la valenza chimica è in gran parte una funzione del guscio elettronico più esterno;
3. la periodicità chimica implica una ripetizione periodica della struttura dello strato elettronico più esterno;
4. il numero di corpuscoli di carica negativa dell'atomo disposti nei vari strati, può essere compreso tra 0 e 8, ma quando il numero raggiunge le 8 unità l'anello è così stabile che i corpuscoli non sono più mobili e l'atomo è, per così dire, saturo;
5. la stabilità dei gas rari è collegata con il completamento del guscio e la valenza degli altri atomi può essere correlata col tentativo di ottenere simili strutture a guscio chiuso tramite trasferimento di elettroni.

6. è possibile che il numero di corpuscoli negativi che formano un guscio dipenda, in una certa misura, dal numero dei gusci interni, cioè dai pesi atomici degli elementi, e quello per elementi con pesi atomici maggiori di quaranta (Argon) questo numero potrebbe non essere otto. Se questo dovesse rivelarsi il caso, la somma delle valenze positive e negative per tali elementi non sarebbe uguale a otto.

Lewis e il Memorandum del 1902: i primi passi verso la teoria del legame chimico

Nel 1916 venne pubblicato il celeberrimo articolo *The atom and the molecule* nel quale Lewis espone il suo modello di atomo e di legame, ma va ricordato che già «nell'anno 1902 ... iniziando l'interesse per la nuova teoria dell'elettrone e combinando questa idea con quella della classificazione periodica degli elementi, io mi sono fatto un'idea della struttura interna dell'atomo che, sebbene contenga alcune imprecisioni, fin da allora ho considerato che rappresentasse essenzialmente la disposizione degli elettroni nell'atomo. Nella fig. 1 è riprodotta una parte del mio memorandum del 28 marzo 1902, che illustra la teoria:

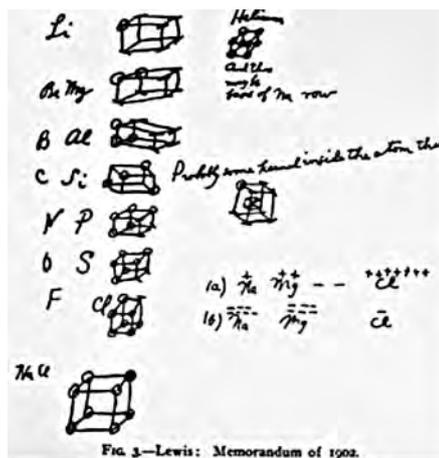


Fig. 1.

Le principali caratteristiche di questa teoria circa la struttura atomica sono quelle che seguono:

1. Gli elettroni in un atomo sono disposti in cubi concentrici
2. Un atomo neutro di ogni elemento contiene un elettrone in più di un atomo neutro di un elemento che lo precede (nella tavola periodica degli elementi)
3. Il cubo con 8 elettroni è raggiunto negli atomi dei gas rari, e questo cubo diventa, in un certo senso, il nocciolo su cui viene costruito il cubo più grande di elettroni del periodo successivo

4. *Gli elettroni di un cubo incompleto esterno possono essere dati a un altro atomo, come in Mg^{+2} , o abbastanza elettroni possono essere presi da altri atomi per completare il cubo, come in Cl^{-1} , tenendo quindi conto della «valenza positiva e negativa»*

... mentre questa teoria della struttura sembra offrire una semplice e soddisfacente spiegazione del processo che avviene quando il sodio si combina con il cloro per dare cloruro di sodio, non è in grado di spiegare le combinazioni chimiche di minor polarità, come quelle che avvengono negli idrocarburi ...» [7].

L'obiettivo che Lewis si pone è chiaro, ed è puramente modellistico: «trovare, al di fuori di ogni considerazione a priori, quale struttura atomica può spiegare al meglio i fatti chimici noti» [8].

Infatti il Partington non esita a definire il modello di Lewis come «Un modello semplice di atomo» che «fu proposto nel 1916 da G.N. Lewis, professore a Berkeley in California, il quale ipotizzò che lo strato esterno di elettroni è 8 nell'atomo dei gas inerti e tende a diventare 8 negli altri atomi... formando legami di valenza» [9]. Così pure, Luigi Cerruti precisa opportunamente che «il modello di atomo cubico, è l'unico che, fra le diverse proposte dei primi decenni del novecento, fa sì che l'elettrone trovi la giusta connessione con il legame chimico. Il modello è argomentato su un terreno in cui l'epistemologia chimica diventa militante, indifferente alla nuova moda quantistica... ma volta ad esplorare tutte le possibilità aperte dall'interpretazione a livello elettronico del sistema periodico, già avanzata da Abegg nel 1904 e concepita nello stesso periodo da Lewis ... Il risultato più importante che Lewis trae dal modello è che il legame chimico è dovuto ad una coppia di elettroni» [10].

