

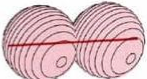
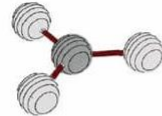

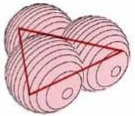
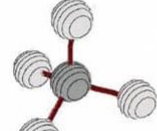

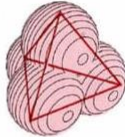
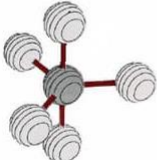


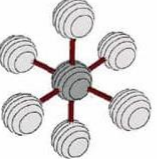




Lezione 12 – Struttura e forma delle molecole

Formula	Molecular geometry	Number of electron pairs	Predicted bond angles	Geometric figure	Picture of electron clouds
BCl_2		2	180°	 Straight line (linear)	
BCl_3		3	120°	 Equilateral triangle (trigonal)	
CCl_4		4	109.5°	 Tetrahedron (tetrahedral)	
PF_5		5	$120^\circ, 90^\circ$	 Trigonal bipyramid (trigonal bipyramidal)	
SF_6		6	90°	 Octahedron (octahedral)	

Struttura e forma delle molecole

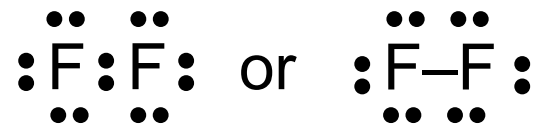
- Strutture di Lewis di molecole e ioni
- Energie di legame per il calcolo dei calori di reazione
- Teoria VSEPR (valence-shell electron-pair repulsion) e forma delle molecole
- Forma molecolare e polarità

Formule di Lewis
Coppie di legame e coppie solitarie

- In un legame covalente gli atomi condividono elettroni per raggiungere un livello elettronico esterno completo, formando coppie di elettroni
- Una coppia di elettroni condivisi si chiama **coppia condivisa** o **coppia di legame**.

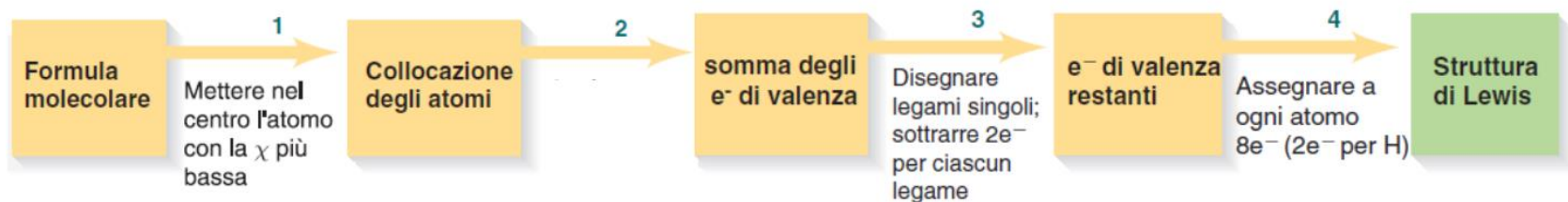


- Una coppia di elettroni che si trova nel livello più esterno ma non partecipa al legame si chiama **coppia solitaria** o **coppia non condivisa (lone pair)**.



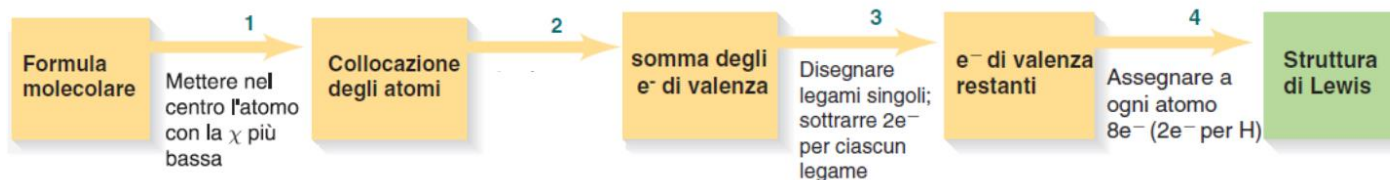
- Regola dell'ottetto: quando gli atomi si legano, essi cedono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere un livello esterno con 8 (2 per H, Li, Be) elettroni.
- La regola dell'ottetto presenta diverse eccezioni (vedi di seguito)

Dalla formula molecolare alla formula di Lewis



- Scrivere i simboli chimici degli atomi secondo la disposizione che mostra quali atomi sono legati fra loro
- Solitamente l'atomo centrale è il meno elettronegativo ma vi sono numerose eccezioni (es. H_2O , NH_3)
- Le strutture di Lewis non danno informazioni sulla forma molecolare

Esempio: NF_3



**Formula
Molecolare**

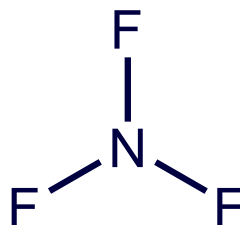
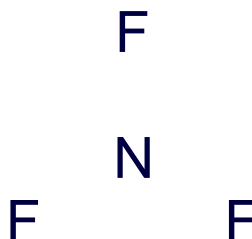
**Collocazione
degli atomi**

**Somma degli
 e^- di valenza**

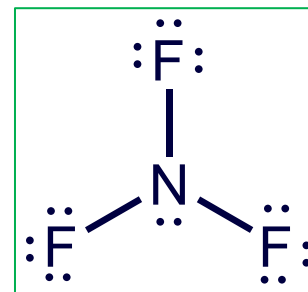
**e^- di valenza
restanti**

**Struttura di
Lewis**

N ha χ minore di F; N si colloca al centro

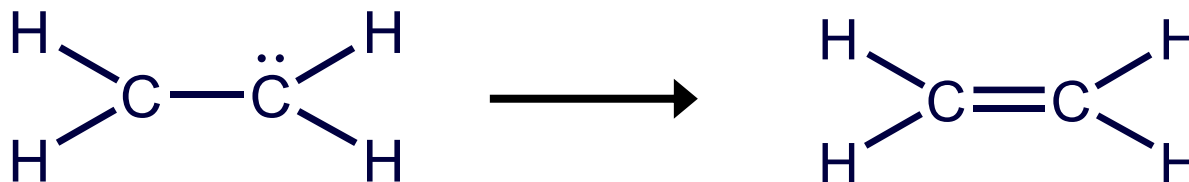
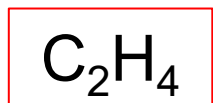


$$\begin{array}{r} 1 \times \text{N} = 1 \times 5 = 5e^- \\ 3 \times \text{F} = 3 \times 7 = 21e^- \\ \hline \text{Totale} = 28e^- \end{array}$$



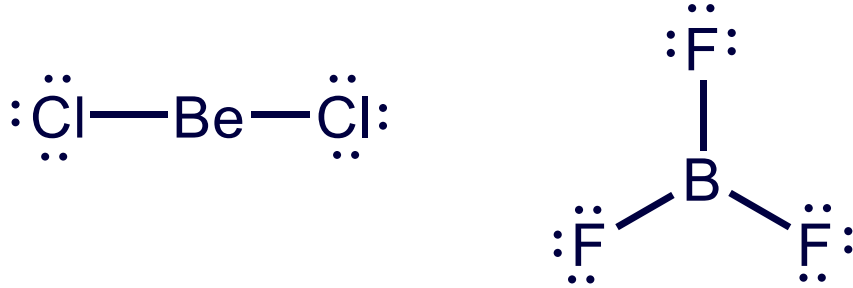
Legami multipli

- Se un atomo **centrale** non raggiunge l'ottetto con i legami singoli, si formano uno o due legami multipli convertendo una/due coppie solitarie di uno degli atomi circostanti in una/due coppie di legame con l'atomo centrale



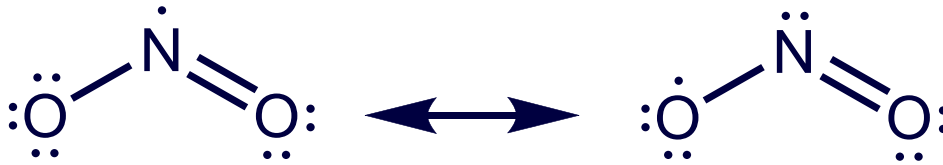
Eccezioni alla regola dell'ottetto

Molecole con atomi elettrone deficienti

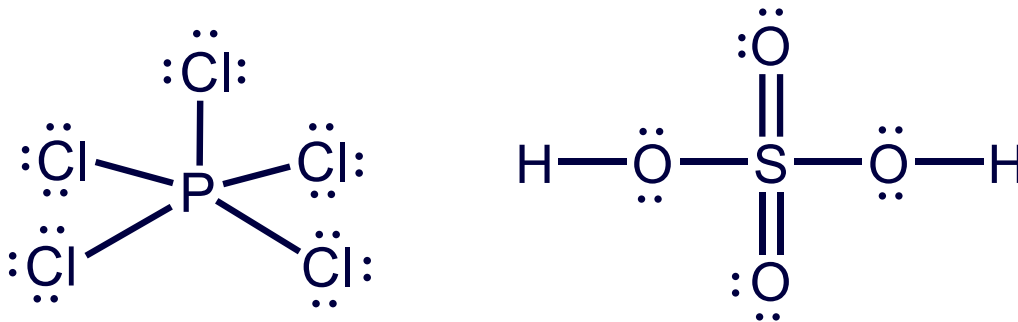


B e Be sono elettrone deficienti.

Specie con numero dispari di elettroni



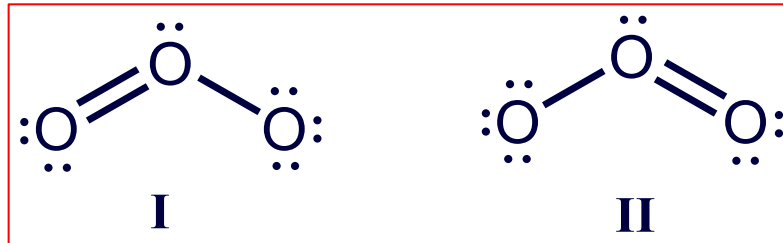
Gusci di valenza espansi



L'espansione del guscio di valenza è possibile solo per i **non metalli del Periodo 3 o più alto** perchè questi elementi hanno **orbitali d** disponibili.

Strutture di risonanza

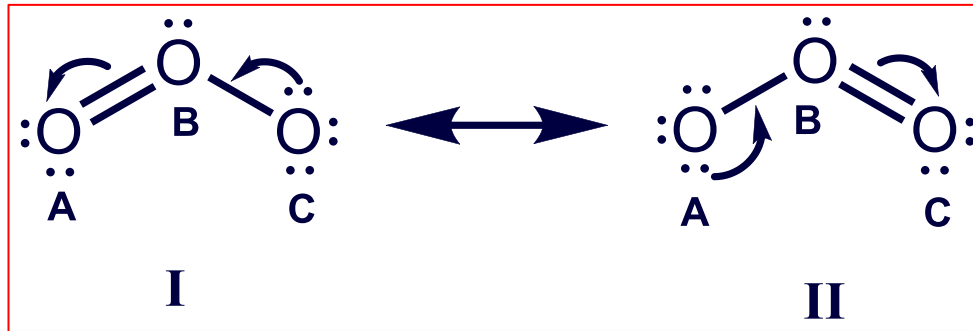
- O_3 può essere descritto da 2 strutture di Lewis:



- Le strutture sono entrambe corrette e descrivono la **stessa** molecola
- **Nessuna delle due** strutture di Lewis rappresenta O_3
- Le lunghezze di legame e le energie di legame reali indicano che i due legami tra gli atomi di O in O_3 sono identici, con proprietà intermedie tra un legame semplice e un legame doppio

Strutture di risonanza -

- La struttura di O_3 è rappresentata più correttamente da due strutture di Lewis, dette **strutture di risonanza** (o **forme di risonanza**)



- Una specie (come O_3) rappresentata da più di una formula di Lewis valida, è detta un **ibrido di risonanza**
- Le forme di risonanza **non rappresentano dei veri legami**
 O_3 **non** si trasforma continuamente tra le sue due forme di risonanza
- La **vera struttura** di un ibrido di risonanza è una **media** delle sue forme di risonanza

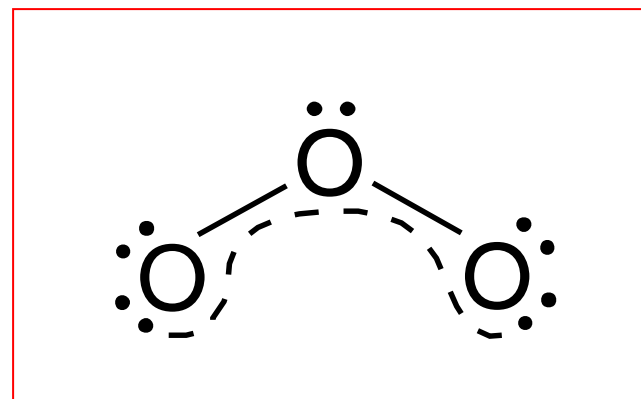
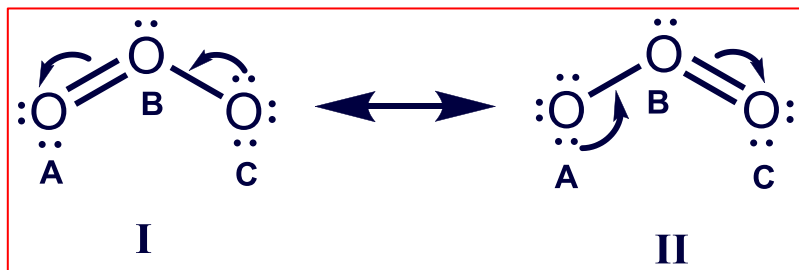
L'ibrido di risonanza



- Un mulo è una miscela genetica, un ibrido, di un cavallo e un asino; non è un cavallo in un istante e un asino nell'istante successivo.

