



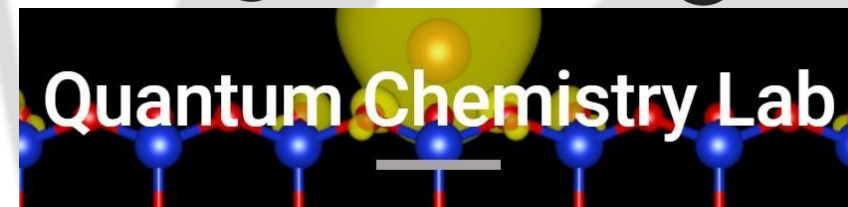
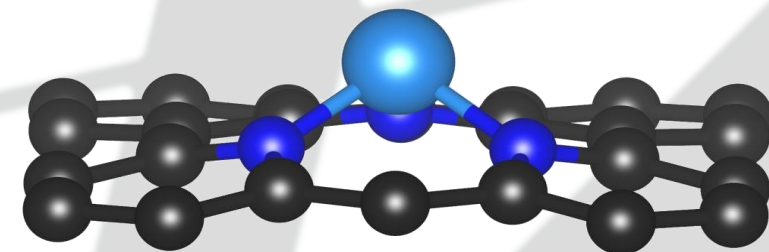
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO BICOCCA
Dipartimento di Scienza dei Materiali

One Hundred Years of Chemical Bonding



Giovanni Di Liberto
giovanni.diliberto@unimib.it

Bertinoro,
6 Dicembre 2025



Quantum Chemistry Lab



EuroHPC
Joint Undertaking



Finanziato
dall'Unione europea
NextGenerationEU



Italiadomani
PIANO NAZIONALE
DI RIPRESA E RESILIENZA

- Il legame chimico: Il suo significato e gli aspetti didattici
- Aspetti con punti di attenzione
- Riscopriamo il concetto di legame a partire dalla sua origine



Introduzione

Il legame chimico

Second Series

December, 1926

Vol. 28, No. 6

THE
PHYSICAL REVIEW

AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS
OF ATOMS AND MOLECULES

BY E. SCHRÖDINGER

1132

LINUS PAULING

Vol. 48

The change in concentration of the acid was found to affect the potential exactly as predicted.

LINCOLN, NEBRASKA

[CONTRIBUTION FROM THE GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 87]

**THE DYNAMIC MODEL OF THE CHEMICAL BOND AND ITS
APPLICATION TO THE STRUCTURE OF BENZENE**

BY LINUS PAULING¹

RECEIVED SEPTEMBER 14, 1925

PUBLISHED MAY 5, 1926

April, 1931

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND

1367

[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 280]

**THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND.
APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE
QUANTUM MECHANICS AND FROM A THEORY OF
PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE
OF MOLECULES**

BY LINUS PAULING

[CONTRIBUTION FROM THE GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, NO. 326]

**THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE
ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE
ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS**

BY LINUS PAULING

Journal of the American Chemical Society
Volume 54, p. 3570-3582
September 1932

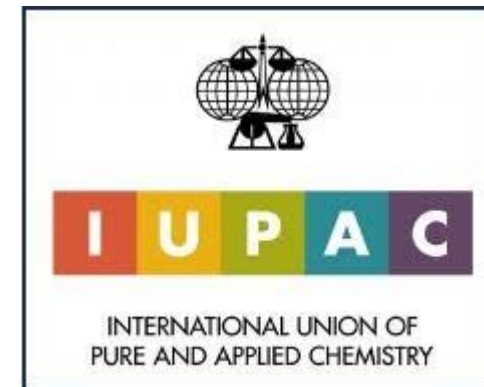
Introduzione

Definizione del legame chimico

Quella forza che tiene assieme due o più atomi in una specie chimica stabile.

Un'interazione che porta alla formazione di una configurazione elettronica complessiva a energia più bassa rispetto agli atomi isolati.

Una regione di densità elettronica condivisa o trasferita tra due centri atomici.



Energia
Stabilità
Densità
Elettronica
Significato
Fisico????

Introduzione

Definizione del legame chimico

Il legame chimico è la forza che tiene uniti due o più atomi in una sostanza.

Il legame chimico si forma quando gli atomi si uniscono raggiungendo uno stato a energia più bassa e quindi più stabile.

Il legame chimico è l'interazione che si forma quando gli atomi condividono o trasferiscono elettroni.



Condividono?

Trasferiscono?

Introduzione

Il legame chimico



Legame covalente

Legame ionico

Condividono
Trasferiscono



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI MILANO BICOCCA
Dipartimento di Scienza dei Materiali

Introduzione

Il legame chimico

Legame covalente

Condividono

$A-B$

Legame ionico

Trasferiscono

A^+B^-

Due situazioni molto diverse

$A-A$ $A^{0.1}-B^{-0.1}$ $A^{0.9}-B^{-0.9}$ A^+B^-

Polarità

Introduzione

Il legame chimico

Legame covalente

Condividono

$A-B$

Legame ionico

Trasferiscono

A^+B^-

Due situazioni molto diverse

$A-A$

$A^{0.1}-B^{-0.1}$

$A^{0.9}-B^{-0.9}$

A^+B^-

Polarità

$A^{0.9999}-B^{-0.9999}$



Elettronegatività (χ)

Non ha una definizione formale (tendenza)

Legame Covalente Puro $\Delta\chi = 0$



Elettronegatività (χ)

Non ha una definizione formale (tendenza)

Legame Covalente Puro $\Delta\chi = 0$

Legame Ionico



Elettronegatività (χ)

Non ha una definizione formale (tendenza)

Legame Covalente Puro $\Delta\chi = 0$

Legame Ionico $\Delta\chi > 1.7$

Legame Ionico $\Delta\chi > 1.9$

Legame Ionico Metallo-Non metallo



HF è ionico o covalente?

Ag₂O è ionico o covalente?

Introduzione

Origine del legame



Ma se tornassimo alla sua originale definizione?

Ma se tornassimo alla sua originale definizione?

Definiamo Legame Chimico la «Condivisione di elettroni» tra atomi

THE SHARED-ELECTRON CHEMICAL BOND

BY LINUS PAULING

GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Communicated March 7, 1928



Ma se tornassimo alla sua originale definizione?

Definiamo Legame Chimico la «Condivisione di elettroni» tra atomi

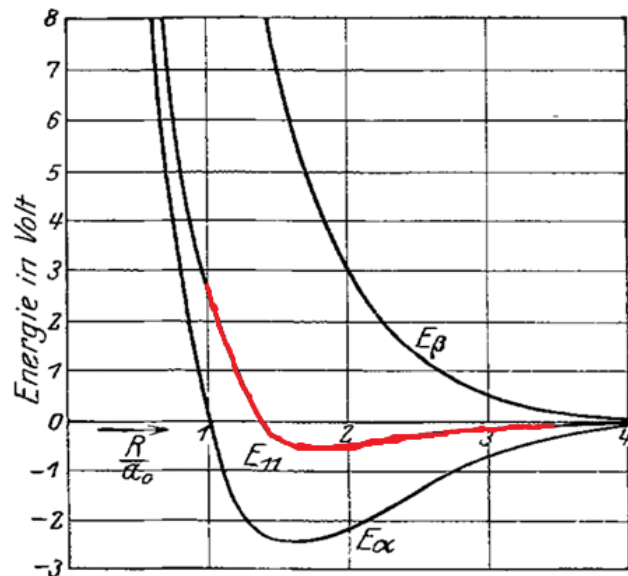
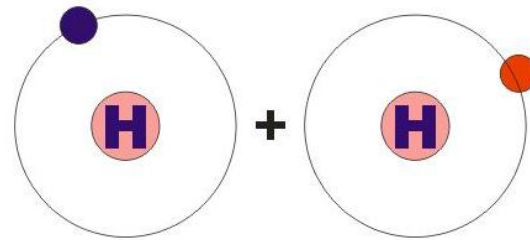


Fig. 1. Potential zweier neutraler H-Atome.
(E_α = homöopolare Anziehung,
 E_β = elastische Reflexion.)