The atom and the the molecule (1916)

L'obiettivo che Lewis si pone, come già ricordato, è chiaro e puramente modellistico: *trovare al di fuori di ogni considerazione a priori, quale struttura atomica può spiegare al meglio i fatti chimici noti.*

I fatti chimici noti e ancora privi di interpretazione erano:

1. la polarità e la non polarità delle sostanze;
2. l'effetto del mezzo (del solvente) sulla polarità delle sostanze;
3. la struttura molecolare di molte sostanze.

In particolare le differenze fra sostanze polari e non polari non possono essere discusse in modo approfondito, secondo Lewis, se non prendendo in esame la teoria atomica, di cui enuncia i seguenti postulati:

1. *Ogni atomo contiene un nocciolo che rimane inalterato nelle ordinarie trasformazioni chimiche e che possiede un eccesso di cariche positive corrispondente al numero del gruppo della tavola periodica al quale appartiene.*

2. *L'atomo è formato dal nocciolo e da una parte esterna o guscio che, nell'atomo neutro, contiene un numero di elettroni pari all'eccesso di carica positiva contenuta nel nocciolo, ma il numero di elettroni nel guscio può variare da 0 a 8 nelle trasformazioni chimiche.*

3. *L'atomo tende a trattenere nel guscio un numero pari di elettroni, di preferenza 8, che sono disposti simmetricamente agli otto spigoli di un cubo.*

4. *Due gusci atomici sono mutuamente compenetrabili.*

5. *Gli elettroni possono passare con facilità da una posizione a un'altra nel guscio. Tuttavia essi sono mantenuti in posizione da vincoli più o meno forti, e sia la posizione che la forza del vincolo sono determinate dalla natura dell'atomo stesso e di quelli con cui è combinato.*

6. *Le forze elettriche agenti tra le particelle che si trovano a distanze molto piccole non obbediscono alla semplice legge del quadrato della distanza che vale per grandi distanze.*

Lewis spiega in dettaglio i vari postulati. Per quanto riguarda il primo sottolinea che la stabilità dell'atomo è tanto più grande quanto più è piccola la differenza fra la carica del nocciolo e il gruppo di 8 elettroni che è sempre il riferimento. Ad esempio (Fig. 2) nello ione fluoruro il nocciolo ha carica +7 e, rispetto a 8 elettroni, la differenza di carica è -1 e costituisce il *numero polare* (assimilabile al nostro *numero di ossidazione*). Nel caso dell'ossigeno, dove il gruppo di 8 elettroni supera di due unità quella del nocciolo +6, il numero polare è -2. Con elementi del primo e secondo gruppo, non si osservano

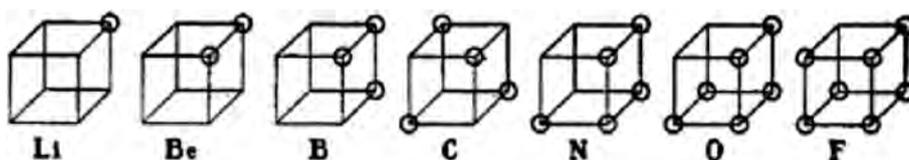


Fig. 2.

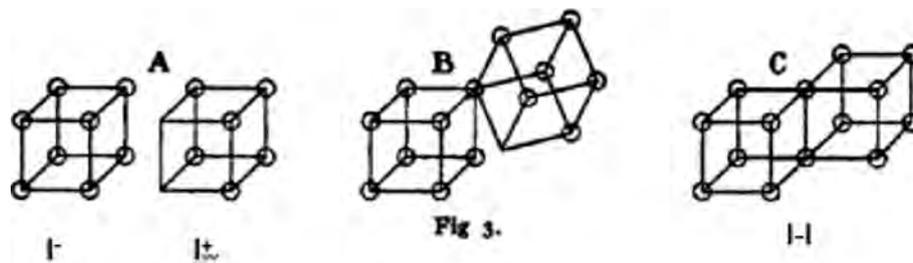


Fig. 3.