Delocalizzazione degli elettroni

- Nelle strutture di Lewis gli elettroni sono **localizzati** su un singolo atomo (lone pairs) o in un legame tra due atomi (coppia condivisa)
- In un **ibrido di risonanza**, gli elettroni sono **delocalizzati**: la densità elettronica è “distribuita” su più atomi adiacenti

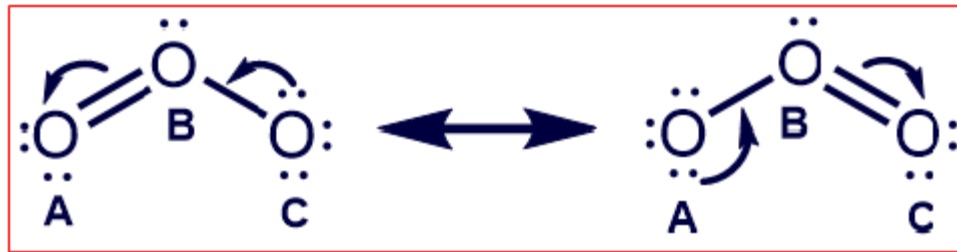


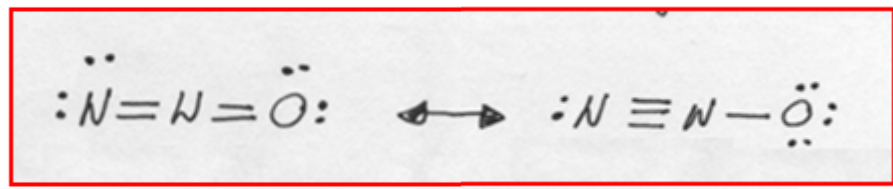
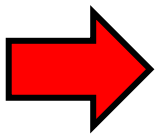
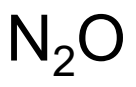
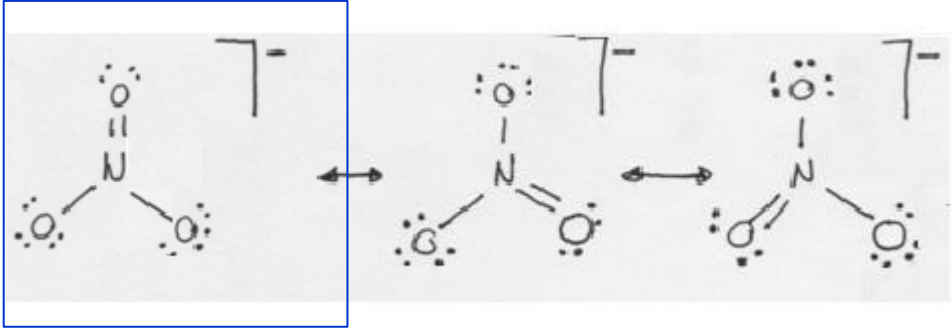
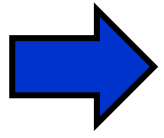
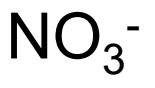
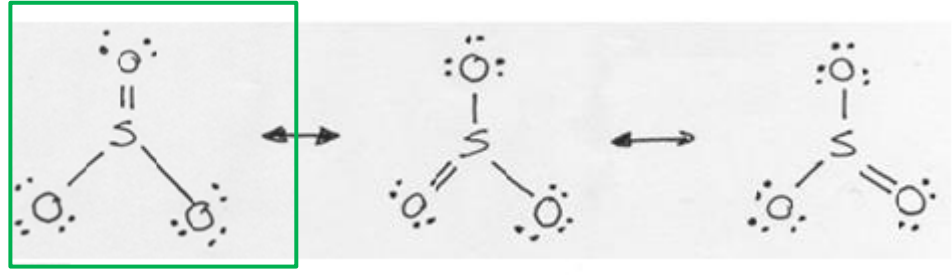
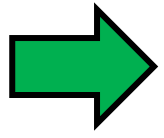
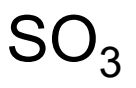
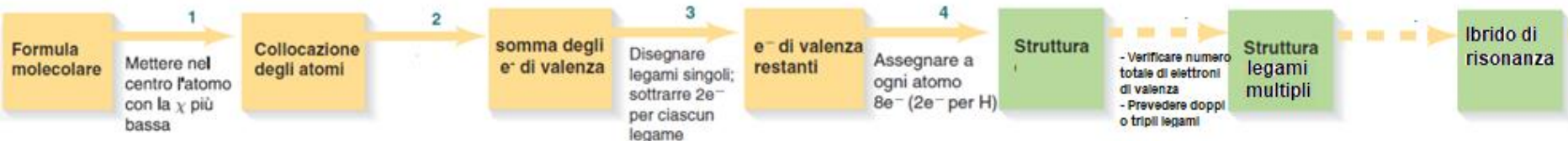
- L'ibrido di risonanza è disegnato con una linea curva tratteggiata per rappresentare le coppie delocalizzate:

Ordini di legame frazionari

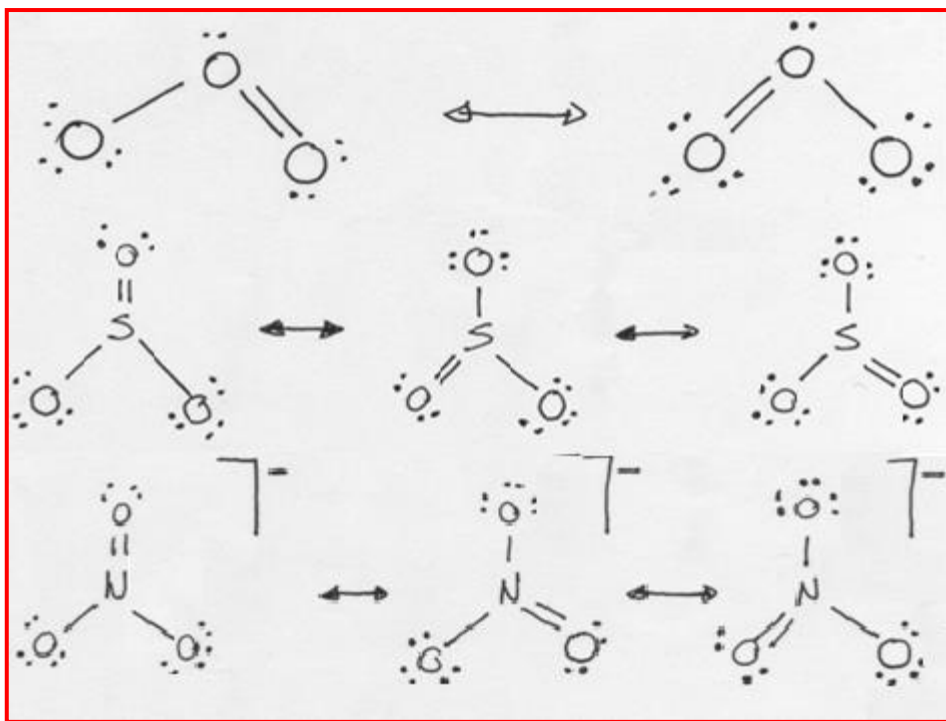
- Gli ibridi di rsonanza hanno spesso **ordine di legame frazionario**.

Per O₃, ordine di legame = $\frac{3 \text{ coppie di e}^-}{2 \text{ coppie di atomi legati}} = 1,5$

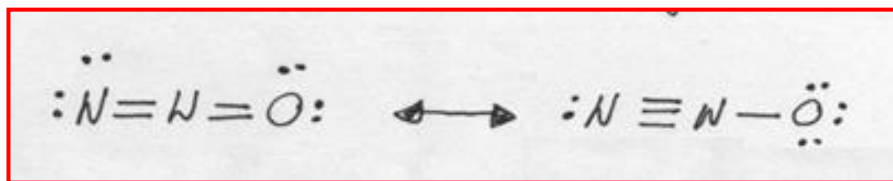




- Quando vi sono più strutture di risonanza di energia identica, tutte contribuiscono egualmente a determinare la struttura della molecola



- Quando vi sono strutture di risonanza di energia differente, il contributo di una forma è tanto meno rilevante quanto più elevata è la sua energia

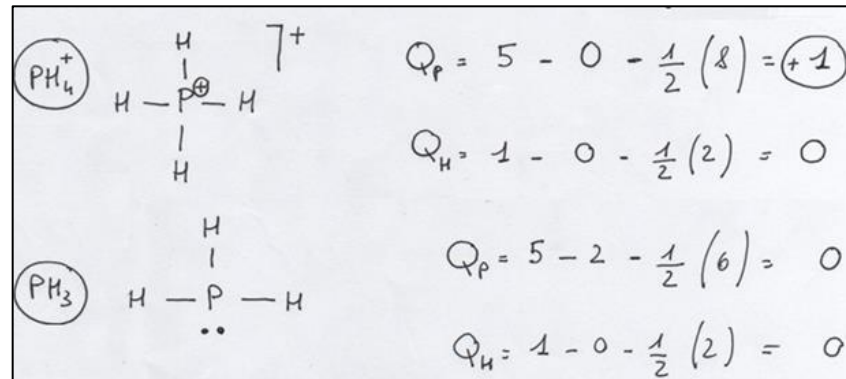


Carica formale

- Nelle strutture di Lewis **la carica formale** è la carica elettronica apparente di ogni atomo in una molecola ovvero la carica che un atomo avrebbe se gli elettroni fossero tutti **ugualmente** condivisi.
- E' un metodo approssimato e semplificato per descrivere le strutture che possono essere utilizzate per valutare le formule di risonanza
- Consente di eliminare strutture di risonanza meno probabili o suggerisce la presenza di legami multipli

$$Q_F = N_A - N_{LP} - \frac{1}{2} N_{BP}$$

- N_A numero di elettroni di valenza;
- N_{LP} numero di elettroni delle coppie non condivise
- N_{BP} numero di elettroni delle coppie di legame



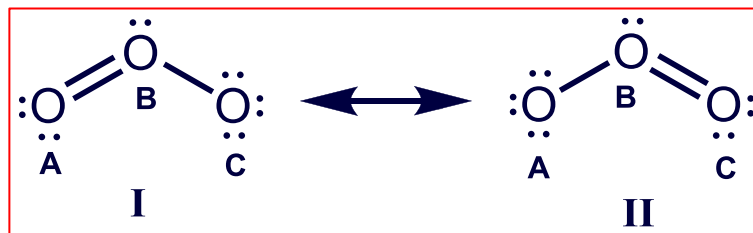
- La carica reale della molecola o dello ione è uguale alla somma delle cariche formali

- La carica formale prescinde dall'elettronegatività degli atomi della molecola
→ è la carica che tutti gli atomi avrebbero se avessero tutti la stessa elettronegatività
- La carica formale indica una tendenza all'accumulo di cariche positive e negative dovuto alla formazione dei legami e alla presenza di doppietti solitari

Esempio: O_3 – Carica formale

$$Q_F = N_A - N_{LP} - \frac{1}{2} N_{BP}$$

- N_A numero di elettroni di valenza;
- N_{LP} numero di elettroni delle coppie non condivise
- N_{BP} numero di elettroni delle coppie di legame



$$O_A [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

$$O_B [6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

$$O_C [6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$O_A [6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$O_B [6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

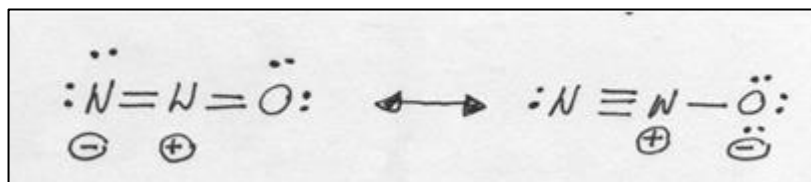
$$O_C [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

- Per entrambe le forme di risonanza la carica formale totale è zero poichè O_3 è una molecola neutra.

Carica formale – Forma di risonanza più importante

- Le cariche formali più piccole (siano esse positive o negative) sono preferibili a quelle più grandi.
- Non sono desiderabili cariche simili su atomi adiacenti.
- Una carica formale più negativa dovrebbe risiedere su un atomo più elettronegativo.