Energia potenziale di H_2 calcolata «classicamente» (E_{11})



Ma se tornassimo alla sua originale definizione?

Definiamo Legame Chimico la «Condivisione di elettroni» tra atomi

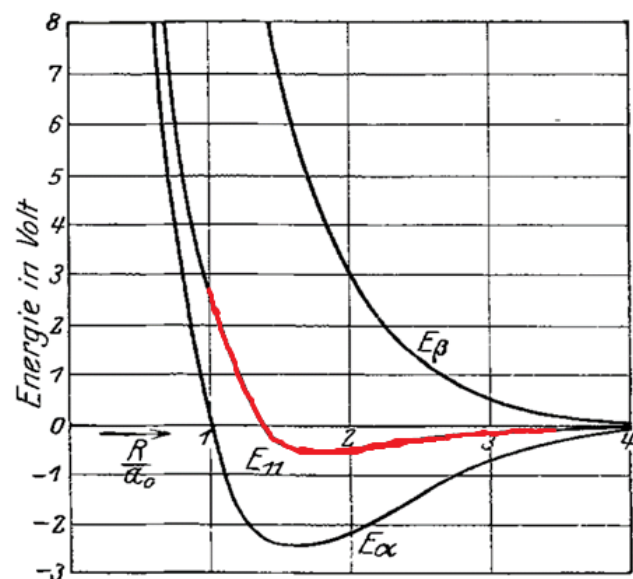
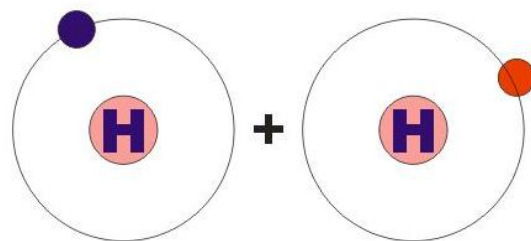


Fig. 1. Potential zweier neutraler H-Atome.
(E_α = homöopolare Anziehung,
 E_β = elastische Reflexion.)

Energia potenziale di H_2 calcolata «classicamente» (E_{11})



Se gli atomi rispondessero all'interazione elettrostatica Coulombiana non potrebbero legarsi!

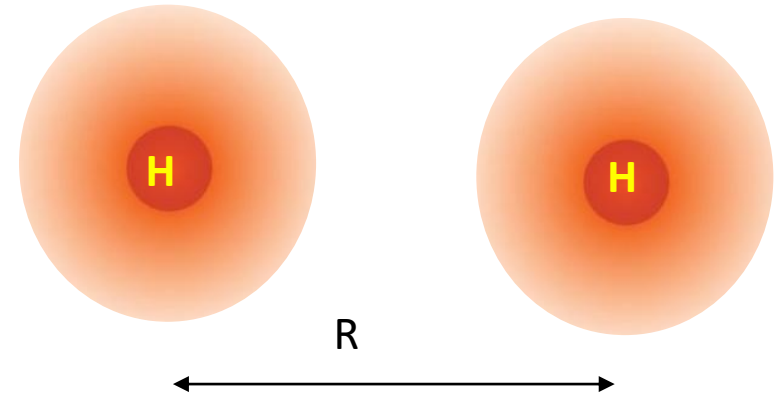
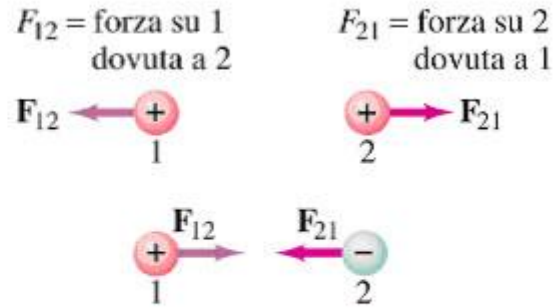


Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni

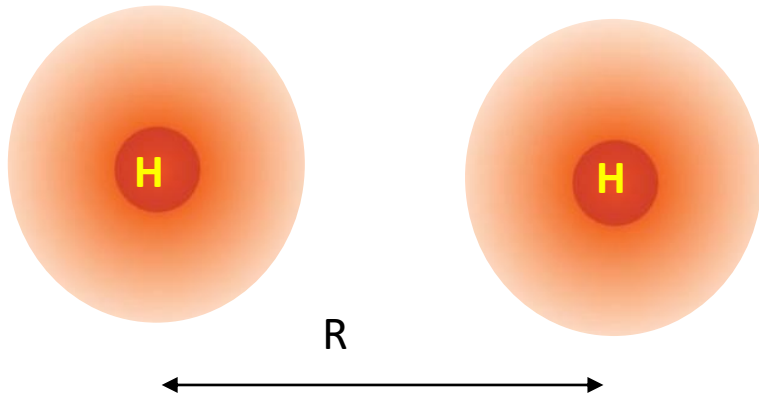
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.988 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{C}^2 = k \quad \epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N} \cdot \text{m}^2$$



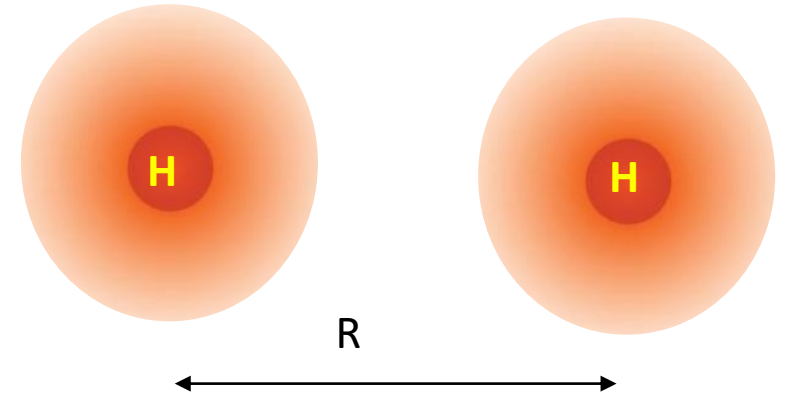
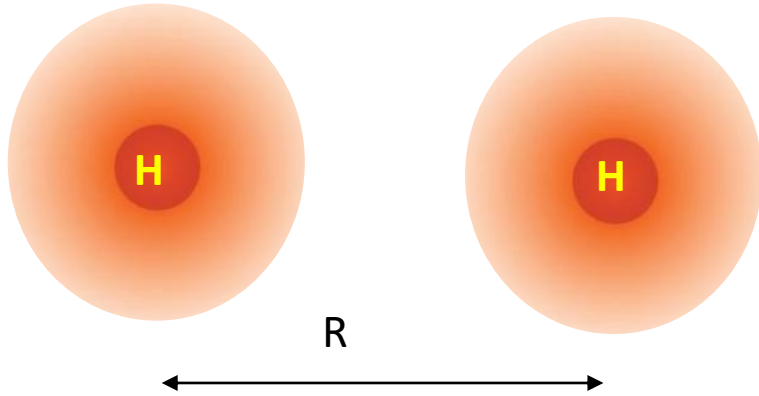
Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