mai numeri polari -7 o -6. Quindi nei gruppi principali abbiamo noccioli con cariche positive che vanno da +1 a +7 e carica zero nel caso dei gas nobili. Il secondo postulato si riferisce alla struttura del guscio che contiene un numero di elettroni pari all'eccesso di carica positiva contenuta nel nocciolo e, secondo Lewis, va discusso insieme al quarto postulato che sostiene che due gusci sono mutualmente compenetrabili. La conseguenza di questa assunzione è che gli elettroni del guscio sono mobili e possono appartenere a due diversi atomi. Questa non solo è la base del legame che comporta la condivisione di elettroni (quello che verrà chiamato da Langmuir: legame covalente) ma anche quella del legame ionico. Poiché l'atomo, ogni singolo atomo, tende a tenere un numero pari di elettroni, e soprattutto a tenere 8 elettroni disposti simmetricamente intorno agli otto angoli del cubo, è questa tendenza a determinare il fatto che gli elettroni possano essere condivisi fra i due cubi o che vengano perduti o acquistati per raggiungere la configurazione dell'ottetto (Fig. 2).

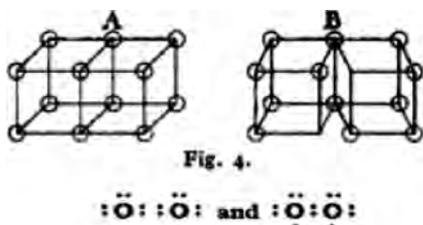


Fig. 4.

Qui entra in gioco la capacità di ossidarsi o ridursi delle singole specie che sono determinate dalla natura dei vincoli che tengono più o meno legato l'elettrone nelle posizioni del cubo, come esplicitato nel quinto postulato. Esistono poi situazioni intermedie di legame che fanno sì che esista una continuità fra i casi limite di condivisione, perdita o acquisto di elettroni, che Lewis rappresenta nelle forme ipotetiche di transizione fra una

forma tautomera e l'altra. È importante qui sottolineare il significato diverso dalla definizione attuale, che Lewis dà al termine tautomeria, per esempio nel caso dello Iodio, la forma ionizzata II^+ e la forma $I-I$, rappresentate in Fig. 3, sono formule limite.

Nell'articolo del 1916 il legame singolo e doppio vengono ben schematizzati nelle strutture molecolari con il modello cubico e con le rappresentazioni a puntini come nella Fig. 4.

I problemi nascono quando si vuole rappresentare con il modello dell'atomo cubico il triplo legame. Per rappresentare questo legame Lewis prende in esame la struttura tetraedrica dell'atomo di carbonio, nota da molto tempo, e la deriva da un avvicinamento delle quattro coppie di elettroni all'interno del cubo. In tal modo si ricostruisce il tetraedro (Fig. 5).

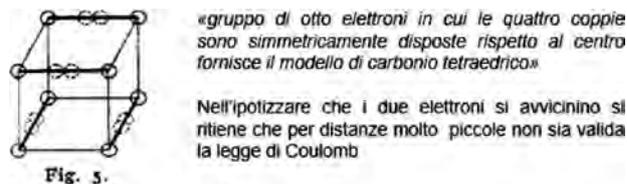


Fig. 5.

Lewis propone l'avvicinamento degli elettroni fino a costituire una coppia, invocando il sesto postulato che recita: «Le forze elettriche tra particelle molto vicine tra loro non obbediscono alla semplice legge dell'inverso del quadrato che vale a distanze maggiori».

A questo punto, avendo come riferimento il tetraedro si può rappresentare anche il triplo legame. In particolare due tetraedri uniti per uno, due o tre vertici vengono a rappresentare il singolo, doppio e triplo legame.

Questa operazione ardua che Lewis fa in base alla considerazione che «quando noi consideriamo solo i fenomeni chimici conosciuti e la loro migliore interpretazione in termini di teoria atomica noi siamo portati ad assu-

mere una struttura alquanto differente per gli otto elettroni, almeno nella maggior parte delle molecole non polari», ci dà un'idea di quanto i fatti chimici prevalgano sulle teorie fisiche preesistenti e cioè di quanto il suo modello di atomo sia essenzialmente chimico.

