

Lezione 12 – Struttura e forma delle molecole

Lezione 12 – Struttura e forma delle molecole

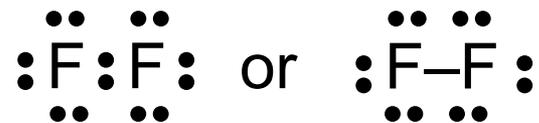
- Strutture di Lewis di molecole e ioni
- Energie di legame per il calcolo dei calori di reazione
- Teoria VSEPR (valence-shell electron-pair repulsion) e forma delle molecole
- Forma molecolare e polarità

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**.

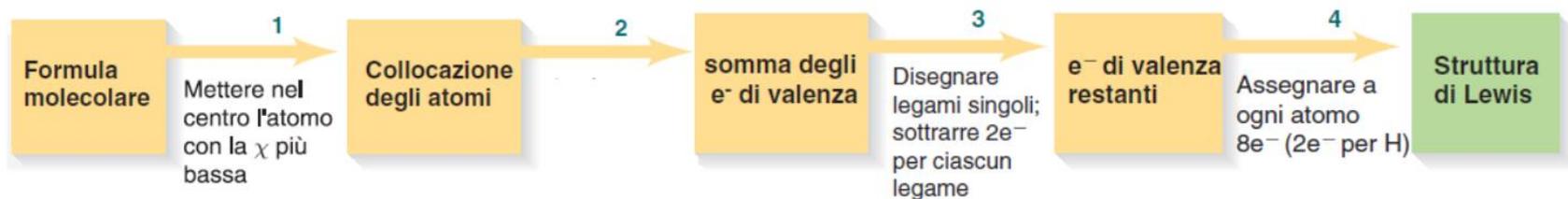


- Una coppia di elettroni che si trova nel livello più esterno ma non partecipa al legame si chiama **coppia solitaria** o **coppia non condivisa (lone pair)**.



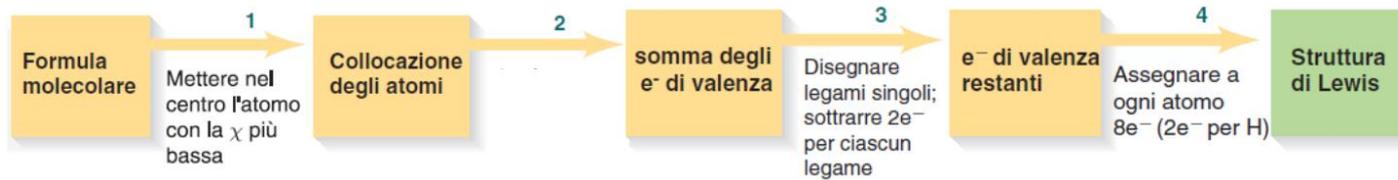
- Regola dell'ottetto: quando gli atomi si legano, essi cedono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere un livello esterno con 8 (2 per H, Li, Be) elettroni.
- La regola dell'ottetto presenta diverse eccezioni (vedi di seguito)

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**

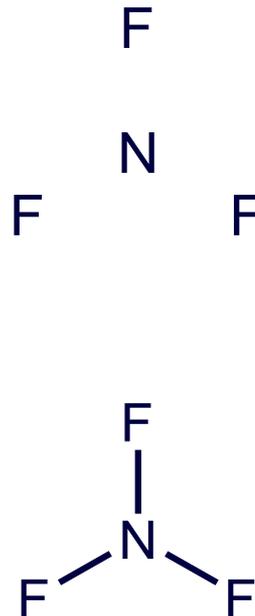
**Collocazione
degli atomi**

**Somma degli
 e^- di valenza**

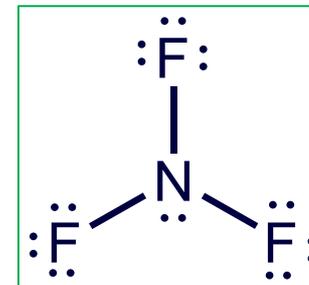
**e^- di valenza
restanti**

**Struttura di
Lewis**

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

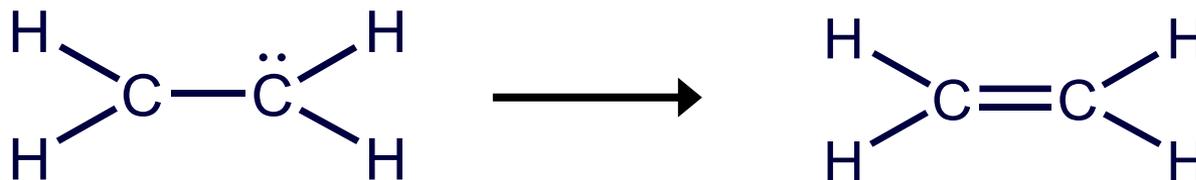


$$\begin{array}{r} 1 \times N = 1 \times 5 = 5e^- \\ 3 \times F = 3 \times 7 = 21e^- \\ \hline \text{Totale} = 28e^- \end{array}$$