Esempio:

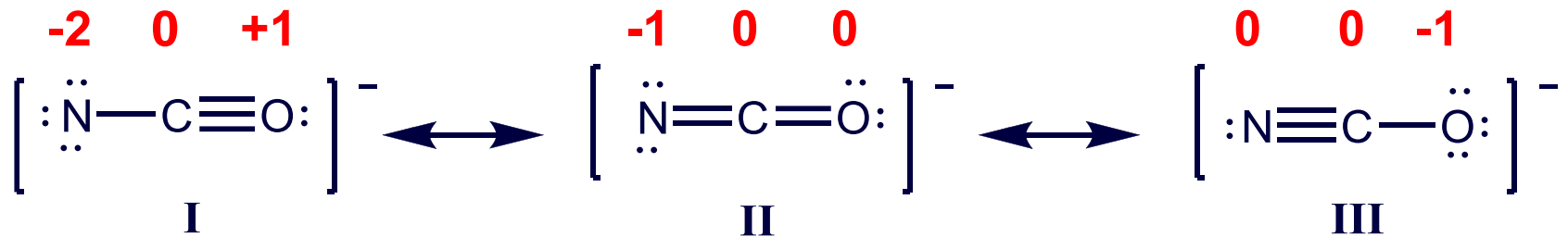


L'ossigeno è più elettronegativo dell'azoto.

La seconda formula di struttura è più importante della prima

Esempio: ione isocianato NCO⁻

- 3 possibili forme di risonanza:



- E' preferibile la forma di risonanza con le minori cariche.
La forma di risonanza I **non** contribuisce significativamente.
- Una carica formale negativa dovrebbe trovarsi su un atomo più elettronegativo.
La forma di risonanza III è preferibile rispetto alla II.
- La struttura complessiva dello ione NCO⁻ è una **media** delle tre forme, ma la **forma di risonanza III** contribuisce **maggiormente** alla media.

Carica formale e numero di ossidazione

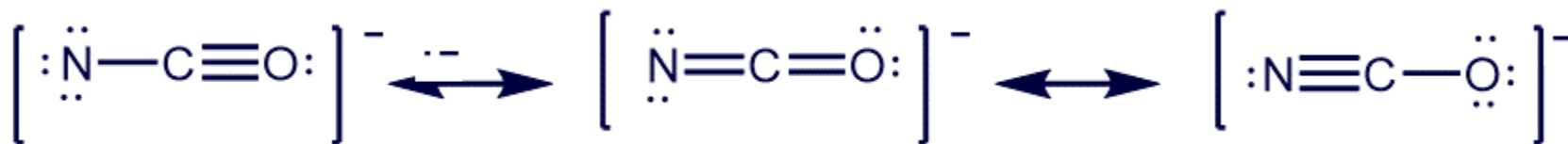
- Nella determinazione della *carica formale*, gli elettroni di legame sono *condivisi ugualmente* dagli atomi
- La carica formale di un atomo può essere diversa nelle diverse forme di risonanza

Cariche formali

-2 0 +1

-1 0 0

0 0 -1



-3 +4 -2

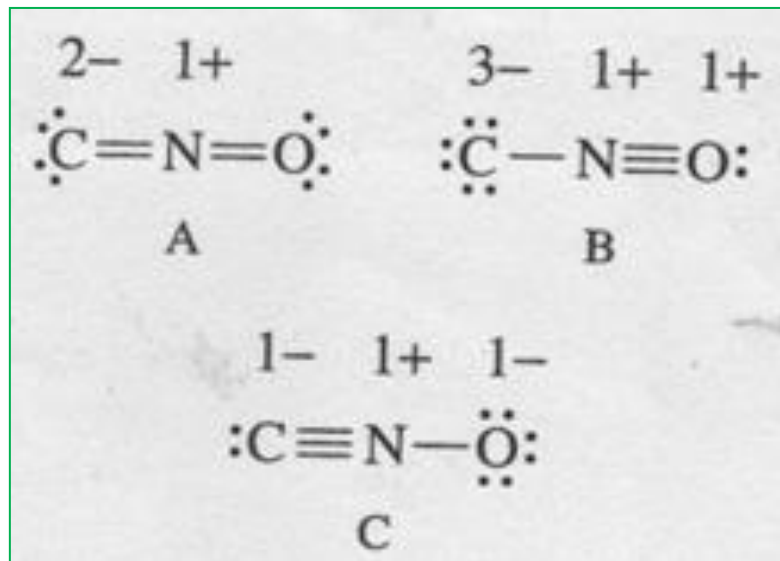
-3 +4 -2

-3 +4 -2

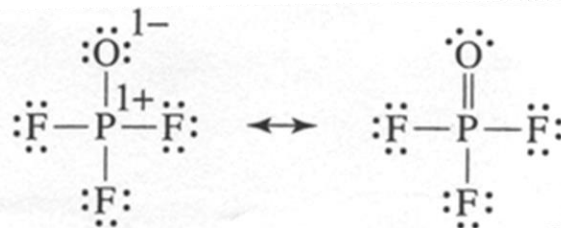
Numeri di ossidazione

- Nella determinazione del *numero di ossidazione*, gli elettroni di legame si considerano *trasferiti* all'atomo *più* elettronegativo
- Il numero di ossidazione di un atomo è lo *stesso* in tutte le forme di risonanza.

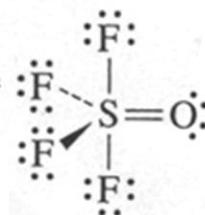
Esempio: ione CNO^-



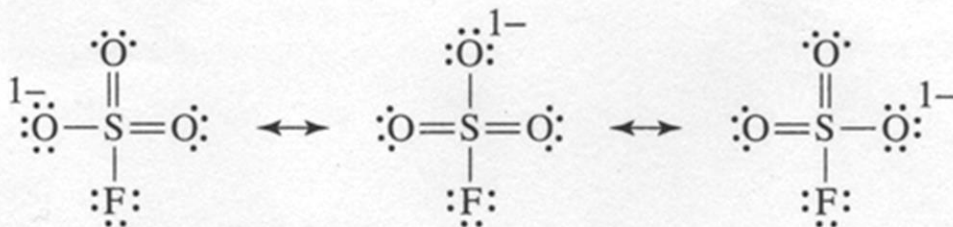
POF_3 : The octet rule results in single P—F and P—O bonds; formal charge arguments result in a double bond for P=O. The actual distance is 143 pm, considerably shorter than a regular P—O bond (164 pm).



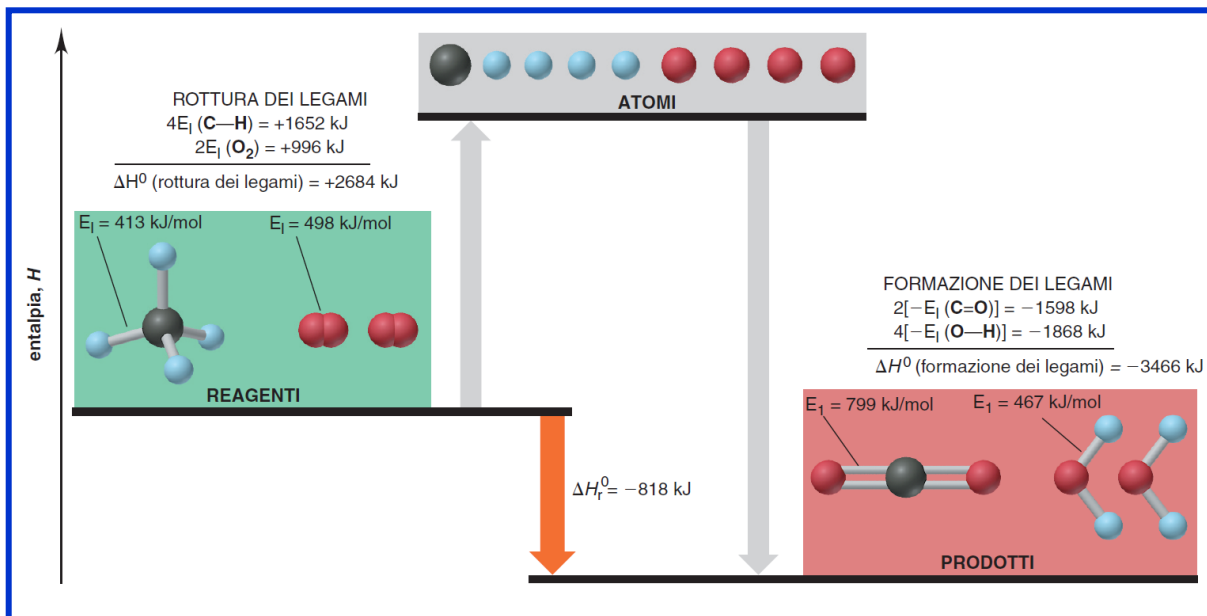
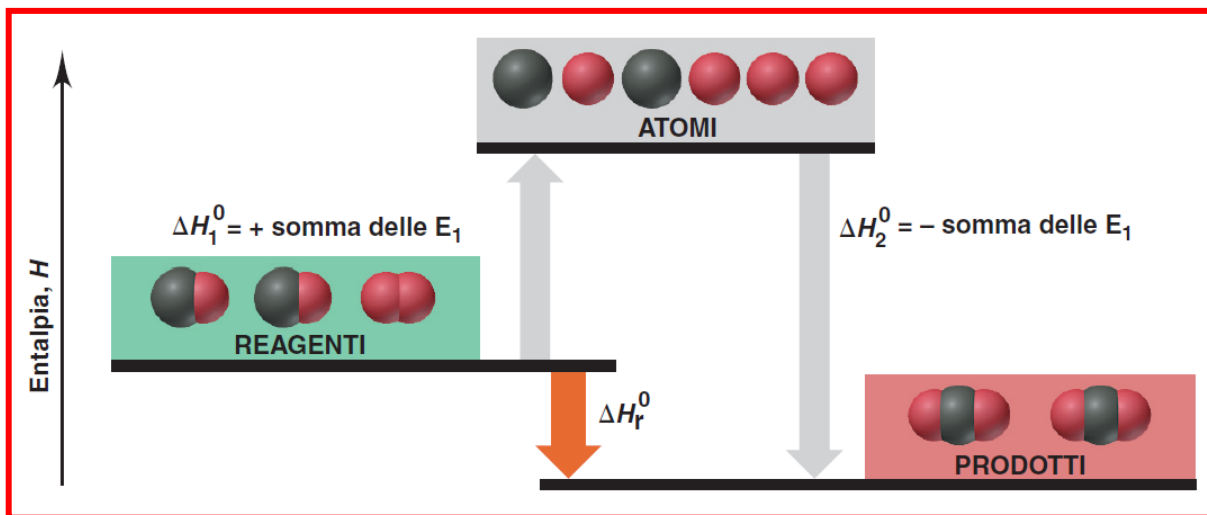
SOF_4 : This is a distorted trigonal bipyramidal structure, with an S=O double bond and S—F single bonds required by formal charge arguments. The short 140 pm S=O bond length is in agreement.



SO_3F^- : This is basically a tetrahedral structure, with two double bonds to oxygen atoms and single bonds to fluorine and the third oxygen. The S—O bond order is then 1.67, and the bond length is 143 pm, shorter than the 149 pm of SO_4^{2-} , which has a bond order of 1.5.



Uso delle energie di legame per calcolare ΔH_r

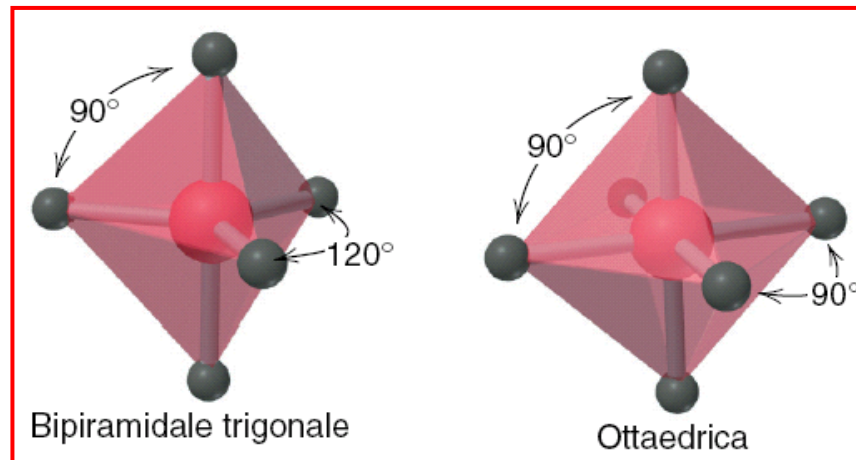
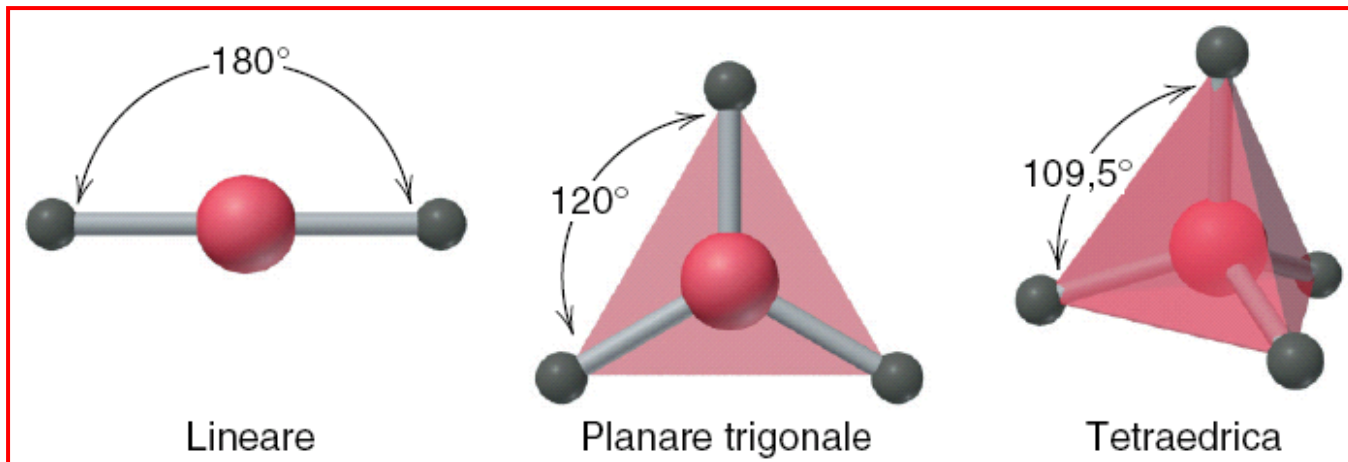


