

La materia è il fondamento costituente dei corpi, la sostanza prima di cui tutte le altre sono formate. Quanto viene percepito, ma anche quello che non si è in grado di discernere, è costituito da materia.

Architetture della materia è uno spazio per ricerche, teorie, idee, approcci che propongono e sviluppano innovativi strumenti di analisi e contenuti scientifici, con lo scopo di sostenere la sperimentazione e la divulgazione scientifica.

I testi della collana studiano la struttura della materia nella sua complessità, sia a livello microscopico che macroscopico. Ne analizzano e descrivono le caratteristiche, le proprietà, le dinamiche e le trasformazioni, utilizzando un approccio che rielabora elementi e concetti teorici di base, consolidati nella letteratura scientifica e trasversali a tutte le discipline interessate.

JUSTYNA NIEWIADOMSKA KAPLAR

Modello *ID*

Un nuovo approccio per l'interpretazione
dei meccanismi di relazione tra gli atomi
nelle molecole

Microstruttura della materia:
ingegneria e design

tab edizioni

© 2022 Gruppo editoriale Tab s.r.l.
viale Manzoni 24/c
00185 Roma
www.tabedizioni.it

Prima edizione novembre 2022
ISBN versione cartacea 978-88-9295-516-5
ISBN versione digitale 978-88-9295-517-2

È vietata la riproduzione, anche parziale,
con qualsiasi mezzo effettuata, compresa la
fotocopia, senza l'autorizzazione dell'editore.
Tutti i diritti sono riservati.

Indice

- p. 9 Premessa
15 Abstract
- 39 Capitolo 1
Simmetrie nelle concentrazioni delle nuvole elettroniche
1.1. Simmetrie della disposizione degli elettroni negli orbitali bilobati, 39
1.2. Simmetrie nella concentrazione delle densità elettroniche nei gusci atomici, 46
1.3. Simmetrie della disposizione degli atomi nei composti, 65
- 89 Capitolo 2
Ingegneria e design dei composti: legami chimici
2.1. Doppietto elettronico di legame, 89
2.2. Due modalità della condivisione delle particelle di legame e la distinzione tra legami *bielettronici (omogene)* e *monoelettronici (eterogene)*, 90
2.3. Terminologie e definizioni dei legami *bielettronici* e *monoelettronici*, 92
2.4. Piani di legame, 97
2.5. Ingegneria e design dei legami singoli e multipli, 100
2.6. Trasformazione di legami singoli bi-elettronici in legami multipli mono-elettronici sull'esempio di etano, etilene e acetilene, 107
- 115 Capitolo 3
Composti interpretati con il modello ID
3.1. Legami dell'idrogeno, 116
3.2. Strutture di risonanza interpretate con il modello *ID*, 123
3.3. Strutture dell'acido acetico e dello ione acetato: confronto tra il modello *ID* e la teoria di risonanza, 133

- 3.4. Struttura dell'acido nitrico e dello ione nitrato: confronto tra il modello *ID* e la teoria di risonanza, 135
 - 3.5. Esempi del design spigolare planare di alcuni composti semplici di carbonio, azoto e ossigeno, 140
 - 3.6. Struttura del benzene interpretata tramite il modello *ID*, 144
 - 3.7. Trasformazione del cicloesano in benzene: modello meccanico quantistico tradizionale e modello *ID*, 146
 - 3.8. Cambiamenti nei legami del benzene dopo la sostituzione dell'idrogeno con un atomo più elettronegativo, 151
 - 3.9. Legami nei policicli e monocicli aromatici, 162
 - 3.10. Distinzione delle posizioni del carbonio in base al grado di condensazione degli anelli di benzene nei monocicli e policicli aromatici, 163
 - 3.11. Criteri di aromaticità, 173
- p. 179 Conclusioni
181 Bibliografia