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



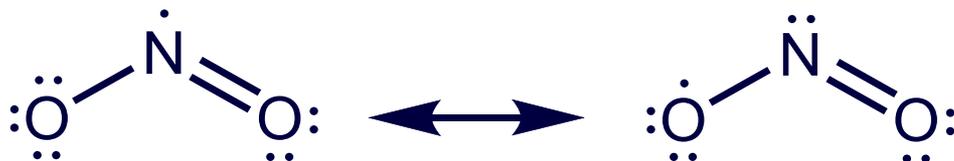
Eccezioni alla regola dell'ottetto

Molecole con atomi elettrone deficienti

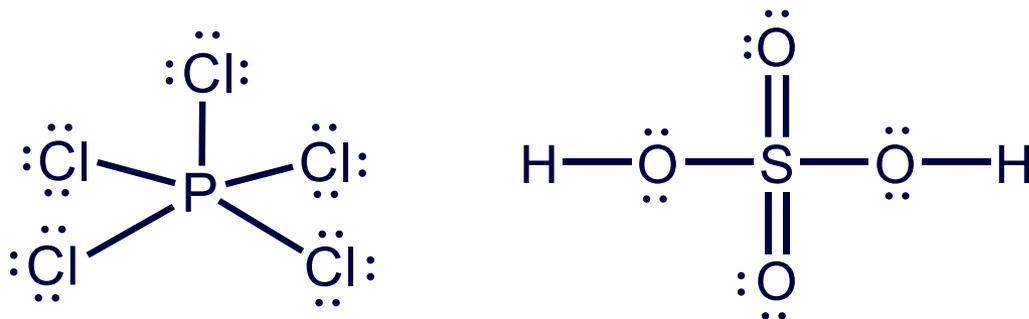


B e Be sono elettrone deficienti.

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

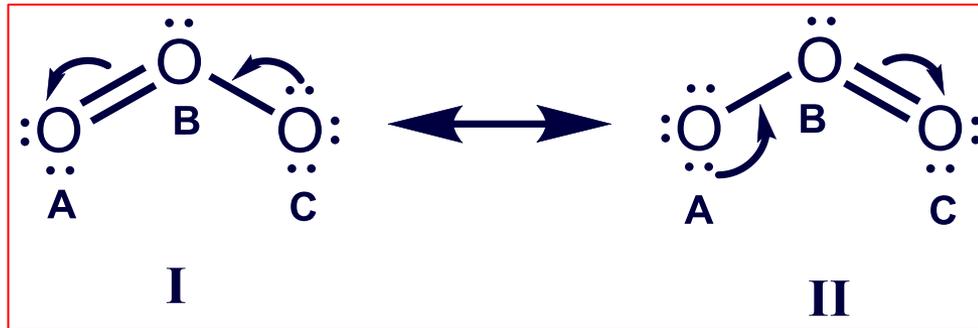
- O_3 può essere descritto da 2 strutture di Lewis:



- 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

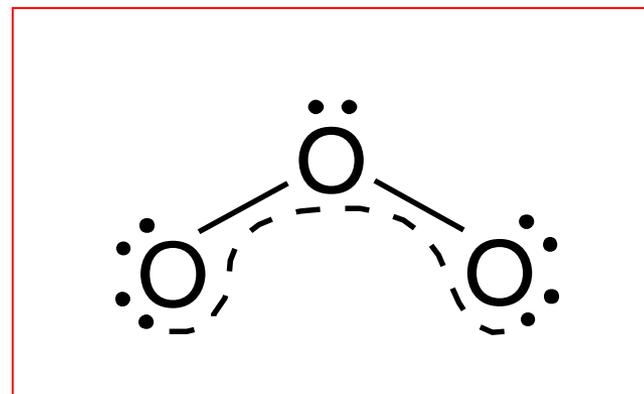
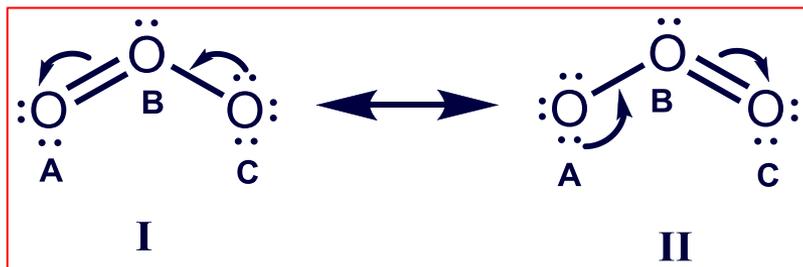
L'ibrido di risonanza



- 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

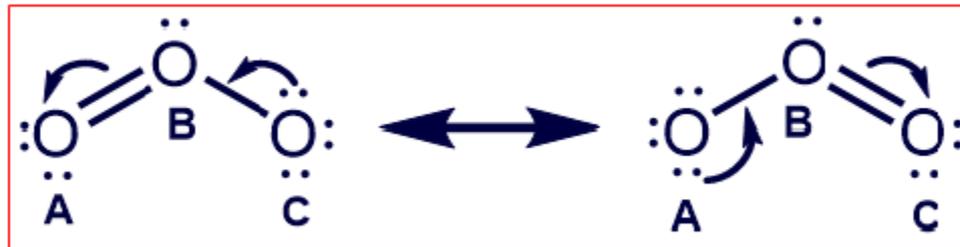


- L'ibrido di risonanza è disegnato con una linea curva tratteggiata per rappresentare le coppie delocalizzate:

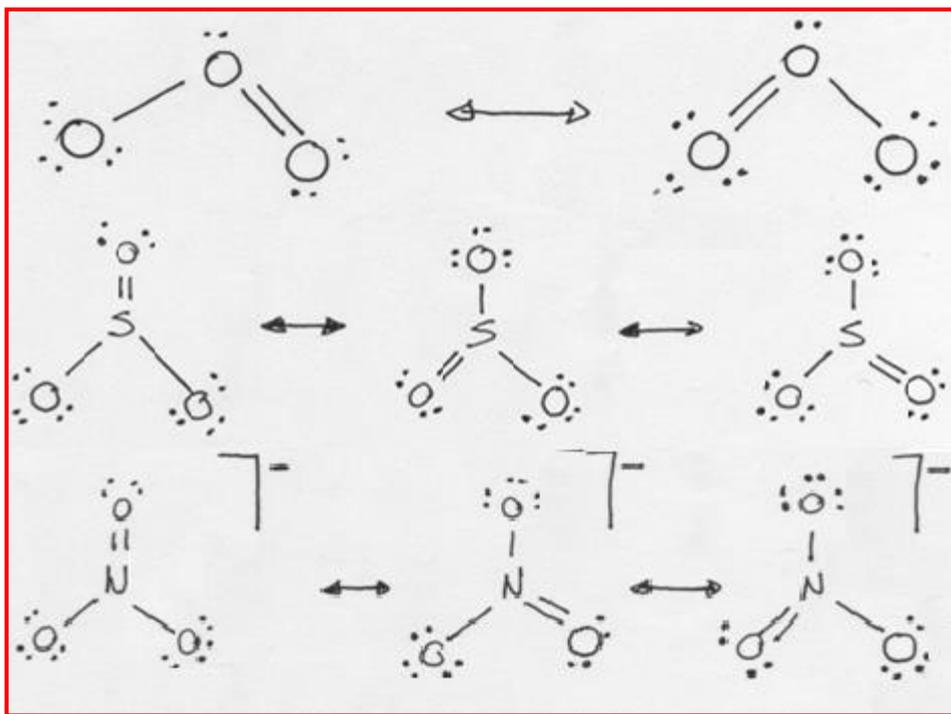
Ordini di legame frazionari

- 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

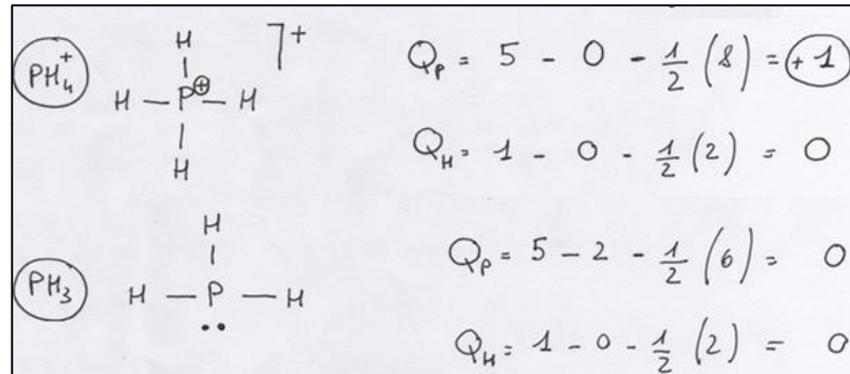


Carica formale

- 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



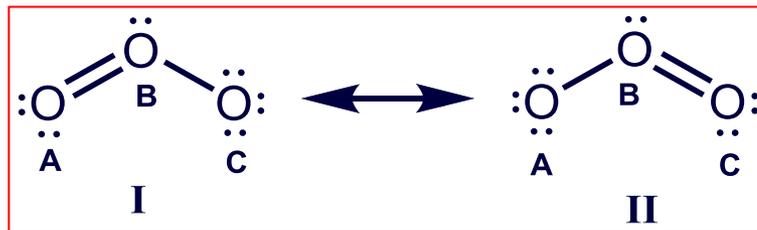
- La carica reale della molecola o dello ione è uguale alla somma delle cariche formali

- 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



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

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

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

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

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

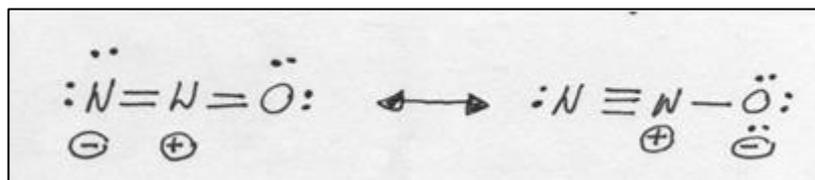
$$O_C [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

- 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:

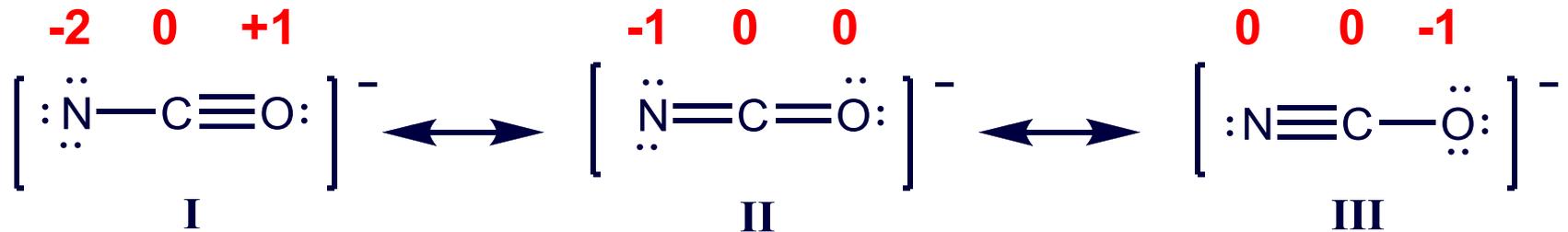


L'ossigeno è più elettronegativo dell'azoto.