La forma delle molecole

Teoria VSEPR (valence-shell electron-pair repulsion)

VSEPR-Valence Shell Electron Pair Repulsion

- La **teoria della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza** fornisce un metodo per prevedere la forma delle molecole sulla base della repulsione elettrostatica di coppie di elettroni
- Le coppie elettroniche, di legame o non condivise, occupano una posizione nello spazio che le allontani il più possibile per minimizzare la repulsione reciproca



VSEPR- La forma della molecola

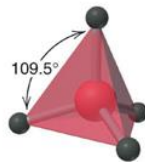
- La **disposizione dei gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale è definita dalle coppie di elettroni di legame e di non legame
- Per la disposizione geometrica dei gruppi di elettroni, un legame multiplo (doppio o triplo) si considera formato da un'unica coppia di elettroni; un elettrone spaiato come una coppia solitaria (l'intensità delle loro repulsioni è però diversa)



- La **forma della molecola** è determinata dalla disposizione geometrica degli atomi trascuando le coppie solitarie.

E' definita solo dalla disposizione dei nuclei uniti da legami.

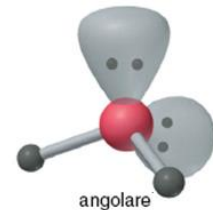
NH₃, tre coppie di legame, una coppia solitaria → molecola piramidale trigonale,
H₂O, due coppie di legame, due coppia solitaria → molecola angolare



Quattro coppie di elettroni
Disposizione tetraedrica



NH₃,
forma piramidale
trigonale,



H₂O,
forma angolare

- La forma molecolare può essere classificata con la notazione



A = atomo centrale

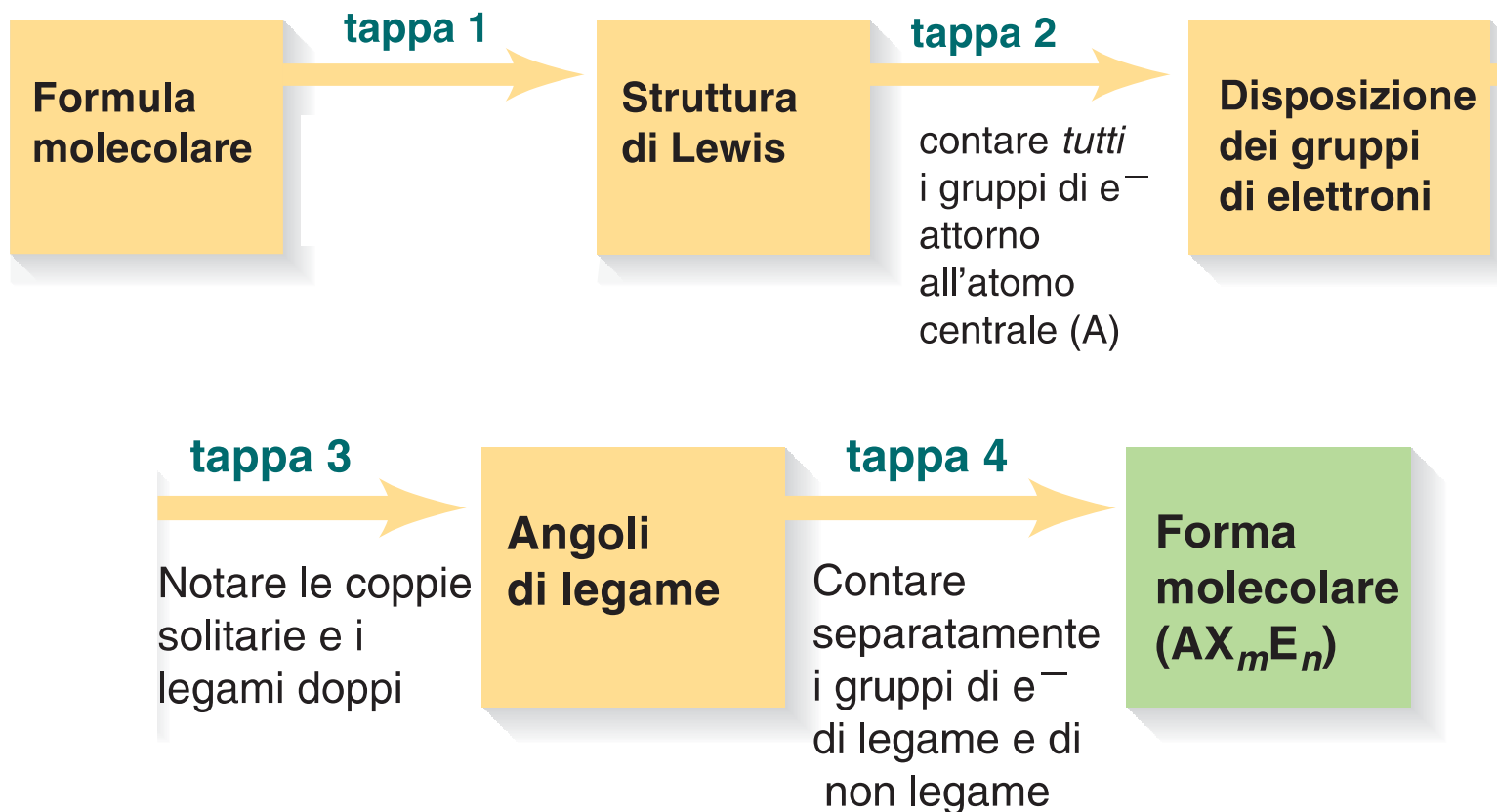
X = atomo circostante

E = gruppo di e⁻ di valenza di non legame

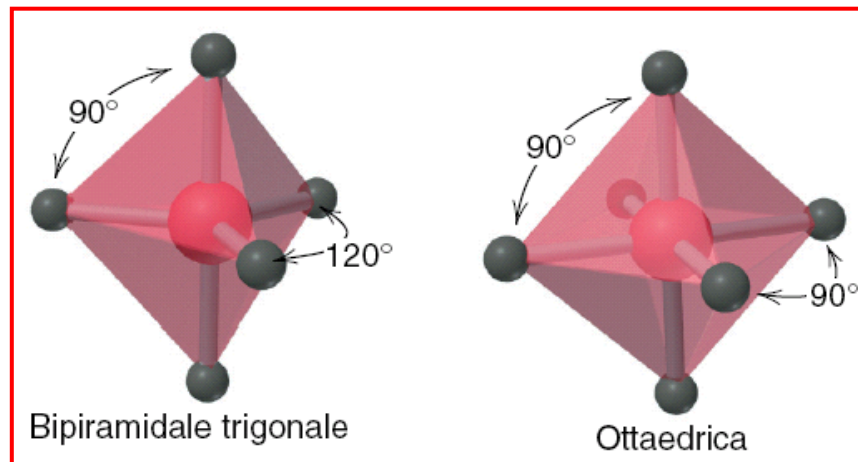
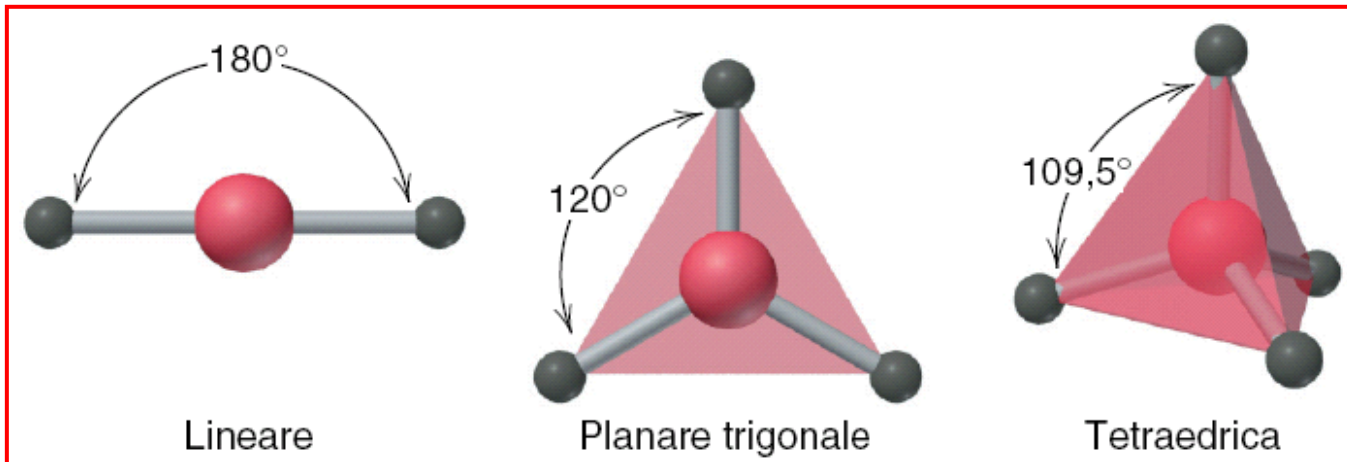
m e n numeri interi

- Numero sterico (NS = m + n): numero di posizioni occupate da atomi e da coppie solitarie attorno ad un atomo centrale

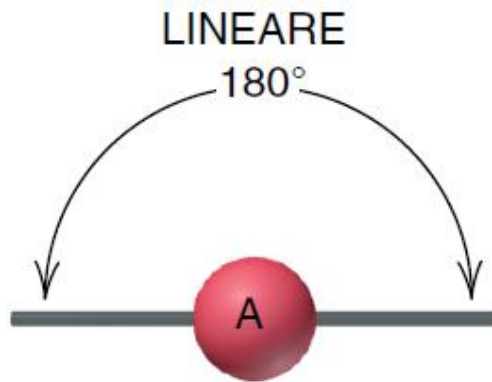
Convertire una formula molecolare in una struttura (forma) molecolare



VSEPR-Valence Shell Electron Pair Repulsion



Disposizione lineare dei gruppi di elettroni

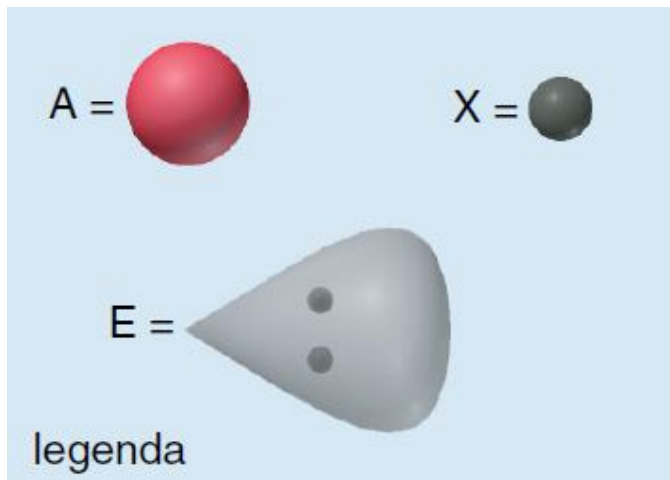


AX_2



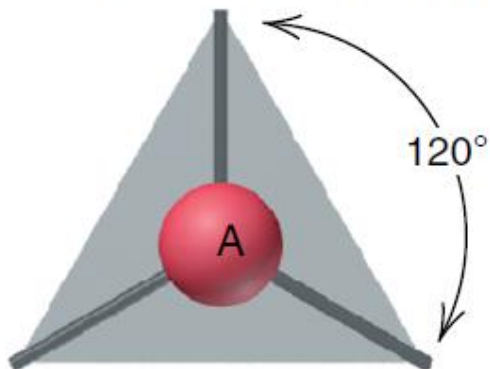
lineare

Esempi: CS_2 , HCN , BeF_2

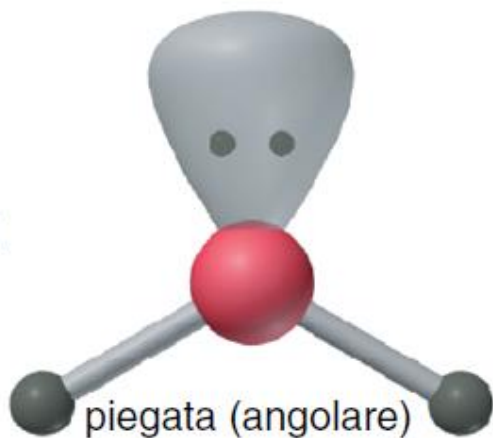


Disposizione trigonale planare dei gruppi di elettroni

PLANARE TRIGONALE



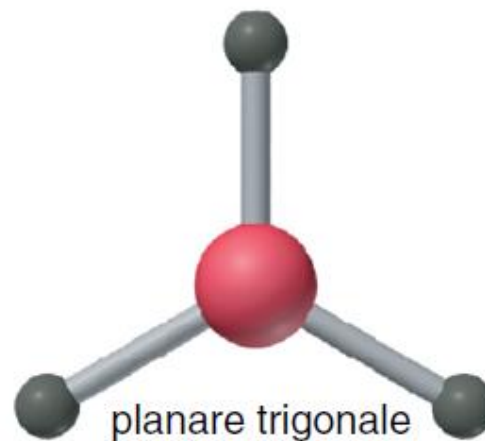
AX_2E



piegata (angolare)