Premessa

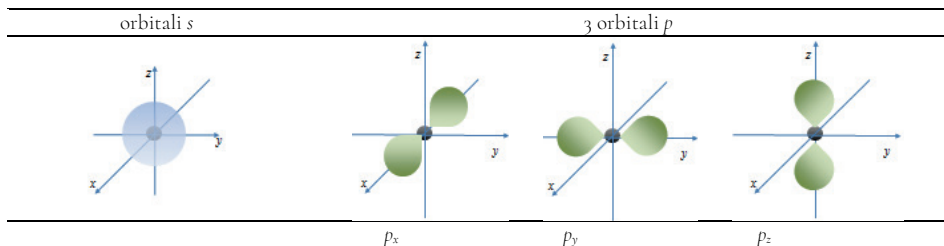
Accenno alla microstruttura della materia secondo i postulati della meccanica quantistica

Uno dei postulati alla base della meccanica quantistica sostiene che gli elettroni s e p appartenenti allo stesso livello energetico, coesistono nell'atomo in due blocchi separati: un blocco s che comprende 2 elettroni e un blocco p che comprende 6 elettroni. Le conseguenze teoriche possono essere sintetizzate nel seguente modo.

1. La simmetria degli orbitali s è sempre diversa dalla simmetria degli orbitali di tipo p .

«Gli orbitali di tipo s [...] sono visualizzati su superfici di contorno sferiche, di dimensioni crescenti con l'aumentare del numero quantico principale n che indica i livelli energetici»¹.

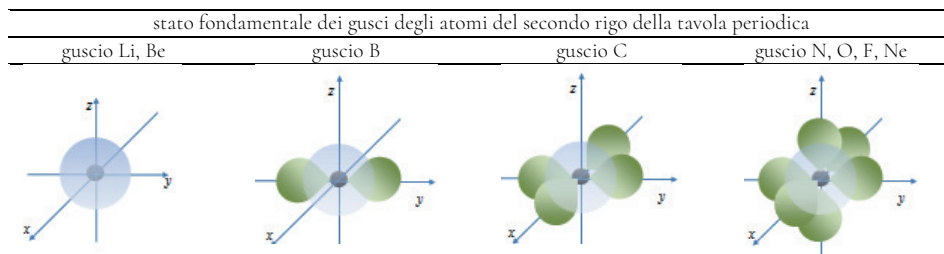
«I tre orbitali di tipo p , p_x , p_y e p_z , sono visualizzati su superfici di contorno bilobate, intorno ai rispettivi assi di simmetria cilindrica»².



Il guscio di un atomo appartenente al blocco p , allo stato fondamentale, si compone di un orbitale sferico s e uno, due o tre orbitali bilobati p .

¹ B. Crociani, *Appunti di chimica. Con domande di autovalutazione*, Aracne, Roma 2006, p. 54.

² Ivi, p. 55.



2. Agli 8 elettroni sono stati attribuiti due livelli energetici differenti e, nello specifico, i 2 elettroni localizzati negli orbitali s , si trovano ad un livello energetico inferiore rispetto ai 6 elettroni disposti negli orbitali p .

energia maggiore p

energia minore s

Sulla base di questa assunzione, si introduce una modalità specifica con cui gli elettroni vanno a posizionarsi nei vari livelli energetici (metodo *aufbau*): gli orbitali considerati vuoti si riempiono a cominciare dall'orbitale con minore energia (gli orbitali s); successivamente gli elettroni vanno ad occupare gli orbitali con maggiore energia (gli orbitali p). Si riporta come esemplificazione le configurazioni elettroniche degli elementi del livello $n = 2$.

Li $2p$

$2s$

Be $2p$

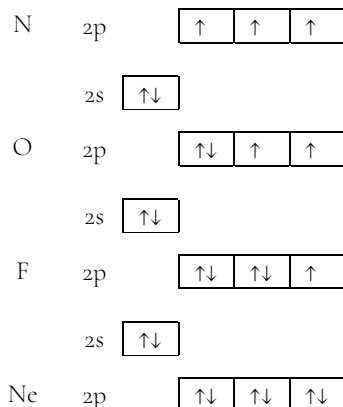
$2s$

B $2p$

$2s$

C $2p$

$2s$



3. Gli elettroni di alcuni elementi, per poter effettuare i legami chimici covalenti, devono subire i processi formali di *promozione energetica* (eccitazione) e gli orbitali devono trasformarsi attraverso processi di *ibridizzazione*.