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

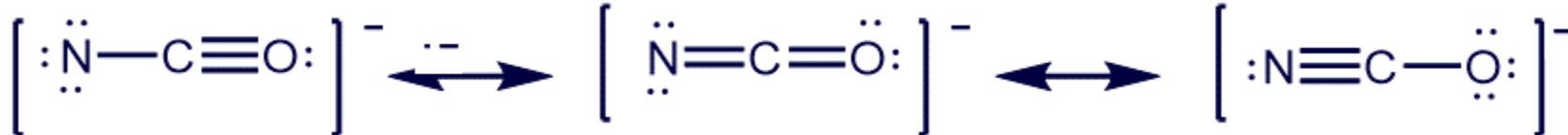
- Nella determinazione della *carica formale*, gli elettroni di legame sono *condivisi ugualmente* dagli atomi
- La *carica formale* di un atomo può essere diversa nelle diverse forme di risonanza

Cariche formali

-2 0 +1

-1 0 0

0 0 -1



-3 +4 -2

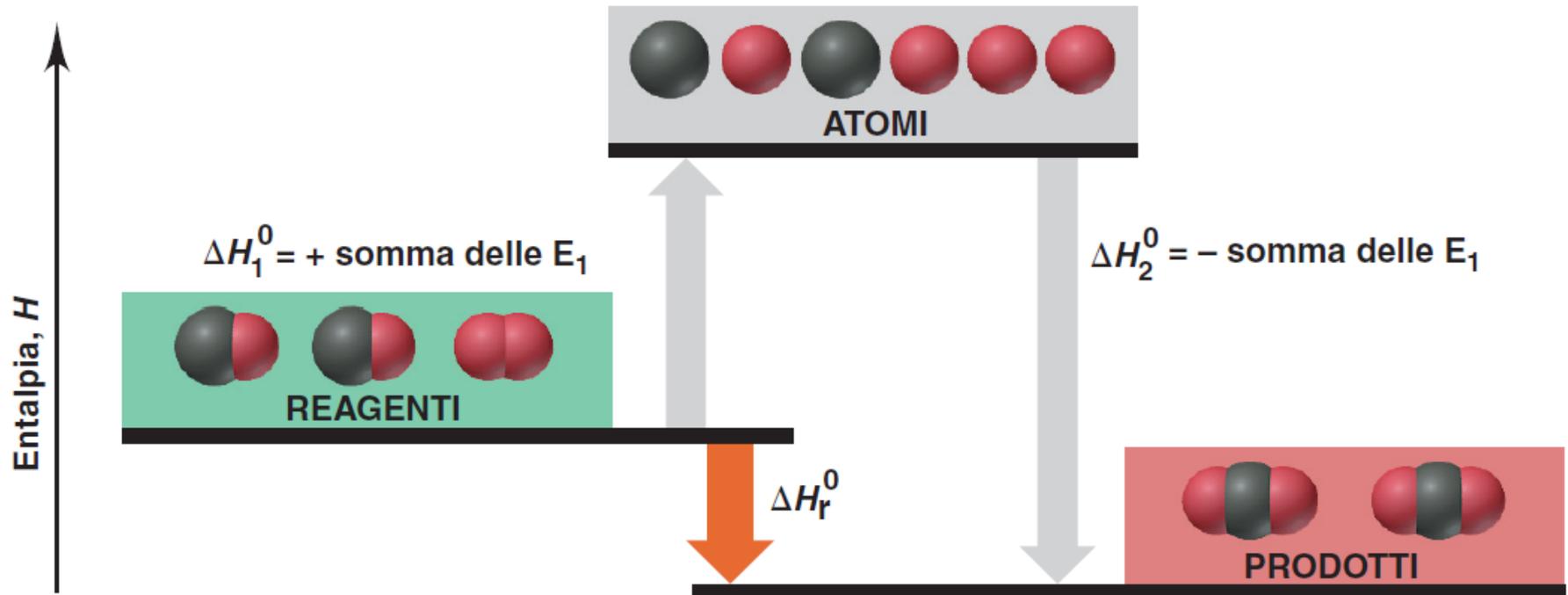
-3 +4 -2

-3 +4 -2

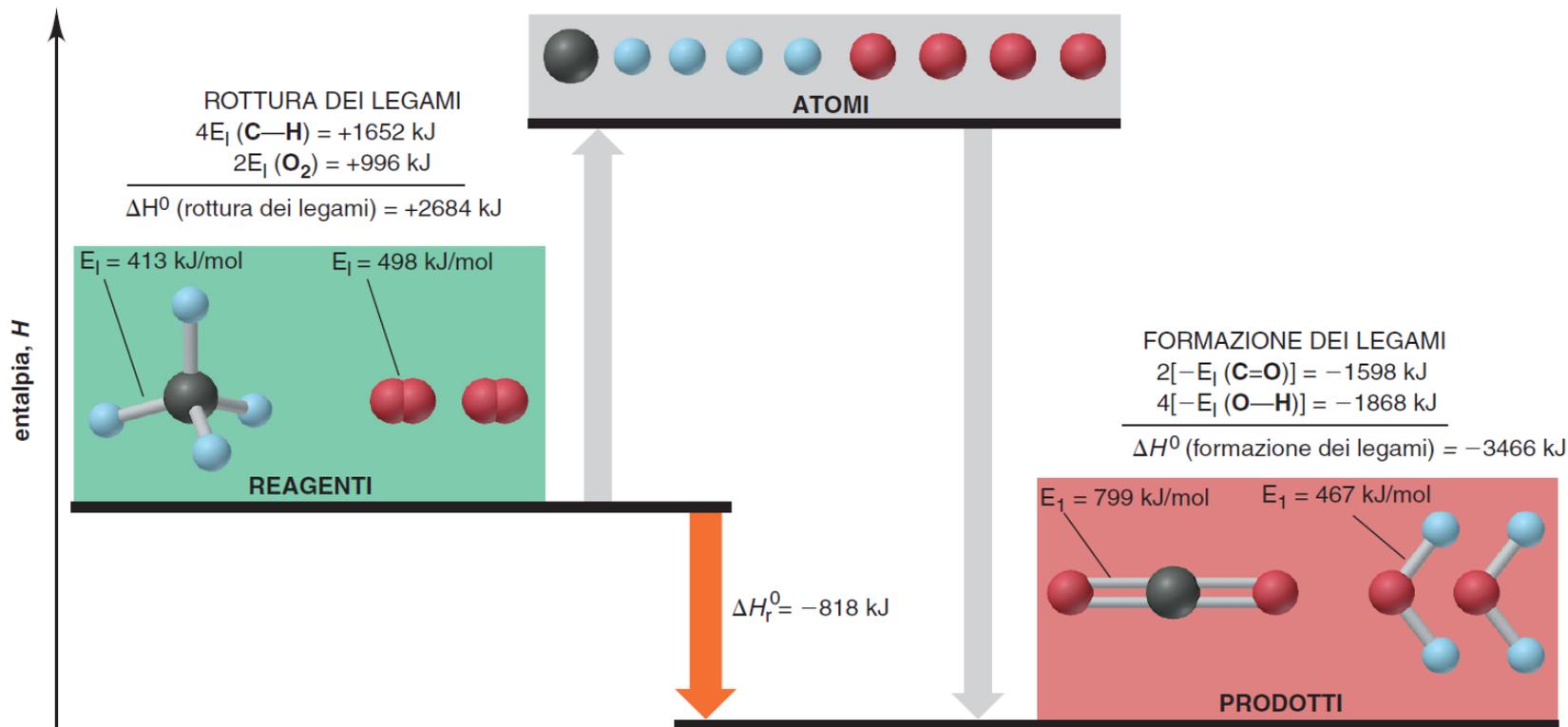
Numeri di ossidazione

- 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.

Uso delle energie di legame per calcolare ΔH_r



Uso delle energie di legame per calcolare ΔH_r per la combustione del metano

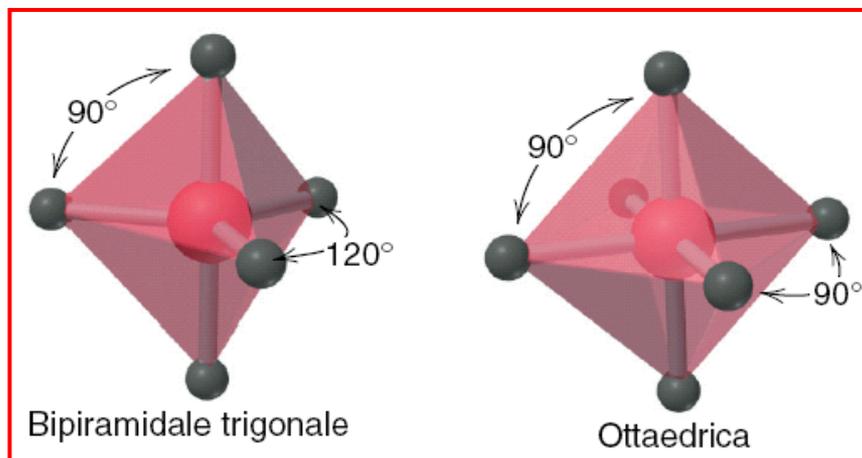
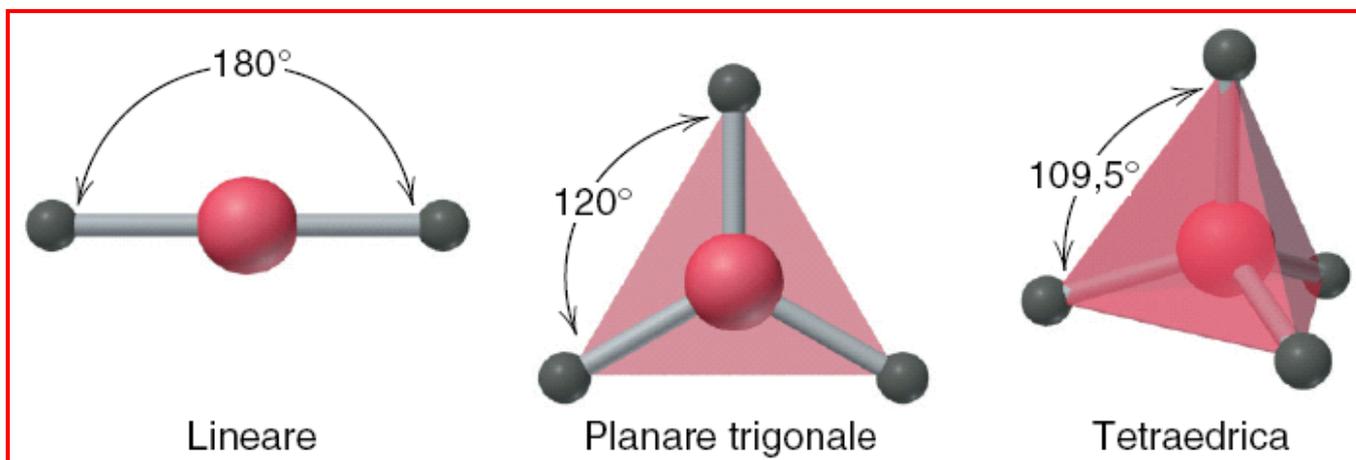


La forma delle molecole

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

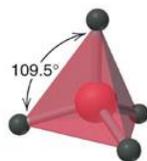
- La **disposizione dei gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale è definita dalle coppie di elettroni di legame e di non legame
- Per la disposizione geometrica dei gruppi di elettroni, un legame multiplo (doppio o triplo) si considera formato da un'unica coppia di elettroni; un elettrone spaiato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



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

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

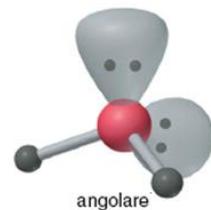
NH_3 , tre coppie di legame, una coppia solitaria → molecola piramidale trigonale,
 H_2O , due coppie di legame, due coppia solitaria → molecola angolare