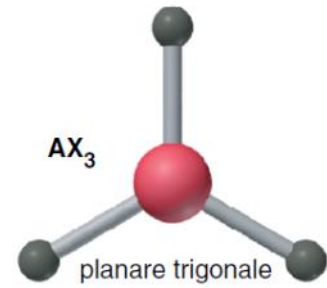
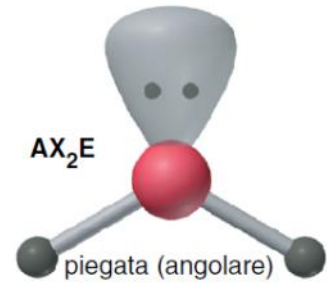
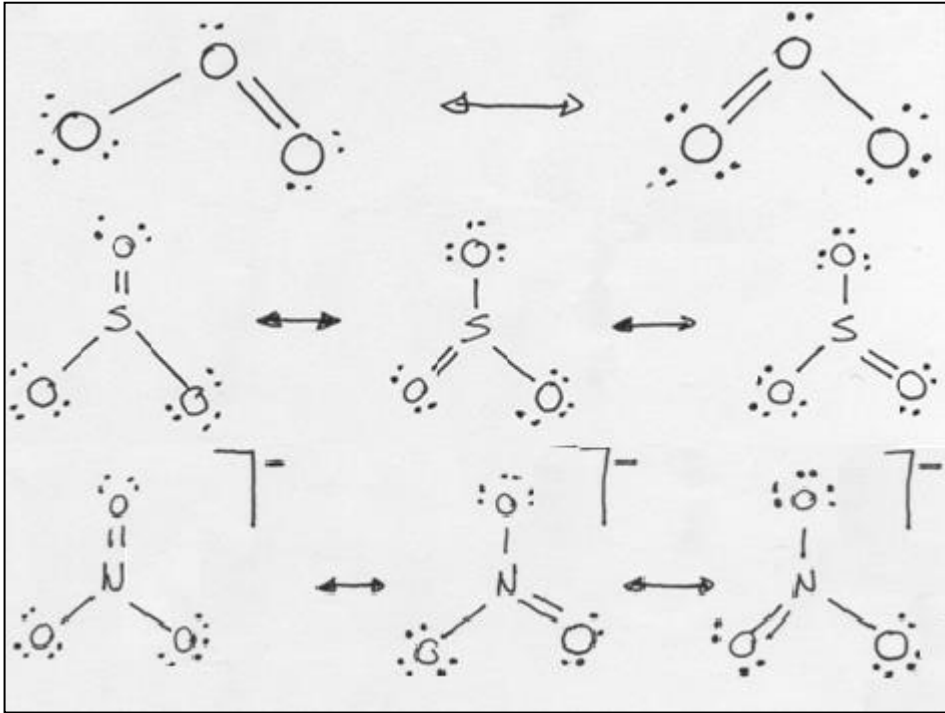
Esempi: SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$

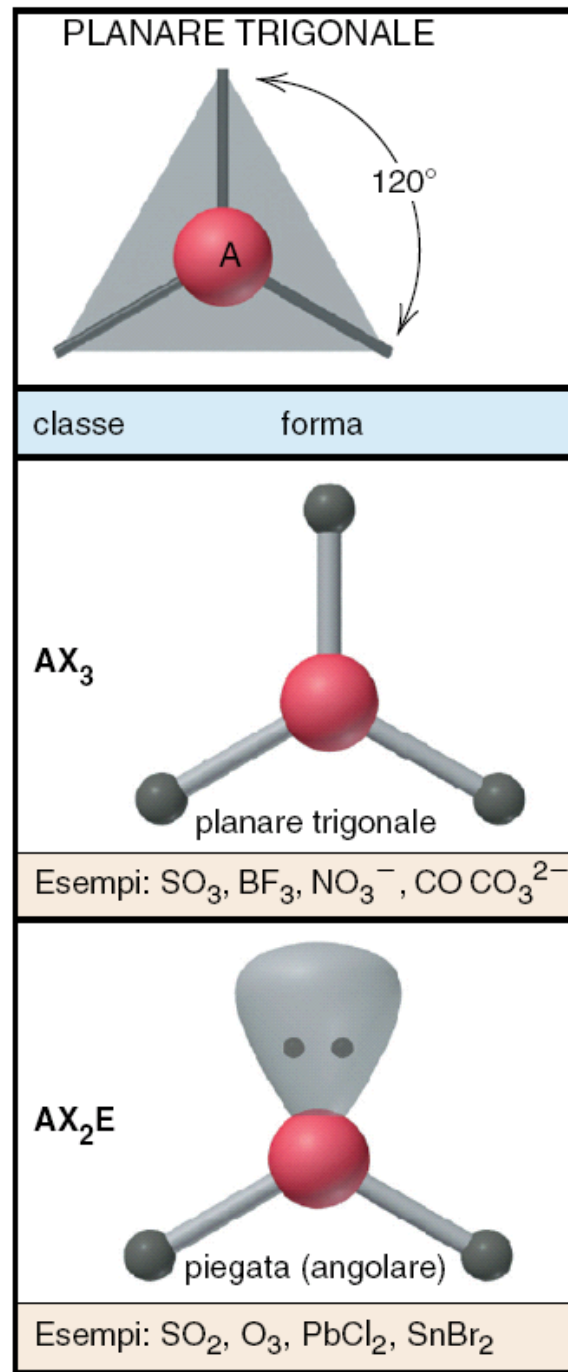
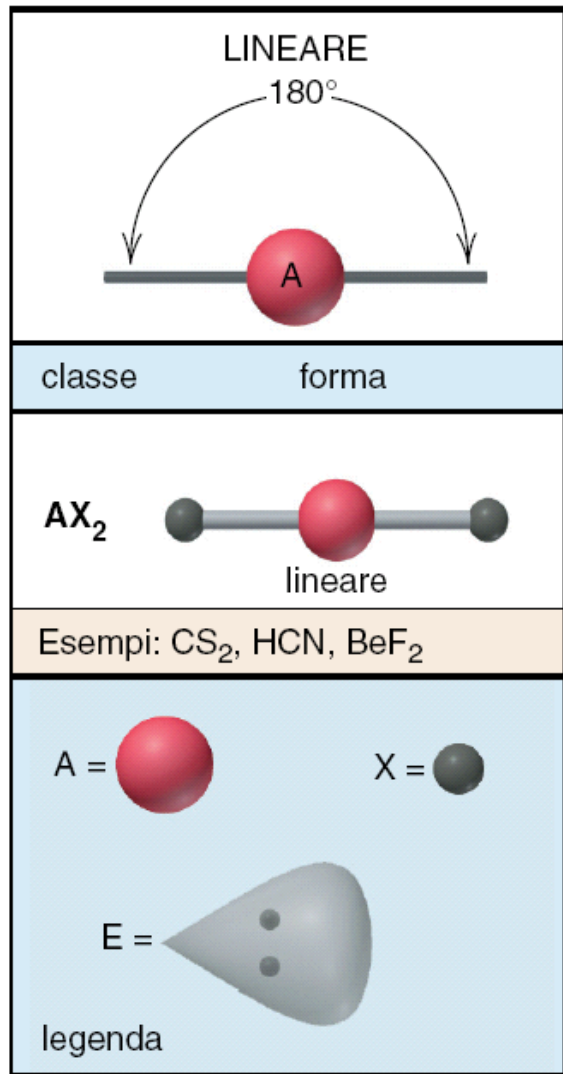
AX_3



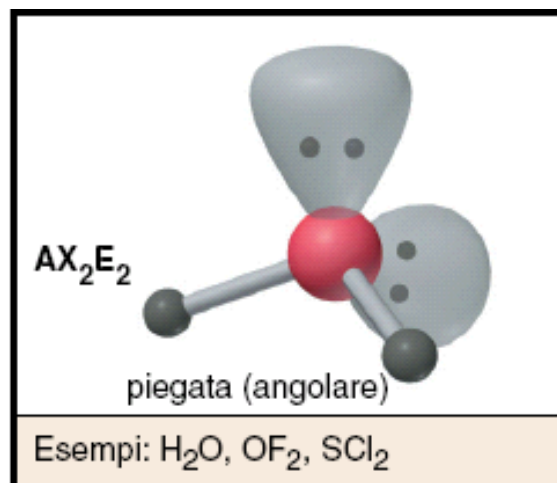
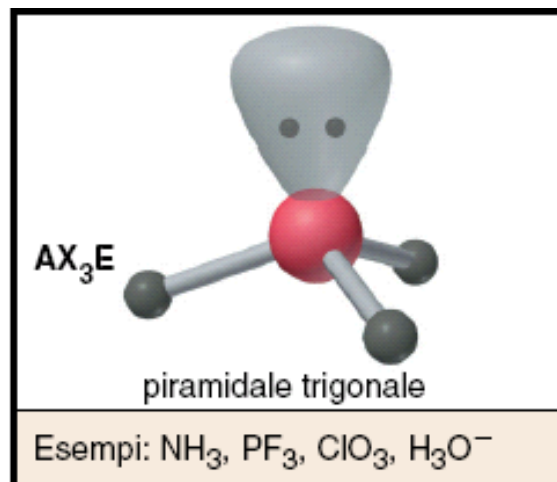
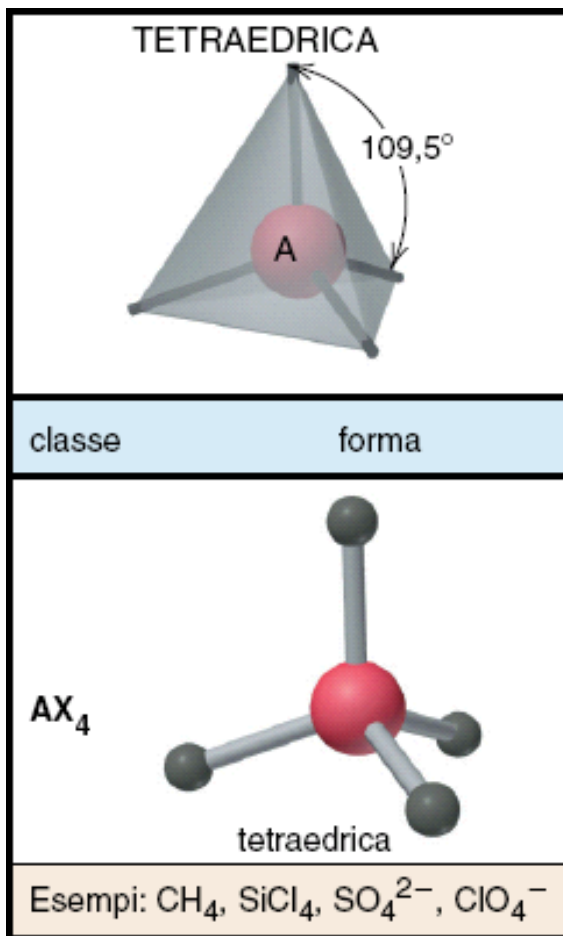
planare trigonale

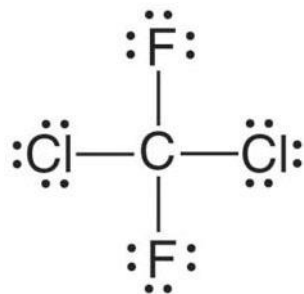
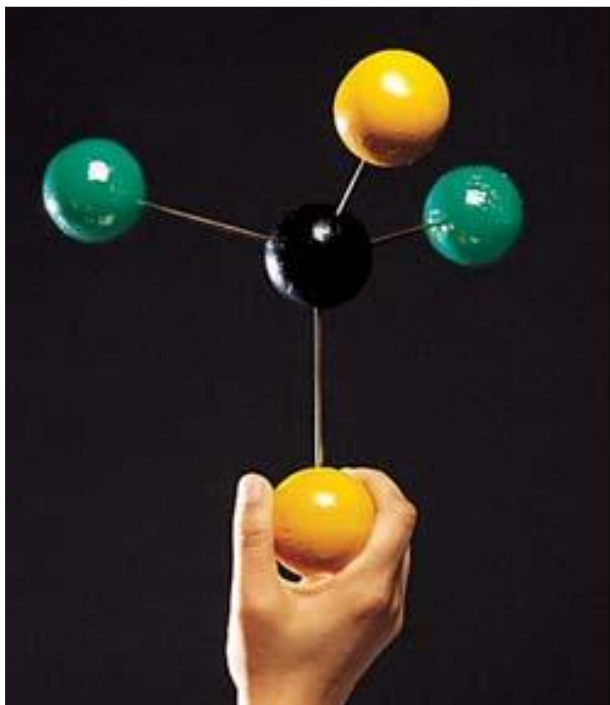
Esempi: SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO , CO_3^{2-}