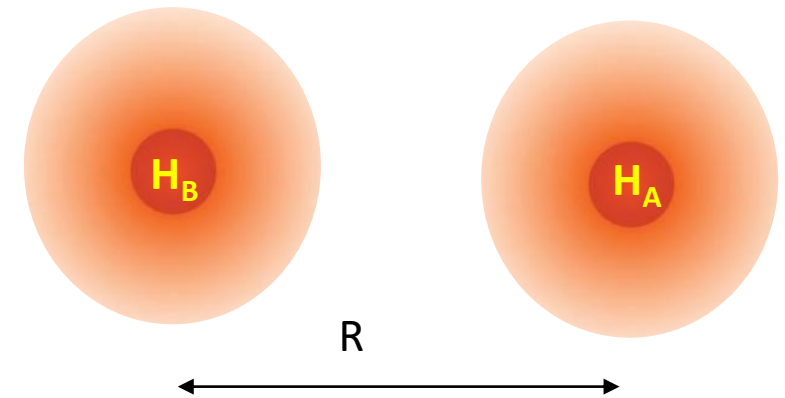
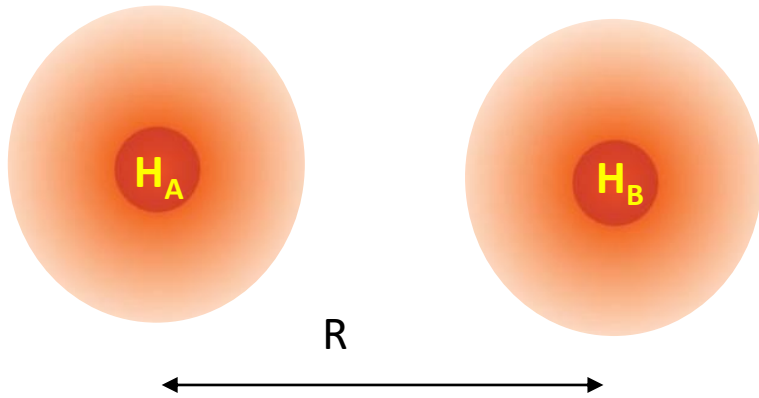
Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



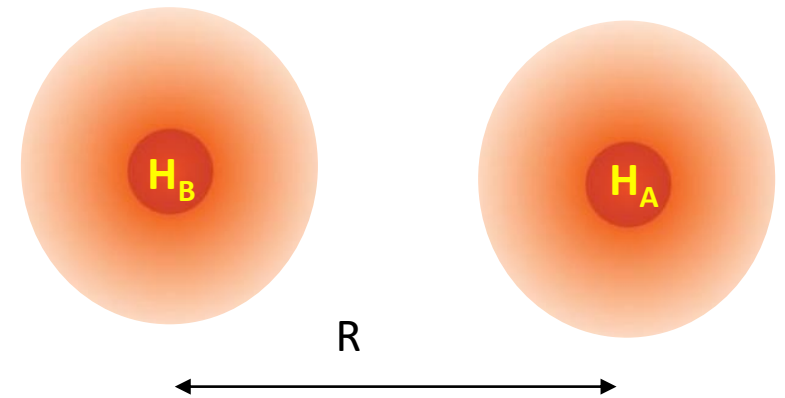
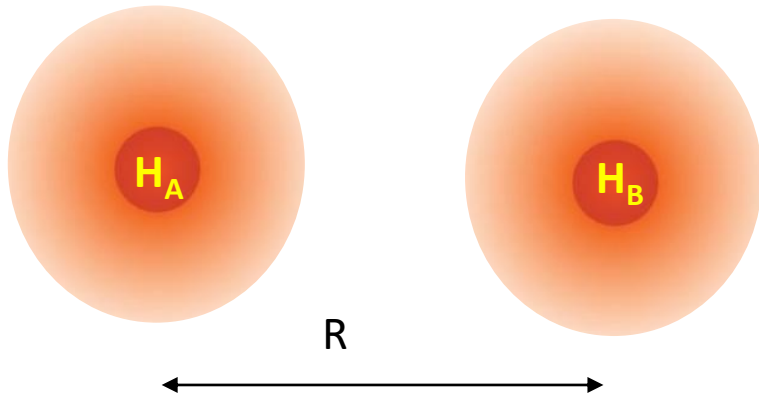
Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



Introduzione

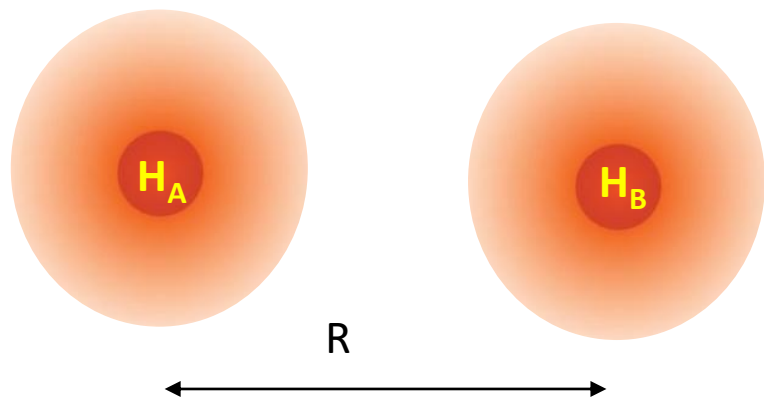
Legame chimico come condivisione di elettroni



$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

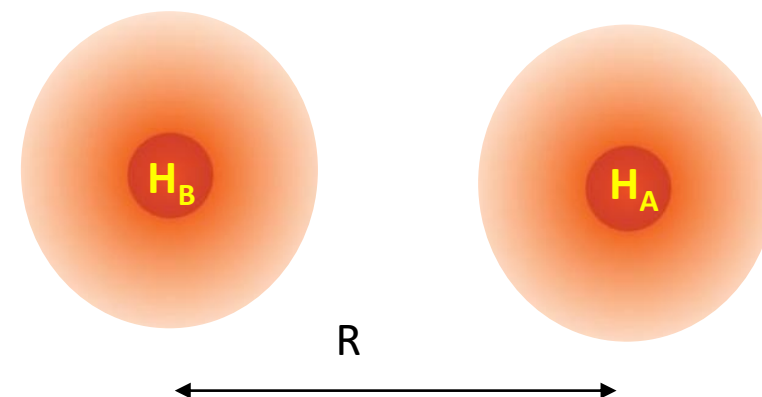
Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



$$\Psi(1,2) = 1s_A(1) 1s_B(2)$$

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

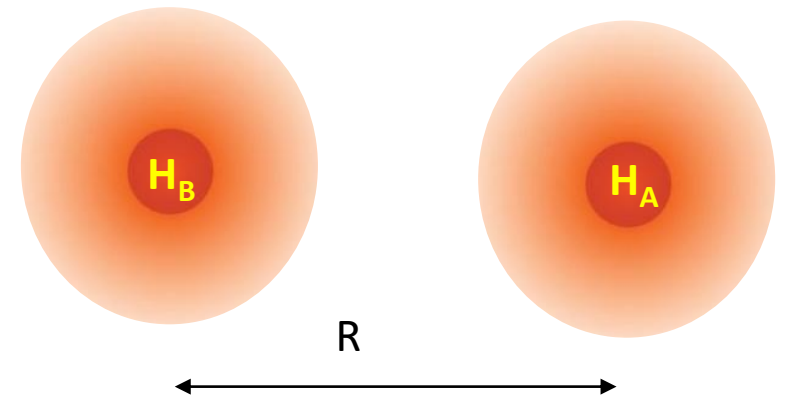
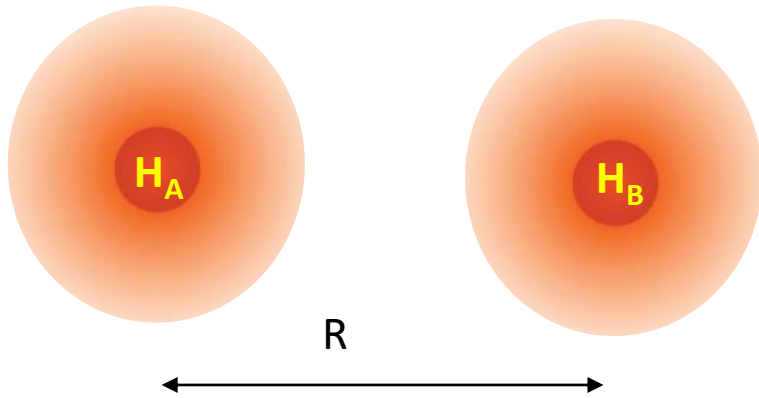