Quattro coppie di elettroni
Disposizione tetraedrica



NH_3 ,
forma piramidale
trigonale,



H_2O ,
forma angolare

- La forma molecolare può essere classificata con la notazione



A = atomo centrale

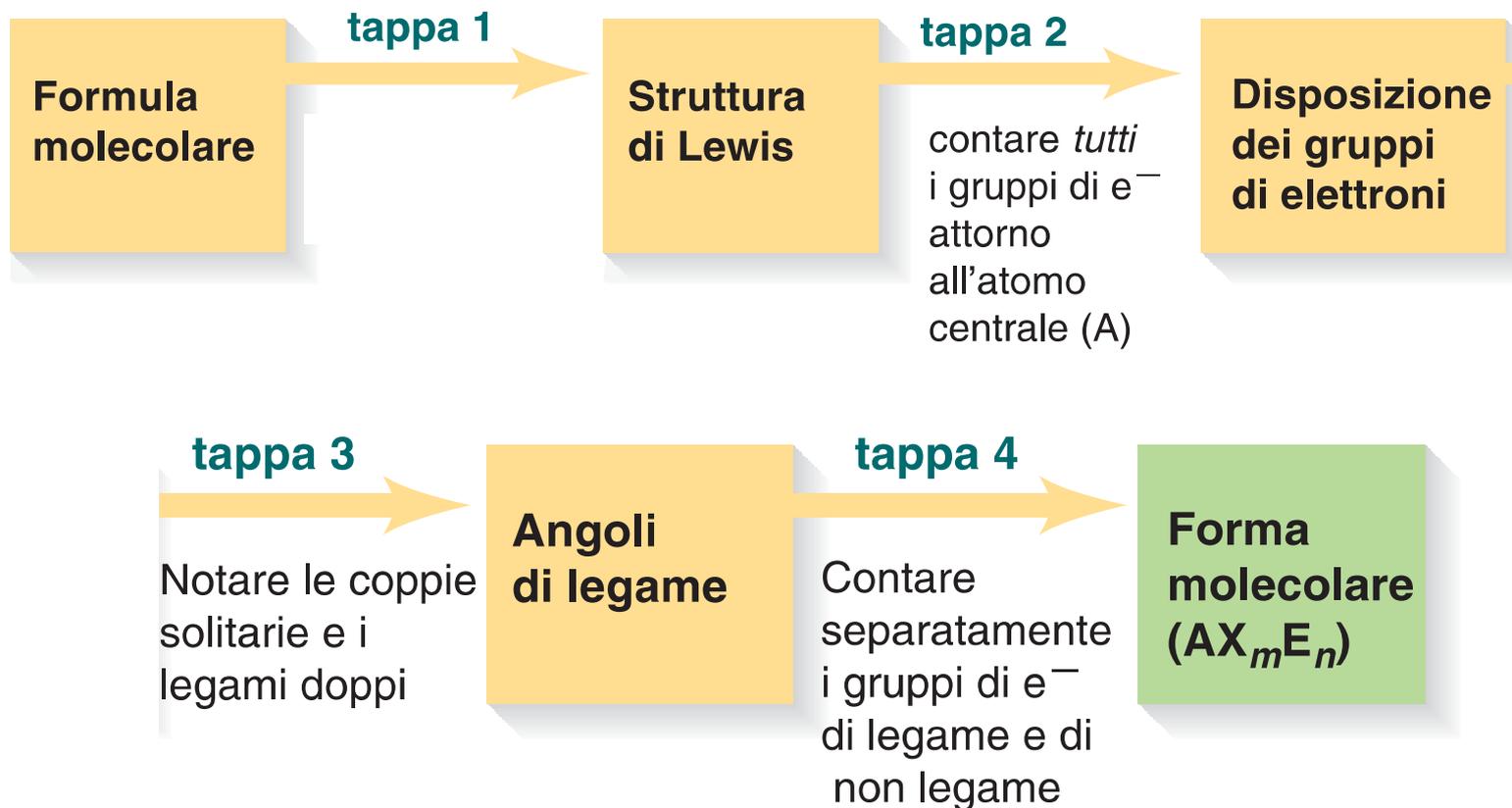
X = atomo circostante

E = gruppo di e⁻ di valenza di non legame

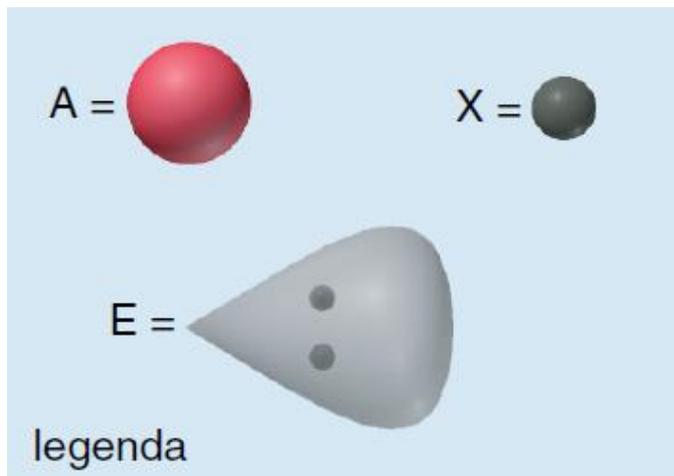
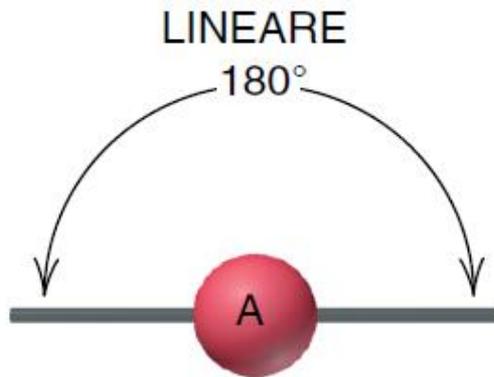
m e n numeri interi