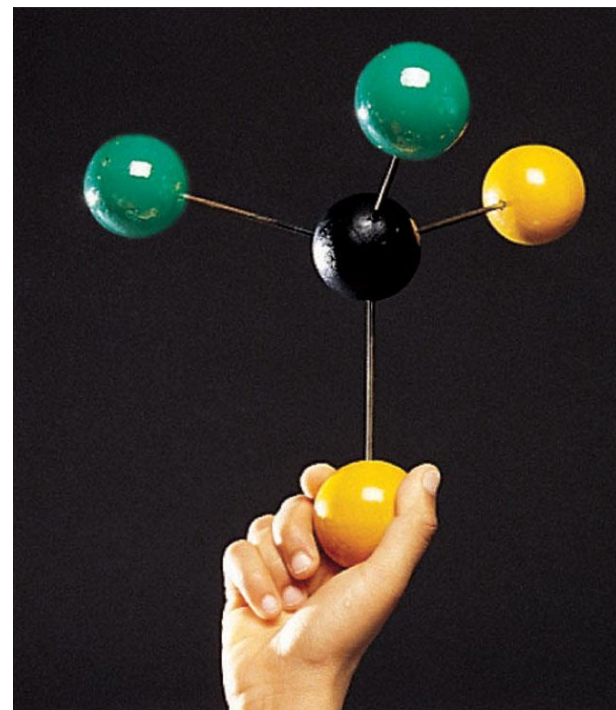
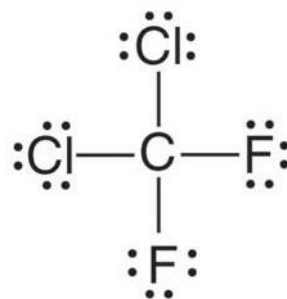


Disposizione tetraedrica dei gruppi di elettroni





uguale a



Ruotare a destra

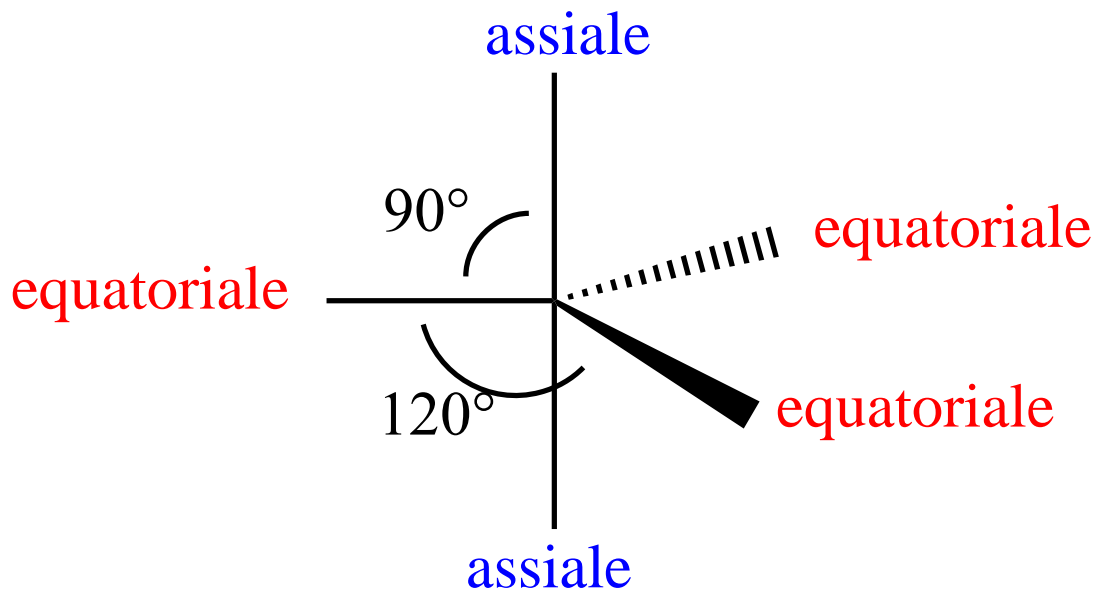


Ruotare a sinistra

Le strutture di Lewis non danno informazioni sulla forma molecolare

Bipiramide trigonale – Posizione assiale ed equatoriale

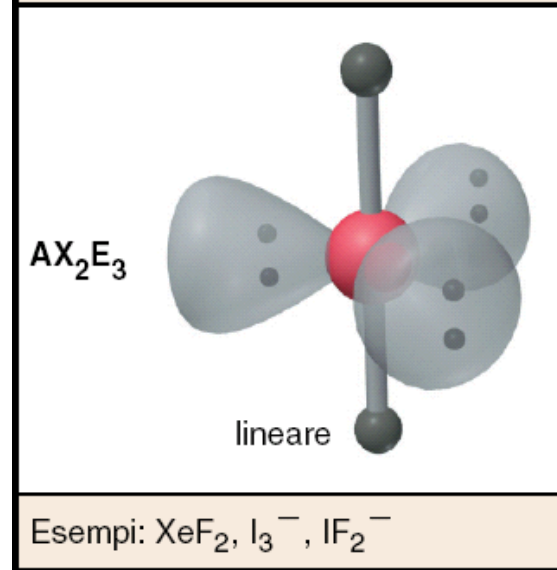
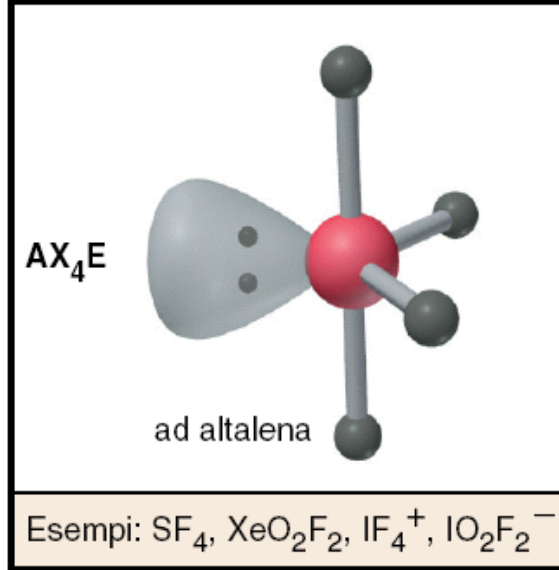
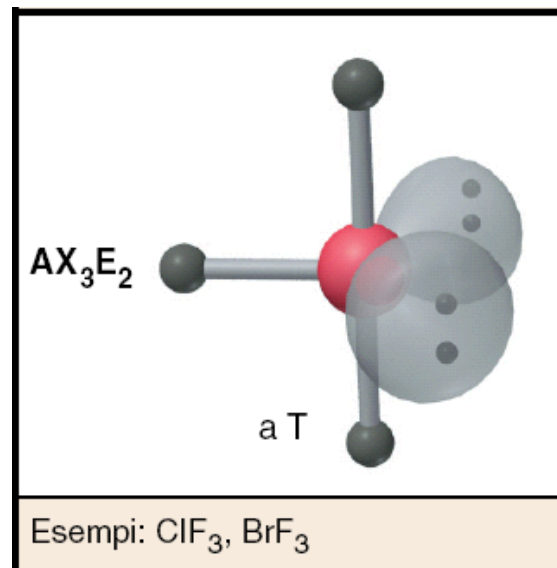
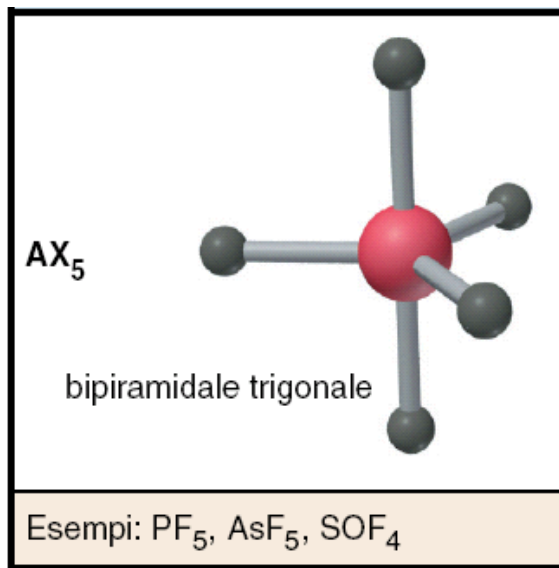
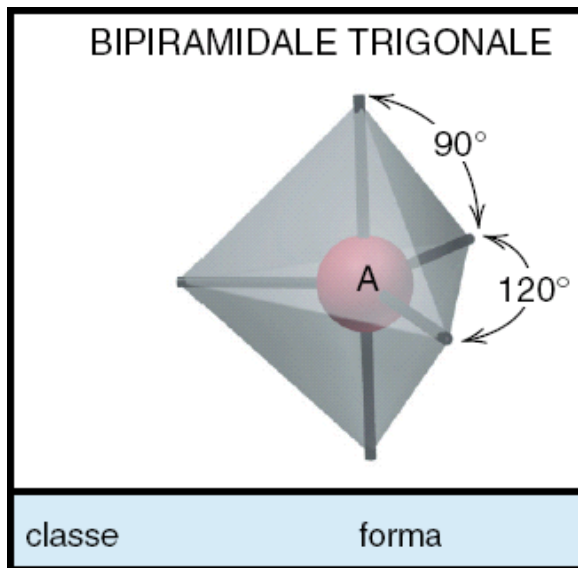
- Un sistema con 5 gruppi di elettroni ha due diverse posizioni per i gruppi di elettroni e due angoli ideali



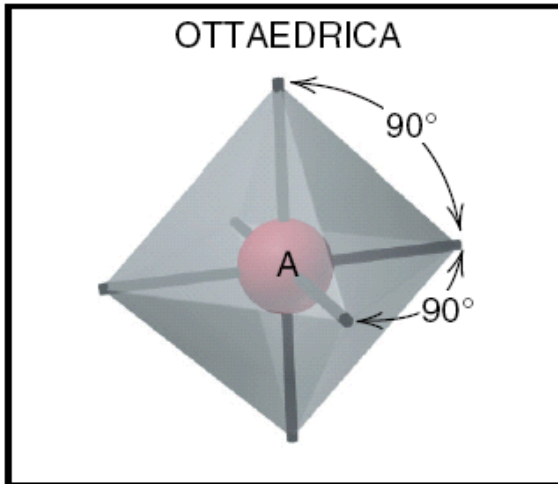
Le repulsioni equatoriale-equatoriale sono più deboli delle repulsioni equatoriale-assiale.

- Quando possibile, i doppietti solitari in un sistema a cinque gruppi di elettroni occupano le posizioni **equatoriali**.

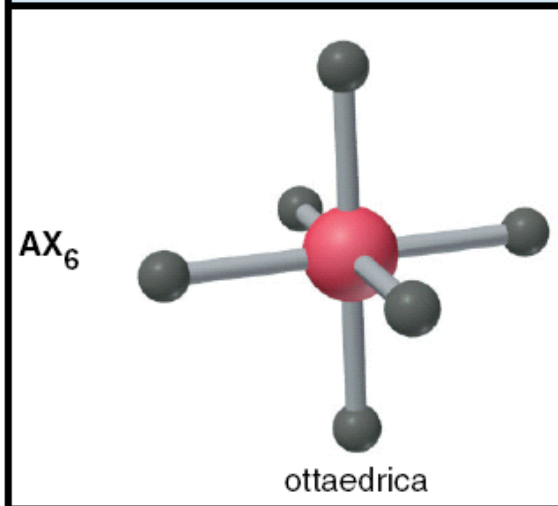
Disposizione a bpiramide trigonale dei gruppi di elettroni



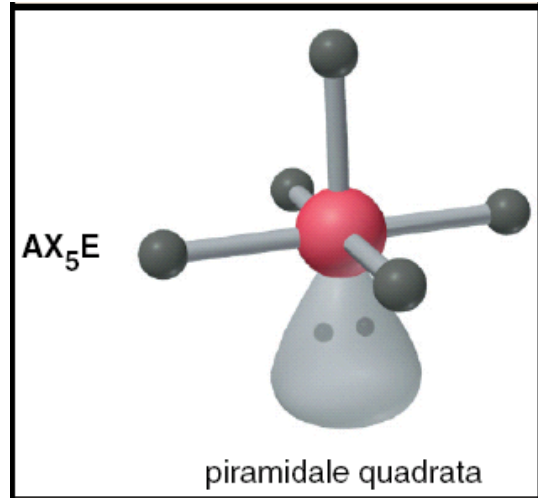
Disposizione ottaedrica dei gruppi di elettroni