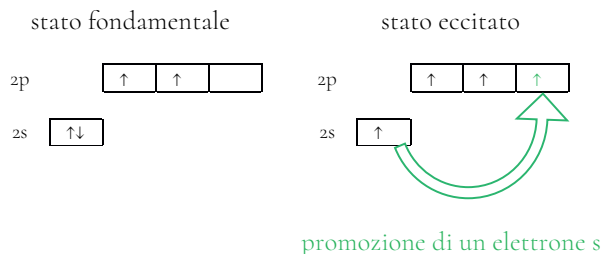
Tale impianto teorico circa la disposizione sul guscio degli elettroni *s* e *p*, della loro energia e del modo di riempimento degli orbitali è stato messo in discussione dopo gli anni '20 con l'avvento di nuove tecnologie di visualizzazione al microscopio che hanno permesso un'analisi cristallografica reale della struttura dei composti chimici.

Si osservino ad esempio i composti di carbonio.

aufbau di carbonio (allo stato fondamentale)



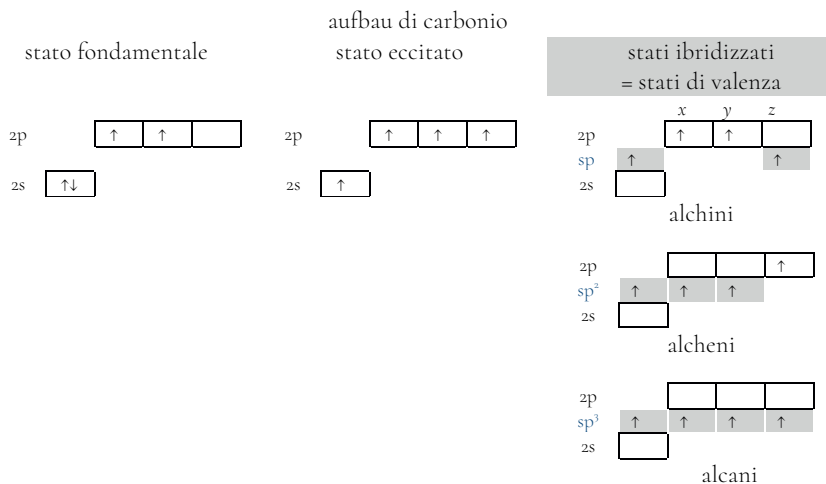
Secondo il metodo di riempimento degli orbitali *aufbau*, il carbonio ha solo 2 orbitali occupati singolarmente, permettendo di formare solo 2 legami covalenti. È noto, d'altra parte, che in generale il carbonio è in grado di formare 4 legami. Per ovviare a questa contraddizione la teoria del legame di valenza introduce il *processo formale* di *promozione* che consiste nell'eccitazione di un elettrone dall'orbitale 2s ad un orbitale 2p (a più alta energia). In questo modo un elettrone *s* passa dallo stato fondamentale allo stato eccitato.



Ne segue che gli elettroni nello stato eccitato hanno due diversi valori di energia: tre orbitali p a più alta energia e un orbitale s a più bassa energia. C'è da dire però che questo processo non basta a spiegare tutti i legami nei composti di carbonio: ad esempio, nel metano si possono osservare quattro legami che hanno medesima forza e lunghezza. Quindi gli elettroni di legame avranno lo stesso *status* energetico.