- 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



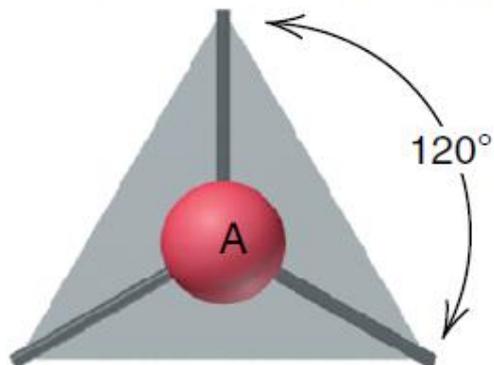
Disposizione lineare dei gruppi di elettroni



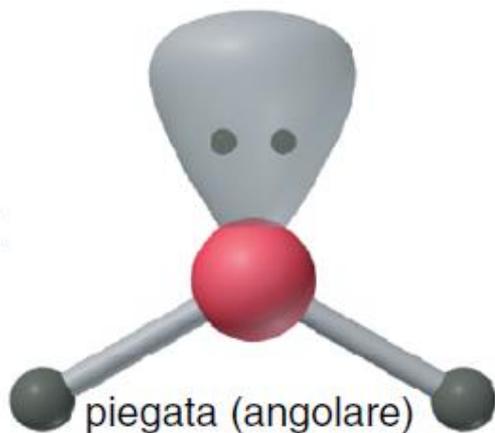
Esempi: CS_2 , HCN, BeF_2

Disposizione trigonale planare dei gruppi di elettroni

PLANARE TRIGONALE



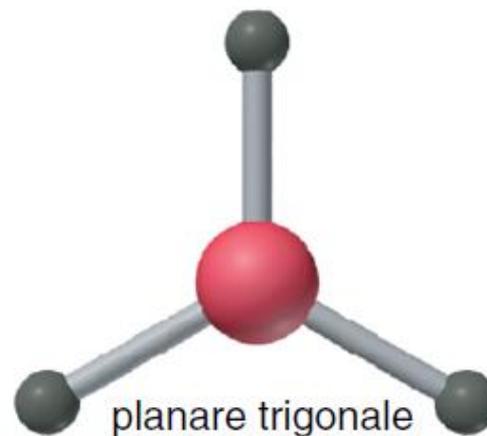
AX_2E



piegata (angolare)

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

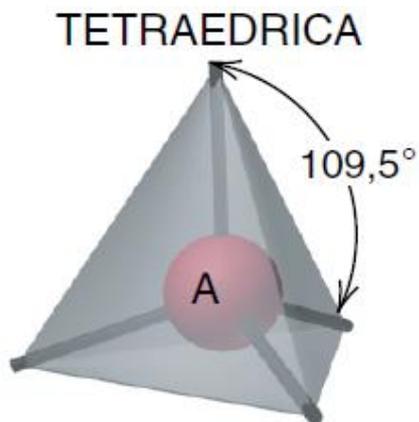
AX_3



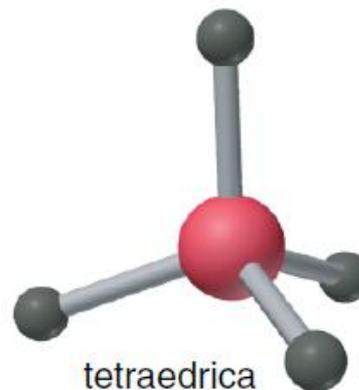
planare trigonale

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

Disposizione tetraedrica dei gruppi di elettroni

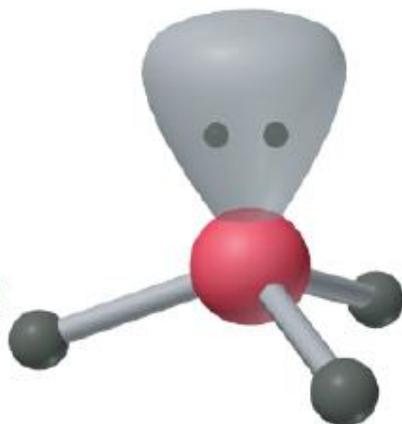


AX_4



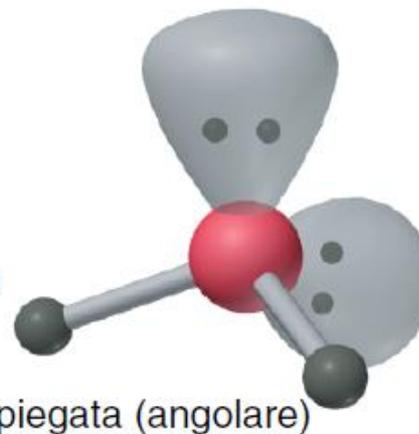
Esempi: CH_4 , $SiCl_4$, SO_4^{2-} , ClO_4^-