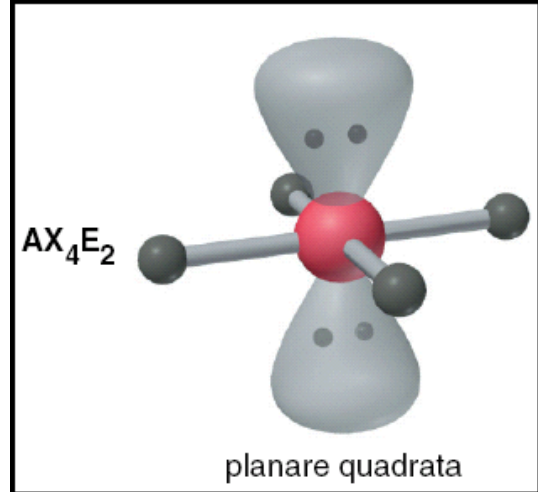
classe forma



Esempi: SF_6 , IOF_5



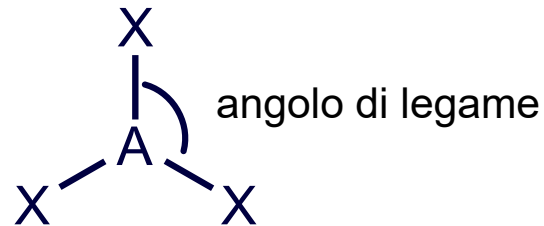
Esempi: BrF_5 , TeF_5^- , $XeOF_4$



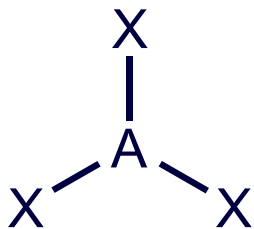
Esempi: XeF_4 , ICl_4^-

Angolo di legame

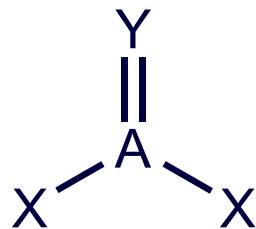
- L'**angolo di legame** è l'angolo formato dai nuclei di due atomi circostanti con il nucleo dell'atomo centrale



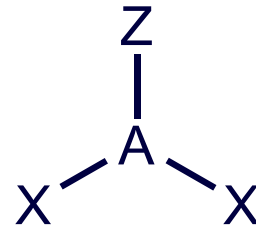
- Gli angoli di legame **ideali** sono determinati da considerazioni geometriche.
In molti casi gli angoli di legame reali differiscono dal valore ideale.



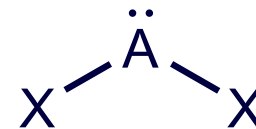
reale = ideale



reale \neq ideale

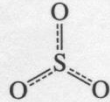
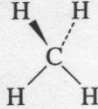
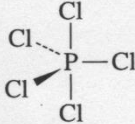


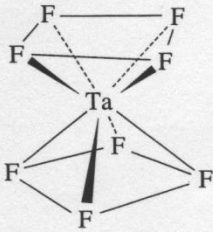


reale \neq ideale



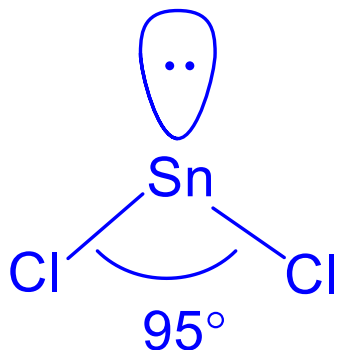
reale \neq ideale

Angolo di legame

<i>Steric number</i>	<i>Geometry</i>	<i>Examples</i>	<i>Calculated bond angles</i>	
2	Linear	CO ₂	180°	O=C=O
3	Planar triangular (trigonal)	SO ₃	120°	
4	Tetrahedral	CH ₄	109.5°	
5	Trigonal bipyramidal	PCl ₅	120°, 90°	
6	Octahedral	SF ₆	90°	
7	Pentagonal bipyramidal	IF ₇	72°, 90°	
8	Square antiprismatic	TaF ₈ ³⁻	70.5°, 99.6°, 109.5°	

Fattori che influenzano gli angoli di legame

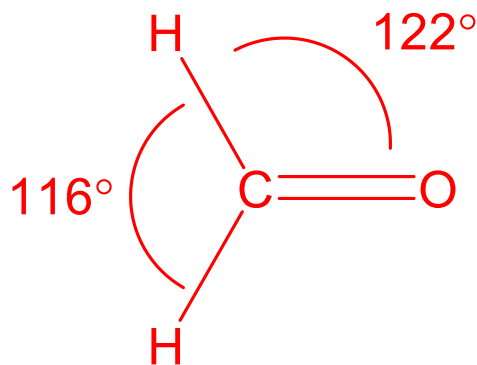
Coppie solitarie (Lone Pairs)



L'angolo ideale è 120°

- Una coppia solitaria respinge gli elettroni di legame più fortemente rispetto a quanto le coppie di elettroni di legame si respingano mutuamente.

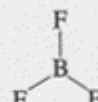
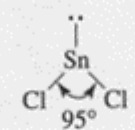
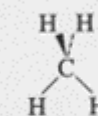
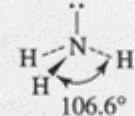
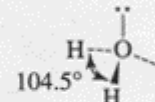
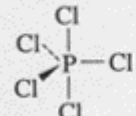
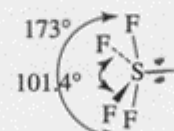
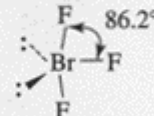
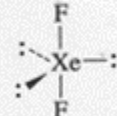


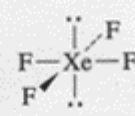
Doppi legami



L'angolo ideale è 120°

- In un doppio legame c'è una densità elettronica maggiore che in un legame singolo, la sua maggiore densità elettronica, respinge i due legami singoli più fortemente rispetto a quanto essi si respingano mutuamente.

- La forma della molecola viene modificata dalla differenza di repulsione elettrostatica fra coppie leganti e copie solitarie.
- La repulsione **coppia solitaria / coppia solitaria**
 - > **coppia solitaria / coppia di legame**
 - > **coppia di legame / coppia di legame**

Steric Number	Number of lone pairs on central atom			
	None	1	2	3
2	$\text{:Cl}=\text{Be}=\text{Cl}:$			
3				
4				
5				
6				

Effetto delle coppie solitarie sulla forma delle molecole

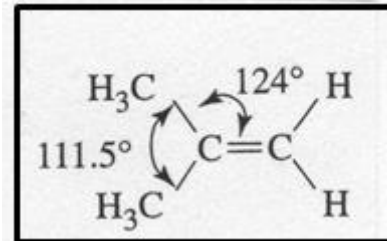
Esempio: ClF_3

	<i>Calculated</i>			<i>Experimental</i>
	A	B	C	
<i>lp-lp</i>	180°	90°	120°	cannot be determined
<i>lp-bp</i>	6 at 90°	3 at 90° 2 at 120°	4 at 90° 2 at 120°	cannot be determined
<i>bp-bp</i>	3 at 120°	2 at 90° 1 at 120°	2 at 90°	2 at 87.5° Axial Cl-F 169.8 pm Equatorial Cl-F 159.8 pm

- Tre possibili strutture VSEPR
- Struttura B ha coppie solitarie (*lp*) molto vicine, struttura meno stabile
- Struttura A ha la distanza massima (180°) tra coppie solitarie (*lp-lp*) ma ha una maggiore repulsione tra coppie solitarie e di legame (*lp-bp*) rispetto a C, in cui la distanza tra coppie solitarie (*lp-lp*) è inferiore (120°).
- Struttura C più stabile di A

Legami multipli

- I doppi ed i tripli legami hanno un effetto repulsivo leggermente maggiore dei legami singoli dovuto agli elettroni π

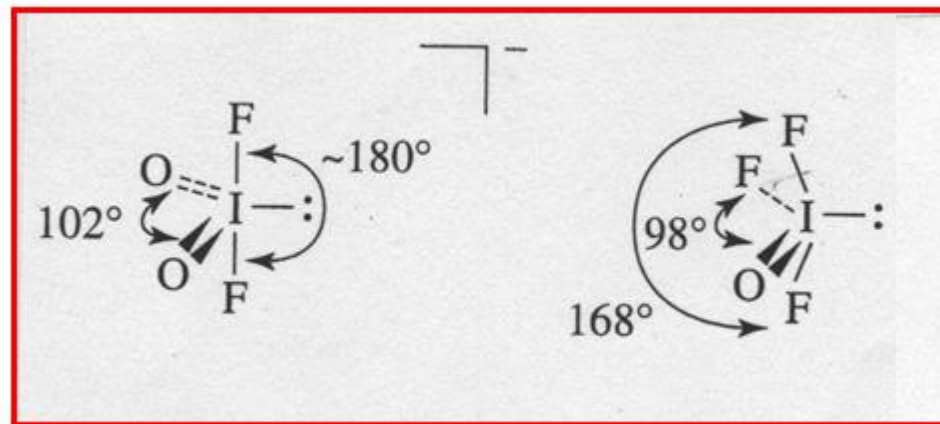


- I legami multipli tendono ad occupare posizioni che minimizzano l'interazione con le coppie solitarie di elettroni
- L'effetto repulsivo segue l'ordine:
coppia solitaria > legame multiplo > legame singolo





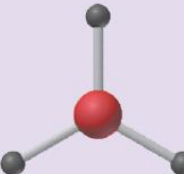



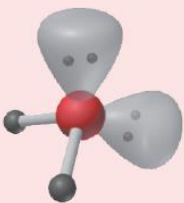
Steric Number	Number of bonds with multiple bond character			
	1	2	3	4
2		O=C=O		
3				
4				
5				
6				

* The bond angles of these molecules have not been determined accurately. However, spectroscopic measurements are consistent with the structures shown.

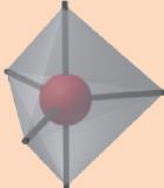

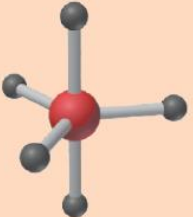
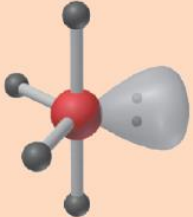
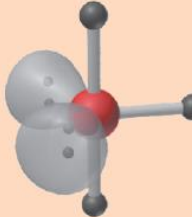
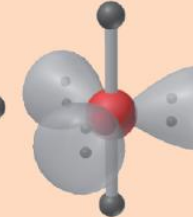
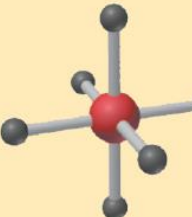
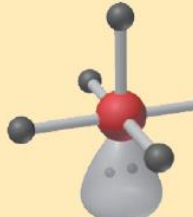
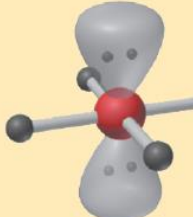
Esempio: strutture con coppie solitarie e legami multipli



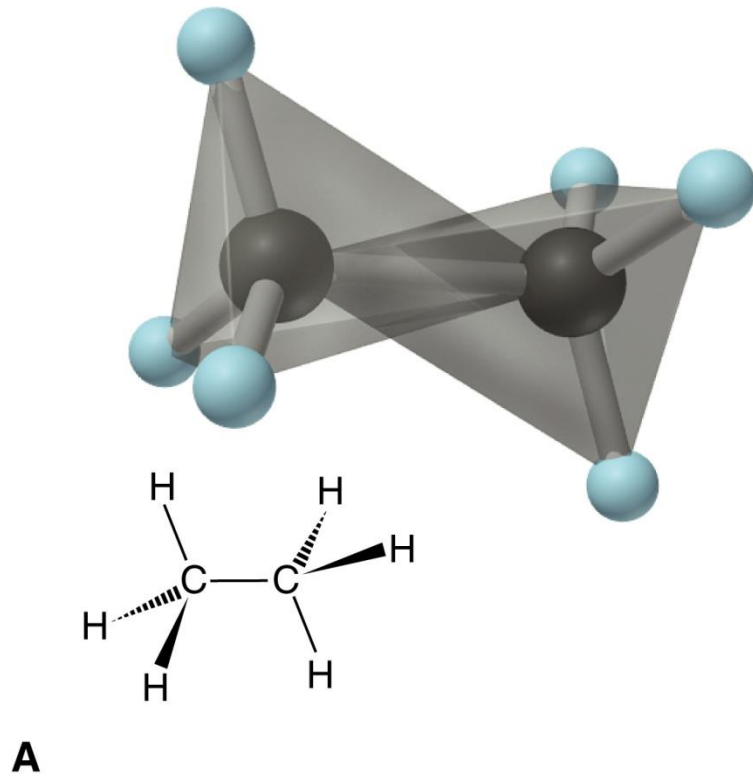
Riepilogo I

Disposizione dei gruppi di e ⁻	 <p>Lineare (2)</p>	 <p>Trigonale planare (3)</p>	 <p>Tetraedrica (4)</p>			
Forma molecolare	 <p>Lineare (AX₂)</p>	 <p>Trigonale planare (AX₃)</p>	 <p>Piegata o angolare (AX₂E)</p>	 <p>Tetraedrica (AX₄)</p>	 <p>Piramide trigonale (AX₃E)</p>	 <p>Piegata o angolare (AX₂E₂)</p>
Numero di gruppi di legame	2	3	2	4	3	2
Angolo di legame	180°	120°	<120°	109.5°	<109.5°	<109.5°