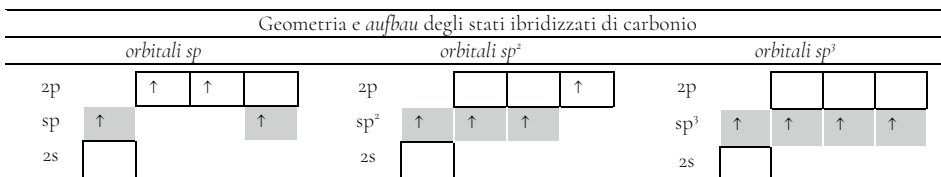
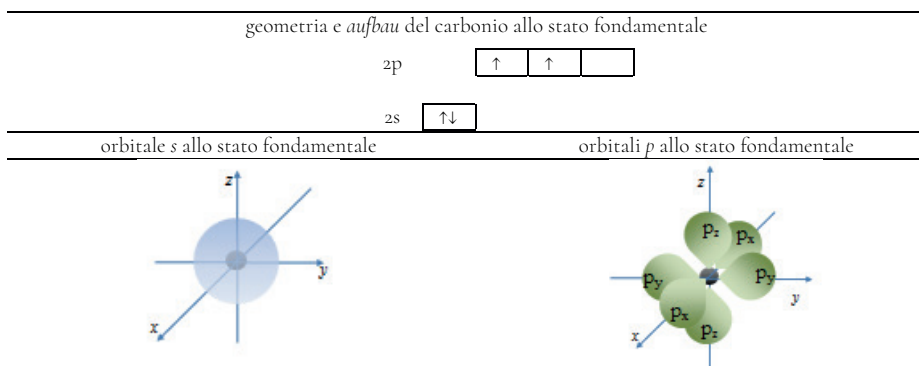
Successivamente al *processo formale di promozione*, venne teorizzato quello di *ibridizzazione*, che consiste nel far passare l'atomo ad un ulteriore stato energetico, denominato stato di valenza. Stando alla definizione di B. Crociani, infatti, «il processo di *ibridizzazione*, successivo al processo di *promozione* [...] consiste in un mescolamento degli orbitali atomici $2s$ e $2p$ per ottenere orbitali atomici ibridi, equivalenti tra loro per energia e per simmetria»³.

Sono quindi state introdotte tre tipologie di ibridizzazioni: sp , sp^2 , sp^3 .



³ B. Crociani, *Appunti di chimica*, cit., p. 104.

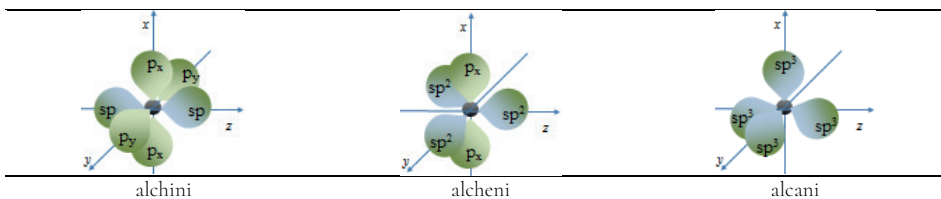
L'ibridizzazione degli orbitali determina la geometria della disposizione degli orbitali attorno al nucleo. Cambia, di conseguenza, la reciproca posizione degli orbitali, come di seguito illustrato:



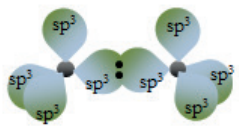
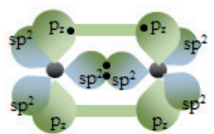
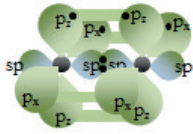
Miscelamento tra 1 orbitale s e 1 orbitale p produce 2 orbitali sp di simmetria lineare. Nell'atomo così ibridato si hanno 2 orbitali sp³ e 2 orbitali p: p_x e p_y.

Miscelamento tra 1 orbitale s e 2 orbitali p produce 3 orbitali sp² di simmetria trigonale planare. Nell'atomo così ibridato si hanno 3 orbitali sp² e 1 orbitale p_z.

Miscelamento tra 1 orbitale s e 3 orbitali p produce 4 orbitali sp³ di simmetria tetraedrica. Nell'atomo così ibridato si ha 4 orbitali sp³.



- Secondo la teoria del legame di valenza, il carbonio con gli orbitali ibridizzati sp, sp², sp³ forma i seguenti tipi di legame.

etano: legami semplici	etilene: legami doppi	acetilene: legami tripli
<i>orbitali sp^3</i>	<i>orbitali sp^2</i>	<i>orbitali sp</i>
		
legame σ	Un legame σ e un legame π	Un legame σ e due legami π
geometria tetraedrica	geometria trigonale planare	geometria lineare
lunghezza di legame C-C		
153,51pm	133,9pm	120,3pm

Fanno parte del comitato scientifico di «Architetture della materia» Justyna Niewiadomska Kaplar, Karol Kakarenko, Katarzyna Joachimowska.

Ultimi volumi pubblicati

- #1 Justyna Niewiadomska Kaplar, *Modello ID. Un nuovo approccio per l'interpretazione dei meccanismi di relazione tra gli atomi nelle molecole. Microstruttura della materia: ingegneria e design*