$$\Psi(2,1) = 1s_B(1) 1s_A(2)$$

$$\Psi(1,2) = 1s_A(1) 1s_B(2) \neq -\Psi(2,1) = 1s_B(1) 1s_A(2)$$

Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni

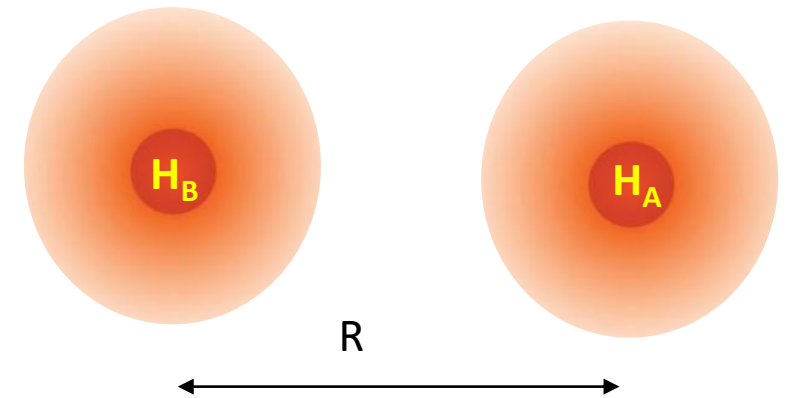
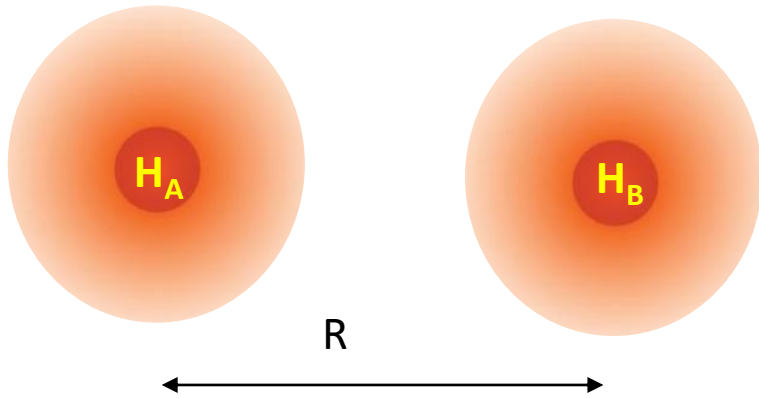


$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

$$\Psi(1,2) = 1s_A(1) 1s_B(2) - 1s_A(2) 1s_B(1)$$

Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



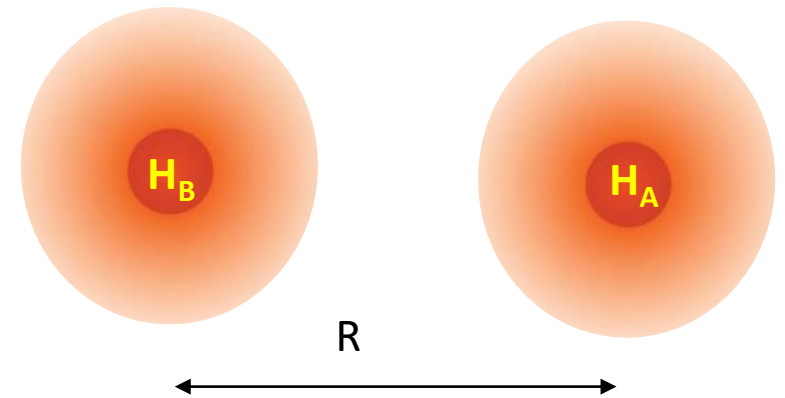
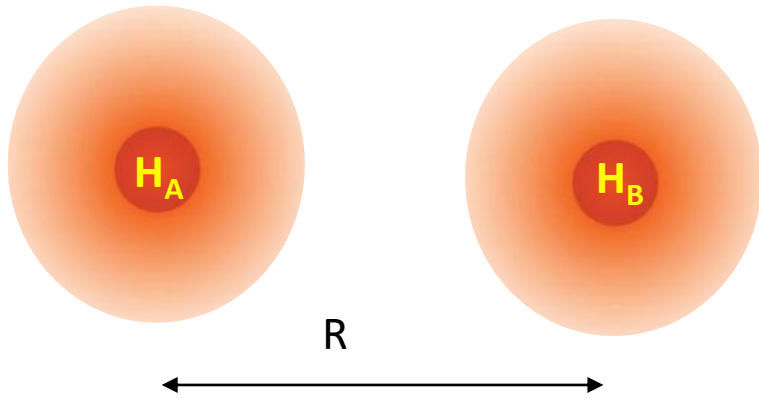
$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

$$\Psi(1,2) = 1s_A(1) 1s_B(2) - 1s_A(2) 1s_B(1)$$

$$\Psi(2,1) = 1s_A(2) 1s_B(1) - 1s_A(1) 1s_B(2)$$

Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$



$$\Psi(1,2) = 1s_A(1) 1s_B(2) - 1s_A(2) 1s_B(1)$$

$$\Psi(2,1) = 1s_A(2) 1s_B(1) - 1s_A(1) 1s_B(2)$$

Quantisticamente due elettroni si attraggono!

Compare un termine puramente quantistico
«risonanza» o «scambio» (deriva dalla condizione di
indistinguibilità degli elettroni)

Heitler



London



1927

Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni

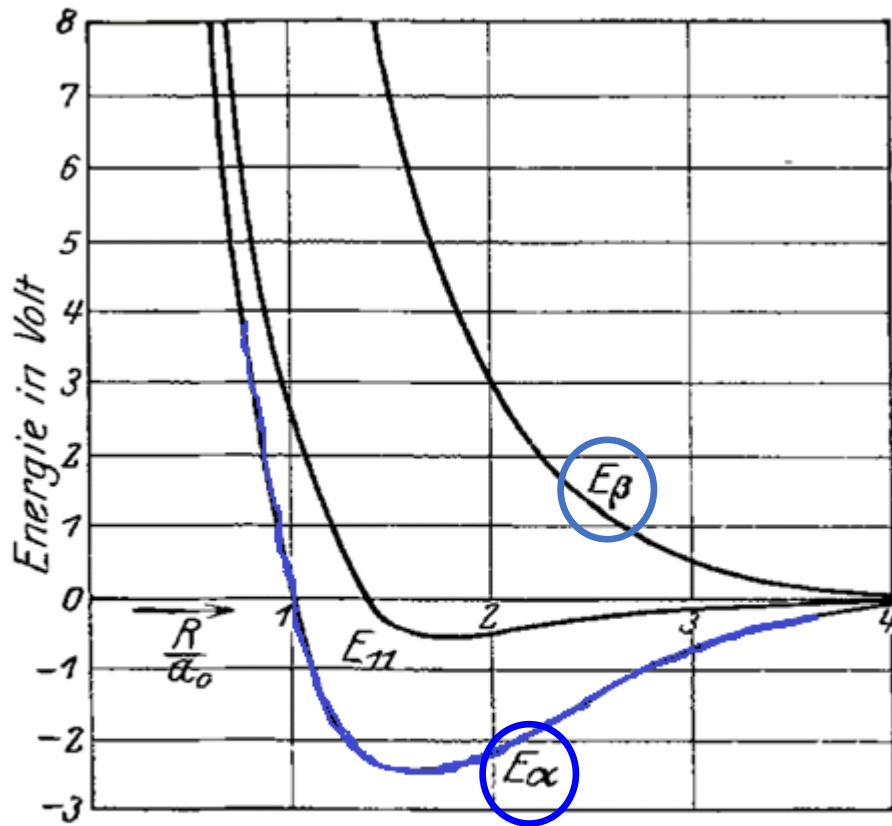


Fig. 1. Potential zweier neutraler H-Atome.
(E_α = homöopolare Anziehung,
 E_β = elastische Reflexion.)

E_α

Compare un termine puramente quantistico
«risonanza» o «scambio» (deriva dalla condizione
di indistinguibilità degli elettroni)

Energia potenziale di H_2 **includendo l'indistinguibilità degli elettroni**
(E_α).

***Il legame in H_2 ha origine dall'interazione di
"risonanza" quantistica, quando i due elettroni
"scambiano" le loro posizioni tra i due nuclei***

E_α

Quantisticamente due elettroni si attraggono!

Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni

THE SHARED-ELECTRON CHEMICAL BOND

BY LINUS PAULING

GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Communicated March 7, 1928

With the development of the quantum mechanics it has become evident that the factors mainly responsible for chemical valence are the Pauli exclusion principle and the Heisenberg-Dirac resonance phenomenon. It has been shown^{1,2} that in the case of two hydrogen atoms in the normal state brought near each other the eigenfunction which is symmetric in the positional coordinates of the two electrons corresponds to a potential which causes the two atoms to combine to form a molecule. This potential is due mainly to a resonance effect which may be interpreted as involving an interchange in position of the two electrons forming the bond, so that each electron is partially associated with one nucleus and partially with the other. The so-calculated heat of dissociation, moment of inertia, and oscillational frequency³ of the hydrogen molecule are in approximate agreement with experiment. London³ has recently suggested that the interchange energy of two electrons, one belonging to each of two atoms, is the energy of the non-polar bond in general. He has shown that an antisymmetric (and hence allowed) eigenfunction symmetric in the coordinates of two electrons can occur only if originally the spin of each electron were not paired with that of another electron in the same atom. The number of electrons with such unpaired spins in an atom is, in the case of Russell-Saunders coupling, equal to $2s$, where s is the resultant spin quantum number, and is closely connected with the multiplicity, $2s + 1$, of the spectral term. This is also the number of electrons capable of forming non-polar bonds. The spins of the two electrons forming the bond become paired, so that usually these electrons cannot be effective in forming further bonds.

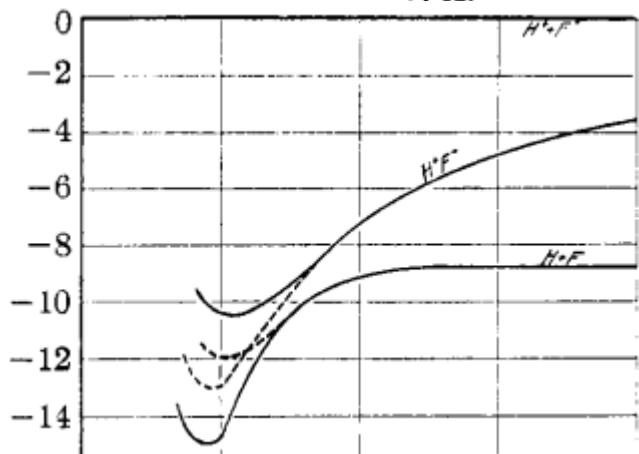
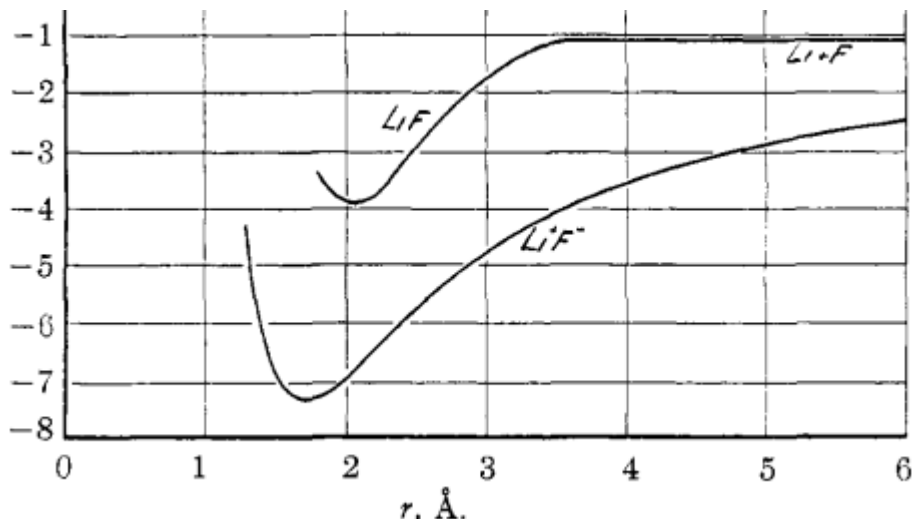
It may be pointed out that this theory is in simple cases entirely equivalent to G. N. Lewis's successful theory of the shared electron pair, advanced in 1916 on the basis of purely chemical evidence. Lewis's electron

With the development of the quantum mechanics it has become evident that the factors mainly responsible for chemical valence are the Pauli exclusion principle and the Heisenberg-Dirac resonance phenomenon. It has been shown^{1,2} that in the case of two hydrogen atoms in the normal state brought near each other the eigenfunction which is symmetric in the positional coordinates of the two electrons corresponds to a potential which causes the two atoms to combine to form a molecule. This potential is due mainly to a resonance effect which may be interpreted as involving an interchange in position of the two electrons forming the bond, so that each electron is partially associated with one nucleus and partially with the other. The so-calculated heat of dissociation, moment of inertia, and oscillational frequency² of the hydrogen molecule are in approximate agreement with experiment. London³ has recently suggested that the



Introduzione

Legame chimico come condivisione di elettroni



The normal HF molecule is represented by neither the formula H^+F^- nor $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$, but by both, with H^+F^- somewhat more important than $\text{H}:\ddot{\text{F}}:$. The bond is largely ionic.

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. III. THE TRANSITION FROM ONE EXTREME BOND TYPE TO ANOTHER¹

BY LINUS PAULING

RECEIVED NOVEMBER 9, 1931

PUBLISHED MARCH 5, 1932

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE QUANTUM MECHANICS AND FROM A THEORY OF PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE OF MOLECULES

BY LINUS PAULING

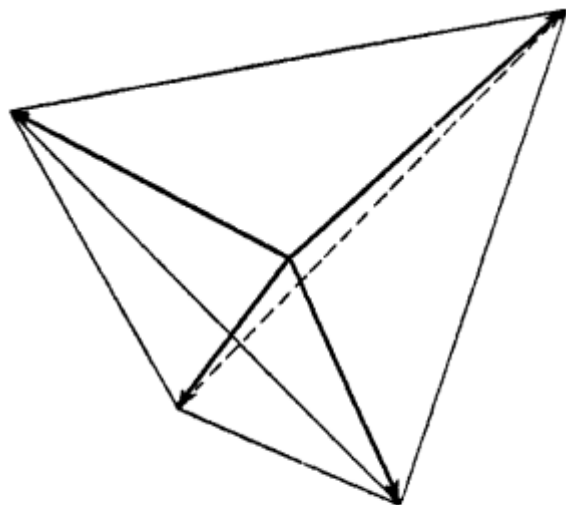


Fig. 4.—Diagram showing relative orientation in space of the directions of the maxima of four tetrahedral eigenfunctions.