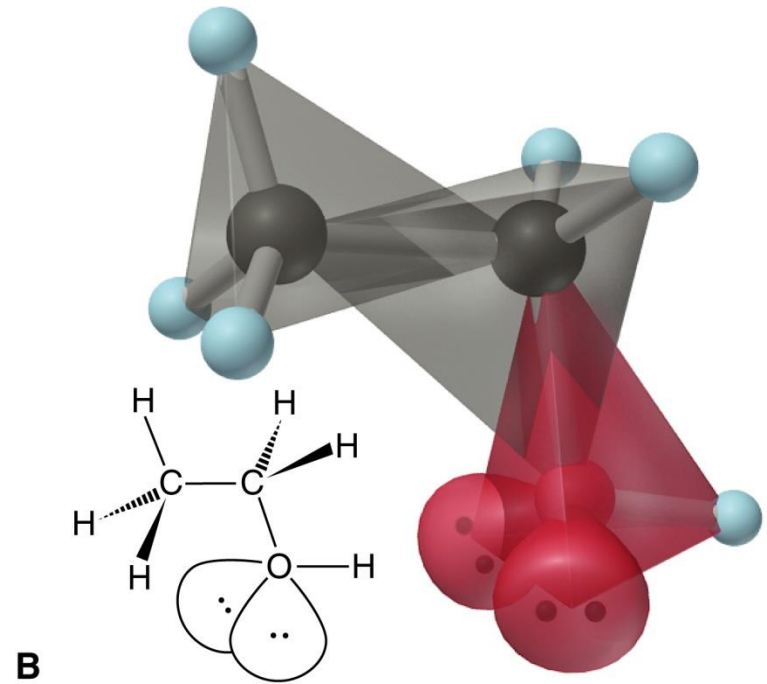
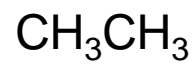
Riepilogo II

	Disposizione dei gruppi di e ⁻				Disposizione dei gruppi di e ⁻		
	 <p>Bipiramide trigonale (5)</p>				 <p>Ottaedrica (6)</p>		
Forma molecolare	 <p>Bipiramide trigonale (AX₅)</p>	 <p>Ad altalena (AX₄E)</p>	 <p>A T (AX₃E₂)</p>	 <p>Lineare (AX₂E₃)</p>	 <p>Ottaedrica (AX₆)</p>	 <p>Piramidale quadrata (AX₅E)</p>	 <p>Planare quadrata (AX₄E₂)</p>
Numero di gruppi di legame	5	4	3	2	6	5	4
Angolo di legame	90° (ax) 120° (eq)	<90° (ax) <120° (eq)	<90° (ax)	180°	90°	<90°	90°

Etano e dell'etanolo



etano



etanolo



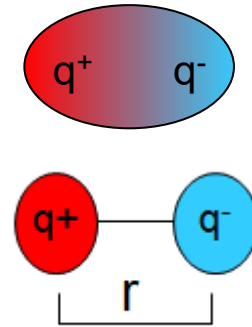
Forma molecolare e polarità molecolare

Forma molecolare e polarità

- La **polarità molecolare** complessiva dipende dalla **forma** e dalla **polarità dei legami**.
- La polarità di una molecola è misurata dal suo **momento di dipolo (μ)**, la cui unità di misura è il debye (D):

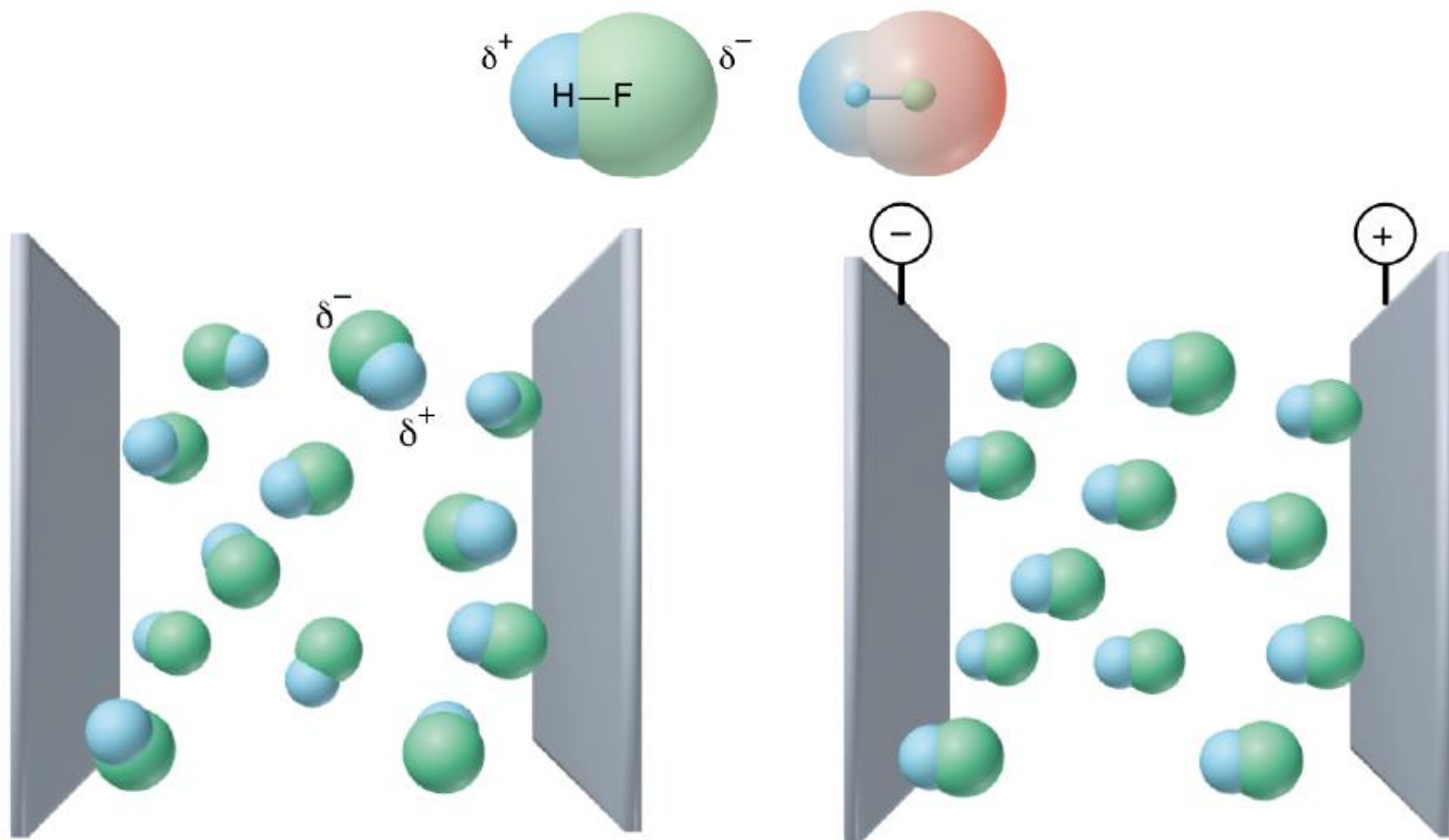
$$\mu = qr$$

- q carica su ognuno dei due atomi
- r distanza tra i due atomi



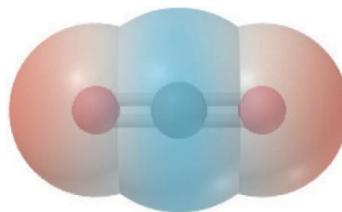
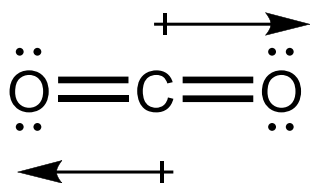
- Una molecola è polare se
 - contiene uno o più **legami polari** e
 - i dipoli dei singoli legami **non si annullano**

Orientazione delle molecole polari in un campo elettrico



Polarità, angolo di legame e momento di dipolo – CO₂

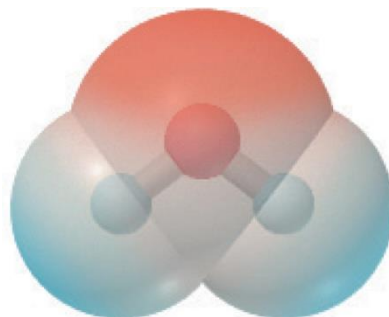
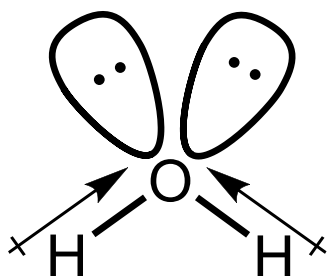
$\Delta\chi$ tra C ($\chi = 2,5$) e O ($\chi = 3,5$) rende polari i legami C=O.



- CO₂ è lineare, l'angolo di legame è 180° e le polarità dei singoli legami si cancellano
- La molecola **non ha momento di dipolo netto** ($\mu = 0$ D).

Polarità, angolo di legame e momento di dipolo – H₂O

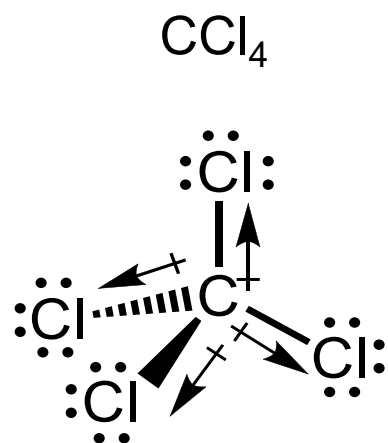
$\Delta\chi$ tra H ($\chi = 2,1$) e O ($\chi = 3,5$) rende polari i legami H-O



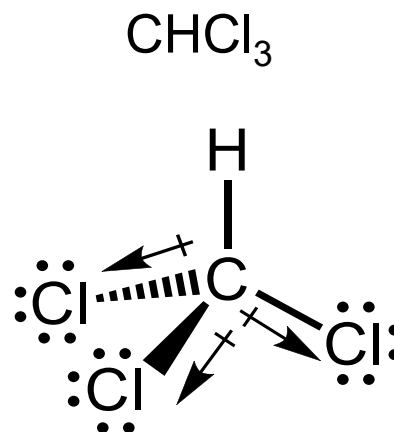
- H₂O ha una geometria angolare e le polarità dei singoli legami **non** si cancellano
- La molecola di H₂O ha una **polarità molecolare complessiva**.

Polarità, angolo di legame e momento di dipolo – CCl_4 e CHCl_3

Molecole con la stessa forma possono avere diverse polarità.



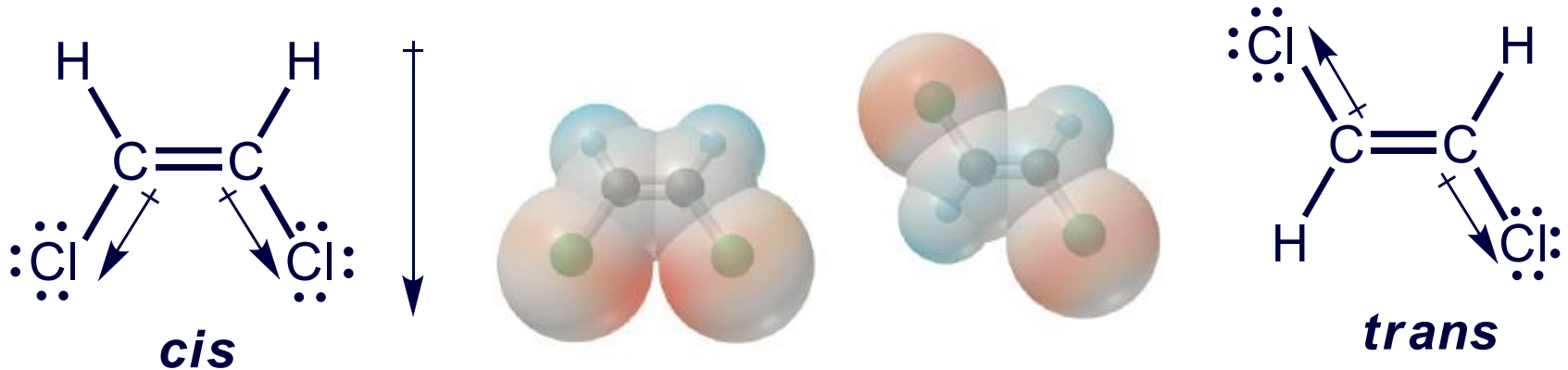
- I legami sono polari, ma le polarità individuali si controbilanciano.



- Le polarità dei singoli legami non si controbilanciano. La molecola è polare ($\mu = 1,01 \text{ D}$).

Polarità molecolare e temperatura di ebollizione

Esempio: gli isomeri cis e trans di $C_2H_2Cl_2$



- L'isomero cis è polare.
- L'isomero trans non è polare.
- La temperatura di ebollizione dell'isomero cis è $13^\circ C$ più alta di quella dell'isomero trans (interazione dipolo-dipolo)