Tuttavia di fronte all'incapacità dell'atomo cubico di rappresentare il triplo legame e alle prove schiacciante della chimica organica riguardo al carbonio tetraedrico, l'atomo cubico venne rappresentato nel 1923 solo in un contesto storico della monografia *Valence and the structure of atoms and molecules*. In quest'ultimo lavoro, le rappresentazioni delle molecole vengono fatte utilizzando i punti (per gli elettroni a guscio esterno) o le strutture tetraedriche.

Conclusioni

La struttura atomica e il legame chimico di Lewis sono costruzioni geniali che poggiano quasi interamente su *conoscenze chimiche*: la natura statica dell'atomo, l'assenza di derivazione da principi primi, lo scollegamento con le teorie fisiche emergenti (Bohr-Sommerfeld) sono aspetti caratterizzanti di questo modello. Modello che, di fatto, rappresenta l'affermazione della *concretezza dei chimici*, rispetto all'astrattezza dei fisici teorici. Ragion per cui, l'ipotesi della struttura atomica di Lewis (*l'atomo cubico e l'atomo tetraedrico*) è parte integrante della sua idea di legame e, secondo noi, non può essere da essa disgiunta. Queste considerazioni sono importanti non solo da un punto di vista storico e culturale, ma anche e soprattutto da un punto di vista didattico perché, fra l'altro, permettono di introdurre il concetto di *stratificazione elettronica* in modo sensato, significativo e relativamente semplice, alla portata di studenti di scuola secondaria di secondo grado. Inoltre questo approccio consente anche di sfatare alcuni miti e consuetudini fortemente radicate:

«Piuttosto che spiegare la periodicità della tabella di Mendeleev, il riempimento orbitalico era regolato dalla periodicità delle proprietà chimiche. Infatti... nel lavoro di Bohr, ebbero un ruolo predominante gli argomenti chimici ... perché i principi teorici quantomeccanici riuscirono a definire soltanto in maniera grossolana le configurazioni ... Il tentativo di ridurre il sistema periodico a un prodotto della meccanica quantistica ha creato la falsa im-

pressione che esso possa essere dedotto per via teorica, senza alcun ricorso ai dati sperimentali, che, invece, si sono rivelati cruciali» [11].

Purtroppo rincrebbe constatare che, a livello didattico, le argomentazioni sopra esposte abbiano una scarsa considerazione.

Fig. 1

G.N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Dover Publication, New York, 1966 (unaltered and unabridged republication of the work originally published in 1923)

Fig. 2, 3, 4, 5

G.N. Lewis, *The atom and the molecule*, J. Am. Chem. Society, 38, 762-785, 1916.

BIBLIOGRAFIA

- [1] THOMSON Joseph J., 1897, Cathode rays, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 44 (269), 293-316.
- [2] THOMSON Joseph J., 1904, On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure, *Philosophical Magazine Series 6*, Volume 7, Number 39, 237-265.
- [3] RUTHERFORD, Ernest, 1911, The Scattering of α Particles by Matter and the Structure of the Atom, *Philosophical Magazine*, Series 6, vol. 21, 669-688.
- [4] BOHR Niels, 2018, *La struttura dell'atomo e le proprietà fisiche e chimiche degli elementi*, in N. Bohr, *Teoria dell'atomo e conoscenza umana*, Mimesis Edizioni, 239-244.
- [5] THOMSON Joseph J., 1907, *The corpuscular theory of matter*, Charles Scribner's Sons, New York.
- [6] THOMSON Joseph J., 1914, The forces between Atoms and Chemical Affinity, *Phil. Mag.*, S. 6, Vol. 27, No. 161, 781-787.
- [7] LEWIS Gilbert N., 1966, *Valence and the structure of atoms and molecules*, Dover Publication, New York, (unaltered and unabridged republication of the work originally published in 1923), 29-30.
- [8] LEWIS Gilbert N., 1916, *The atom and the molecule*, J. Am. Chem. Society, 38, 762-785.
- [9] PARTINGTON James R., 1960, *A short history of chemistry*, Harper & Brothers, New York, 360-362.
- [10] CERRUTI L., 2016, *Bella e potente*, Editori Riuniti, 60-61.
- [11] ZINGALES Roberto, 2019, La tavola periodica di Mendeleev. Il dito e la luna, in *I modelli nelle scienze*, Atti di Spais, 190.