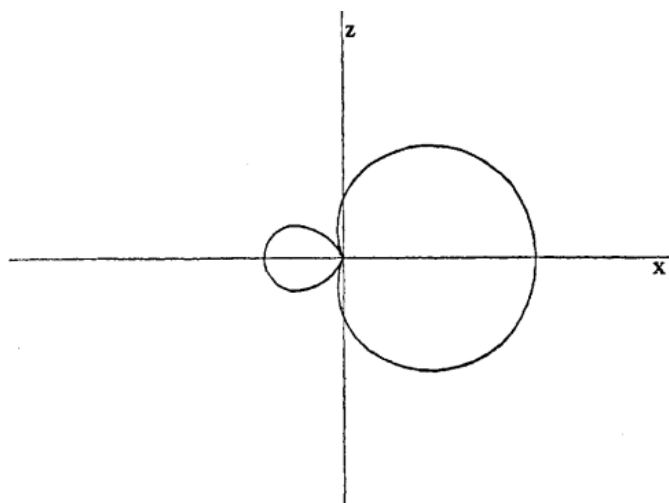
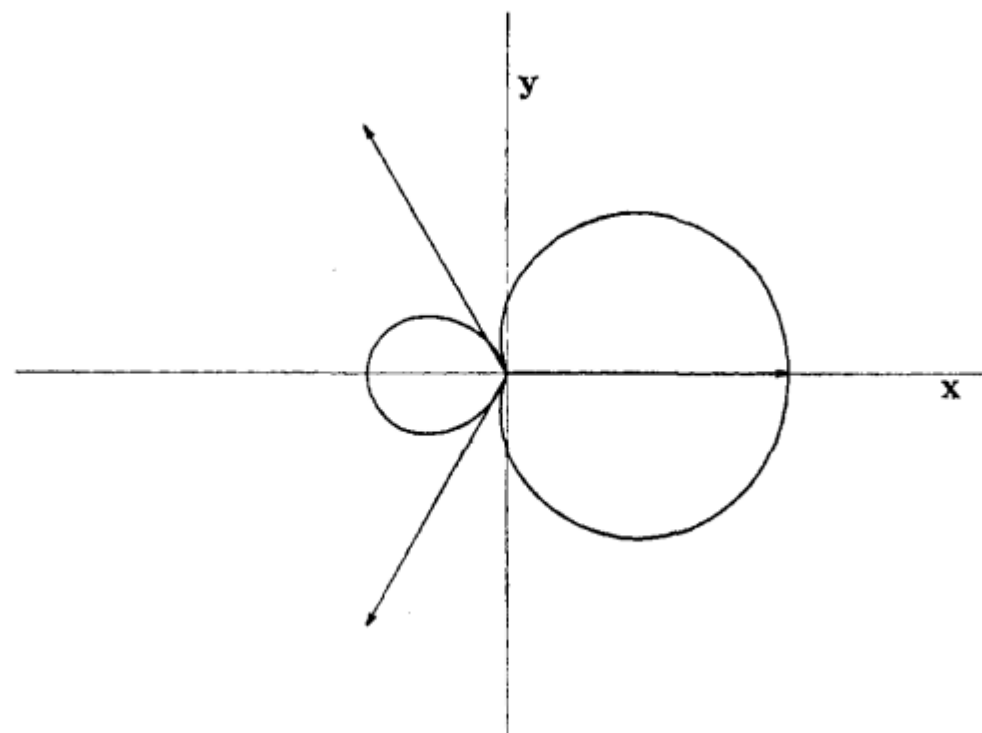


Fig. 3.—Polar graph of $|\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \sin \theta|$ in the xz plane, representing a tetrahedral eigenfunction, the best bond eigenfunction which can be formed from s and p eigenfunctions.

The Tetrahedral Carbon Atom. Free or Restricted Rotation.



THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS

BY LINUS PAULING

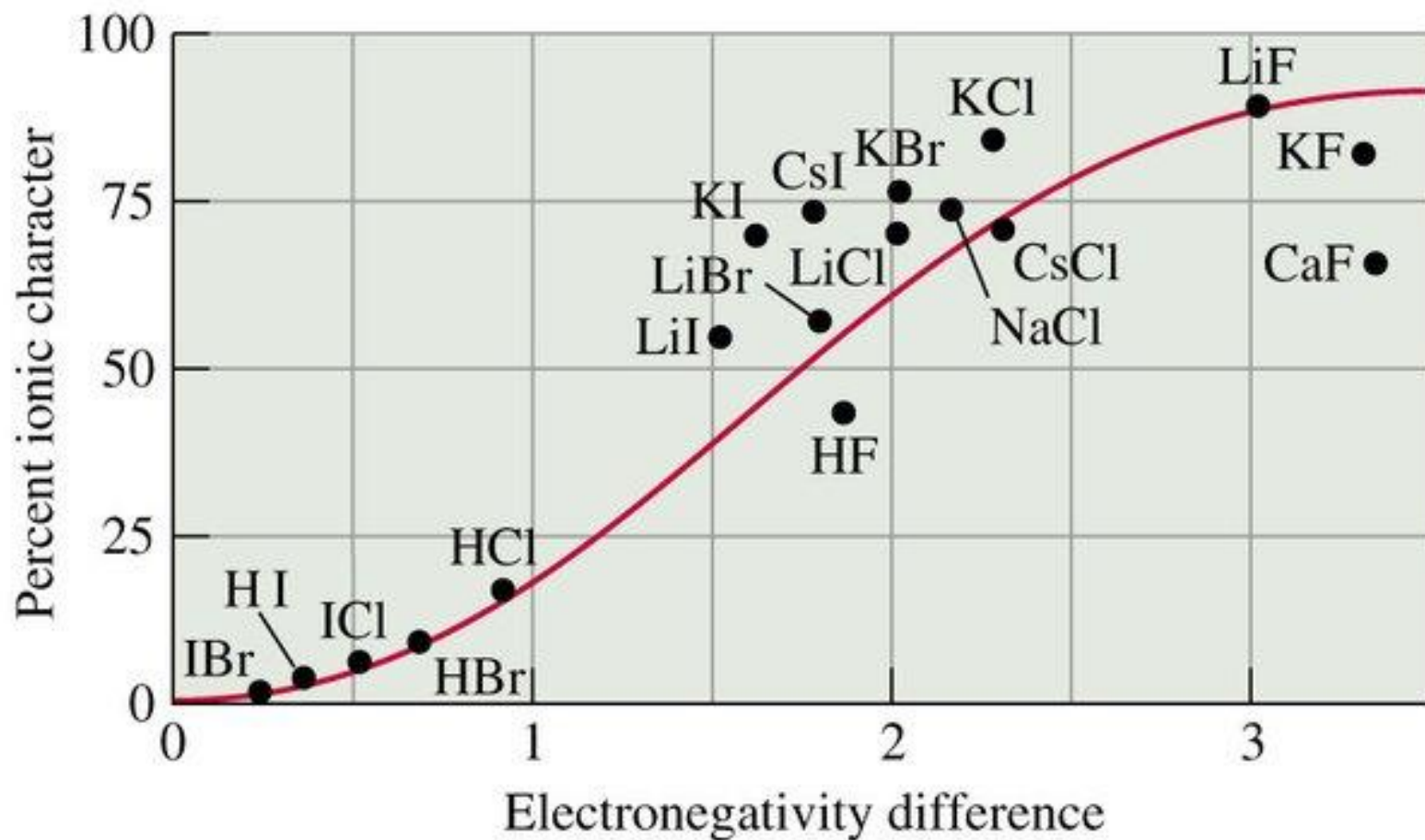
Journal of the American Chemical Society
Volume 54, p. 3570-3582
September 1932

RECEIVED MAY 18, 1932

PUBLISHED SEPTEMBER 5, 1932

Introduzione

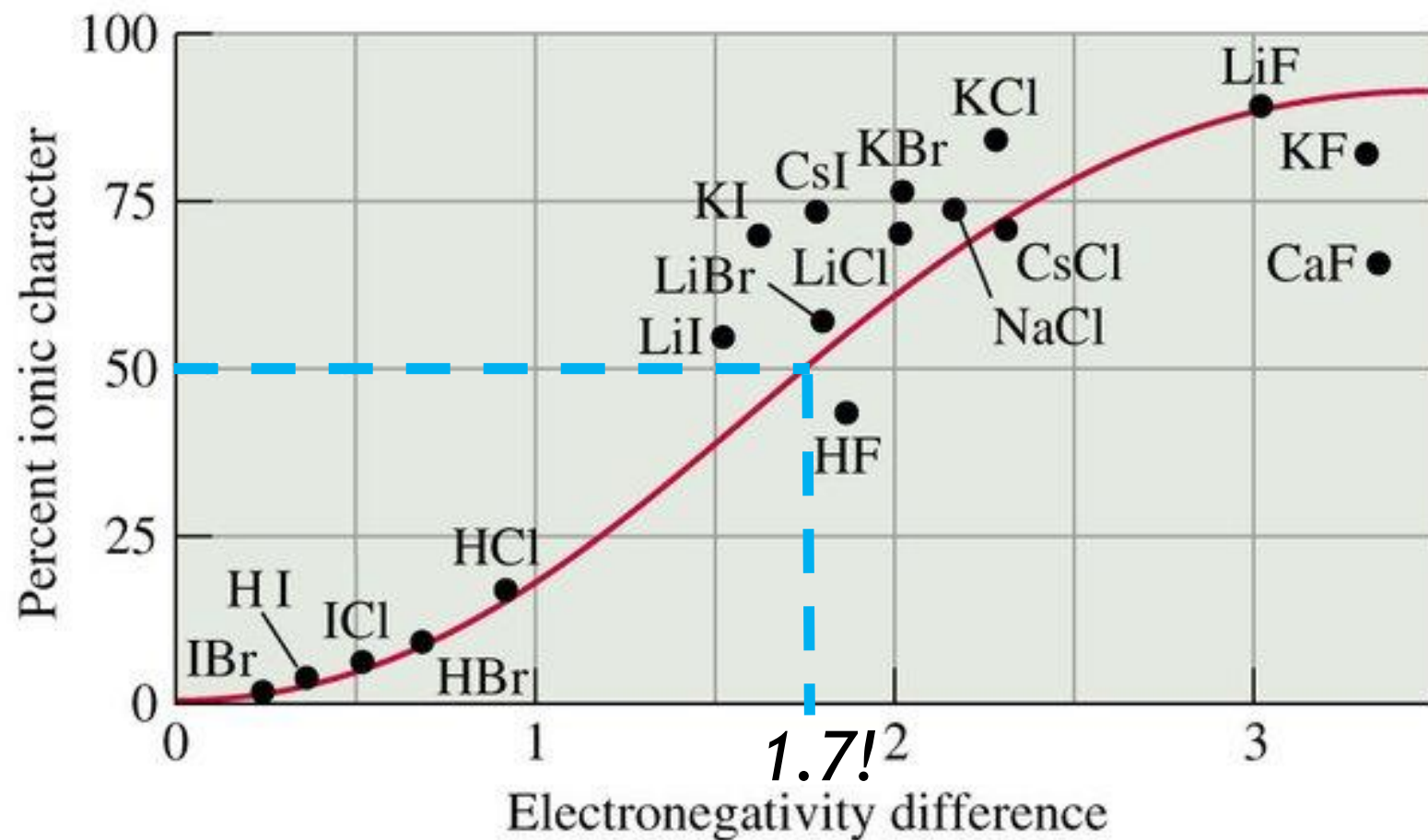
Elettronegatività



$$\% \text{ ionicità} = \left(1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}} \right) \times 100$$

Introduzione

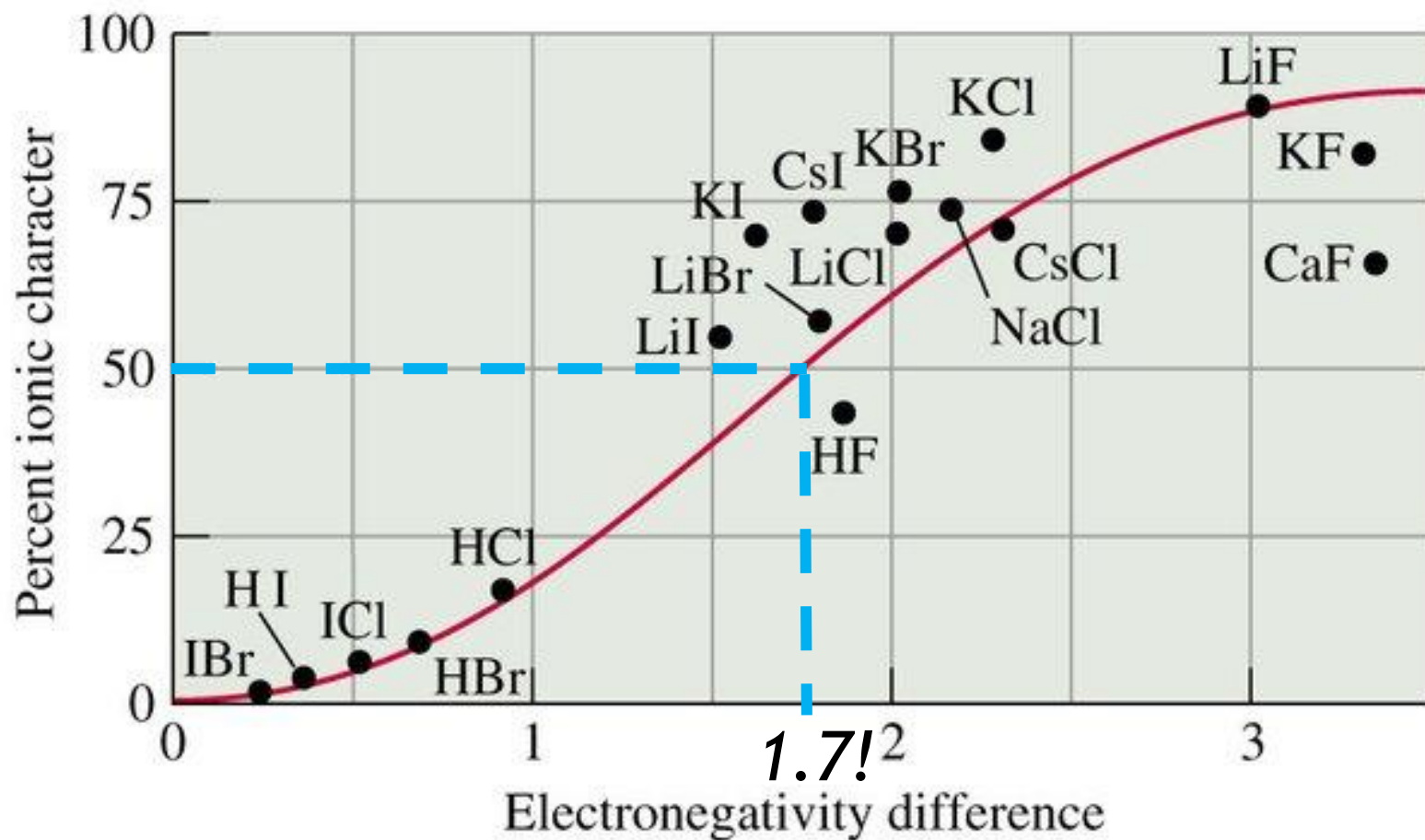
Elettronegatività



$$\% \text{ ionicità} = \left(1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}} \right) \times 100$$

Introduzione

Elettronegatività



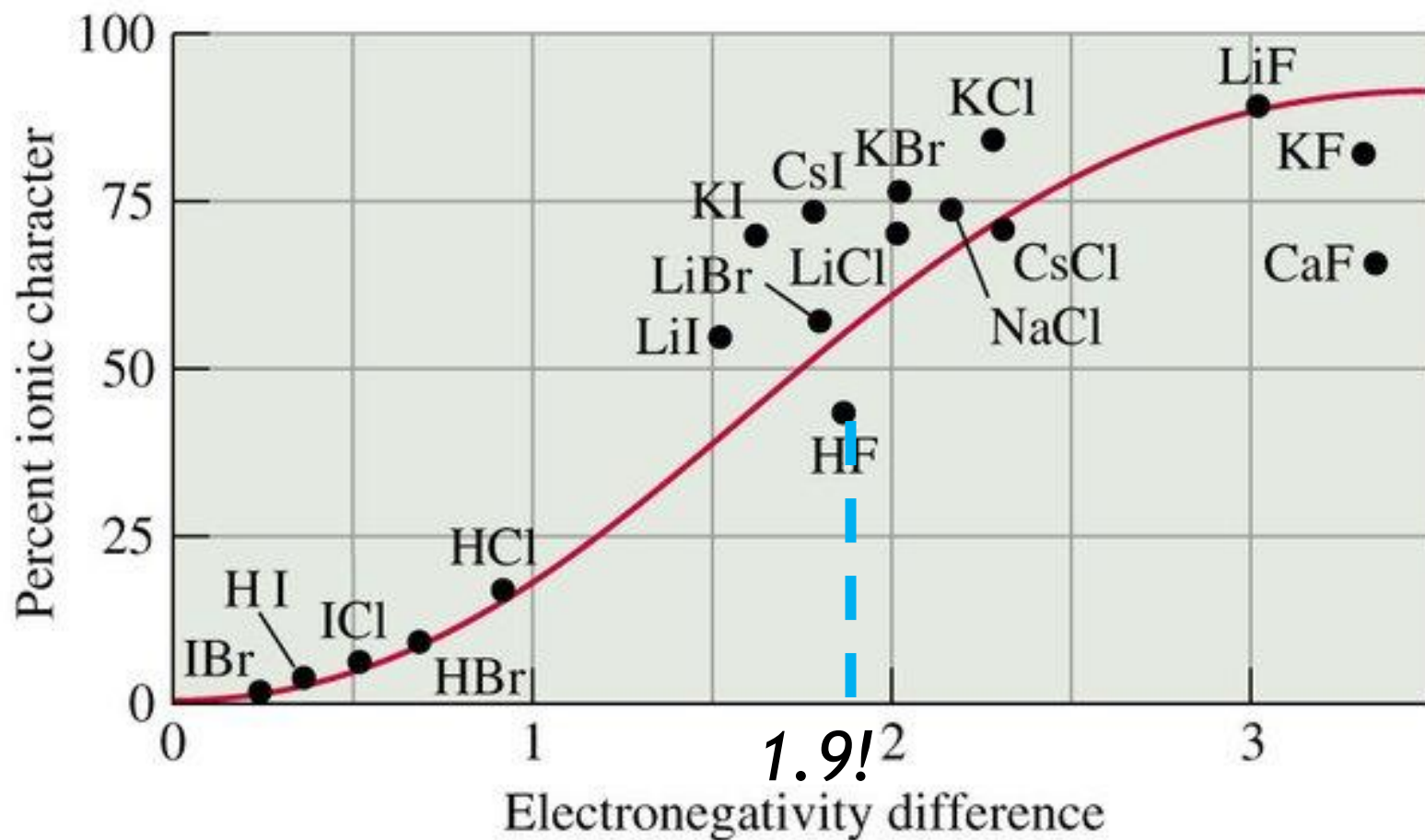
$$\% \text{ ionicità} = \left(1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}} \right) \times 100$$

*HF dovrebbe essere
ionico*



Introduzione

Elettronegatività



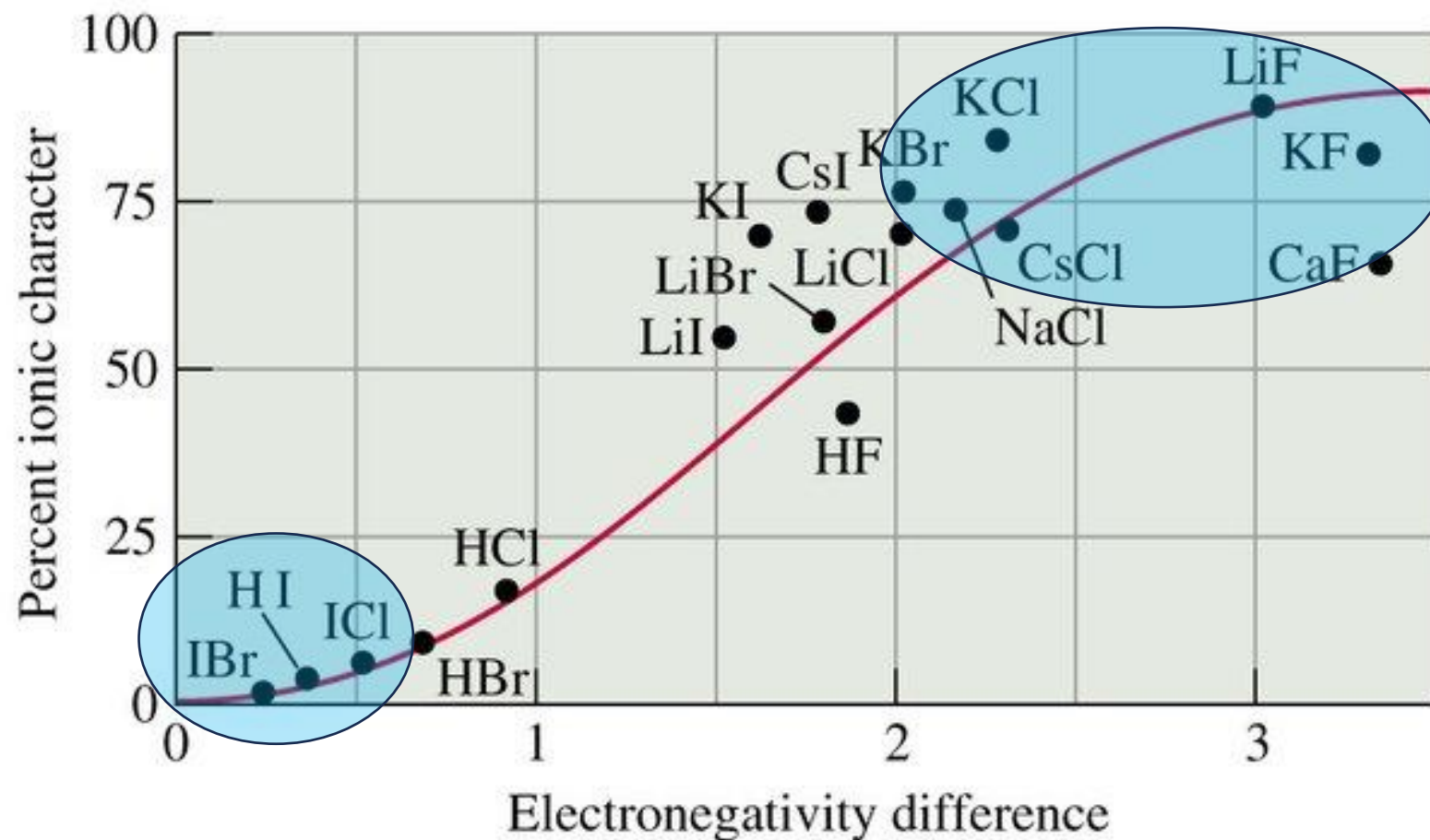
$$\% \text{ ionicità} = \left(1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}} \right) \times 100$$

*HF dovrebbe essere
ionico*



Introduzione

Elettronegatività



Un legame è dato dall'interazione di due o più elettroni di atomi diversi.

Esso ha una natura quantistica: la condivisione implica lo scambio di elettroni.

Ogni legame ha un contributo ionico e covalente in base alle proprietà dell'atomo di attrarre gli elettroni (la densità elettronica).

Thank you for your kind attention!

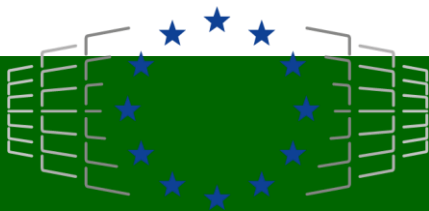
Cerco di identificarmi con gli atomi e mi chiedo che cosa farei se fossi un atomo di Carbonio piuttosto che uno di Sodio

La scienza è la ricerca della verità e non un gioco in cui si cerca di battere la concorrenza o di fare male agli altri

*Per i nostri
ragazzi*

*Per i nostri
colleghe*

*Ogni fenomeno **complicato** può essere spiegato attraverso **semplici principi scientifici***



EuroHPC
Joint Undertaking



Thank you for your kind attention!

Cerco di identificarmi con gli atomi e mi chiedo che cosa farei se fossi un atomo di Carbonio piuttosto che uno di Sodio

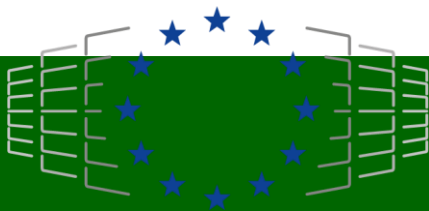
La scienza è la ricerca della verità e non un gioco in cui si cerca di battere la concorrenza o di fare male agli altri

*Per i nostri
ragazzi*

*Per i nostri
colleghe*

*Ogni fenomeno **complicato** può essere spiegato attraverso **semplici principi scientifici***

In Chimica non esistono «Regole» ma **semplici principi scientifici**



EuroHPC
Joint Undertaking