AX_3E

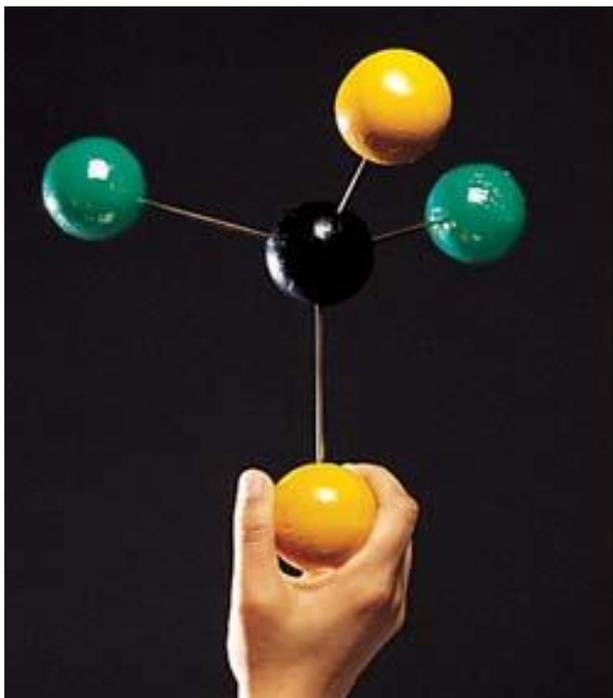


Esempi: NH_3 , PF_3 , ClO_3 , H_3O^+

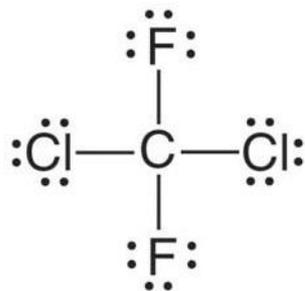
AX_2E_2



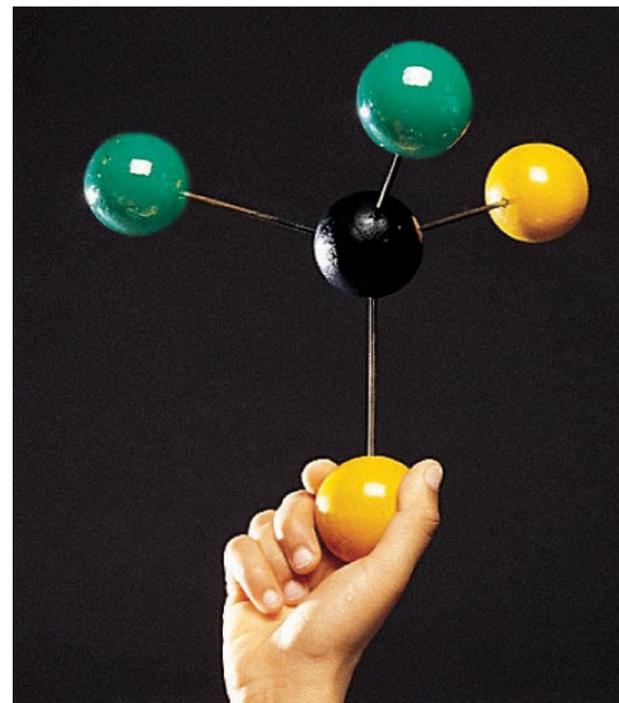
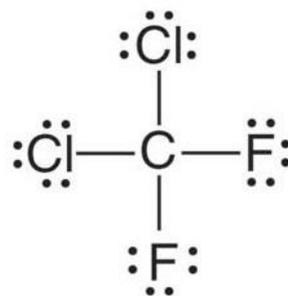
Esempi: H_2O , OF_2 , SCl_2



Ruotare a destra



uguale a

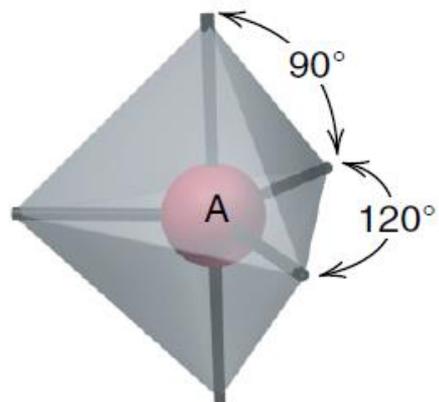


Ruotare a sinistra

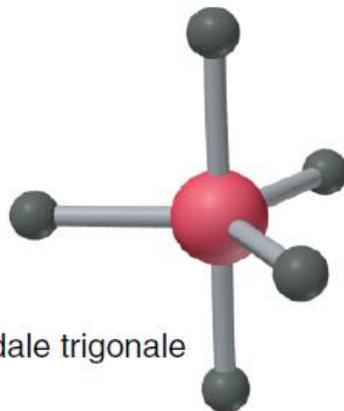
Le strutture di Lewis non danno informazioni sulla forma molecolare

Disposizione a bpiramide trigonale dei gruppi di elettroni

BIPIRAMIDALE TRIGONALE



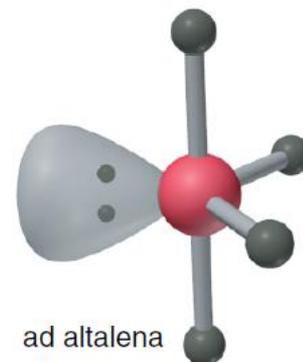
AX_5



bipiramidale trigonale

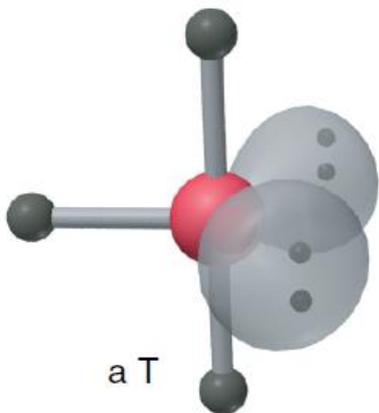
Esempi: PF_5 , AsF_5 , SOF_4

AX_4E



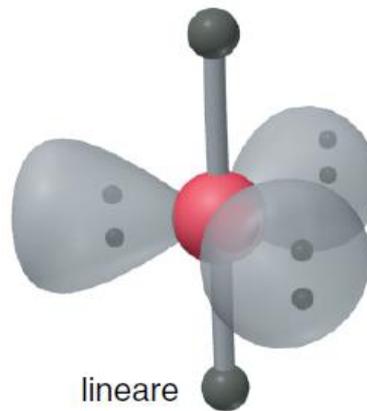
Esempi: SF_4 , XeO_2F_2 , IF_4^+ , $IO_2F_2^-$

AX_3E_2



Esempi: ClF_3 , BrF_3

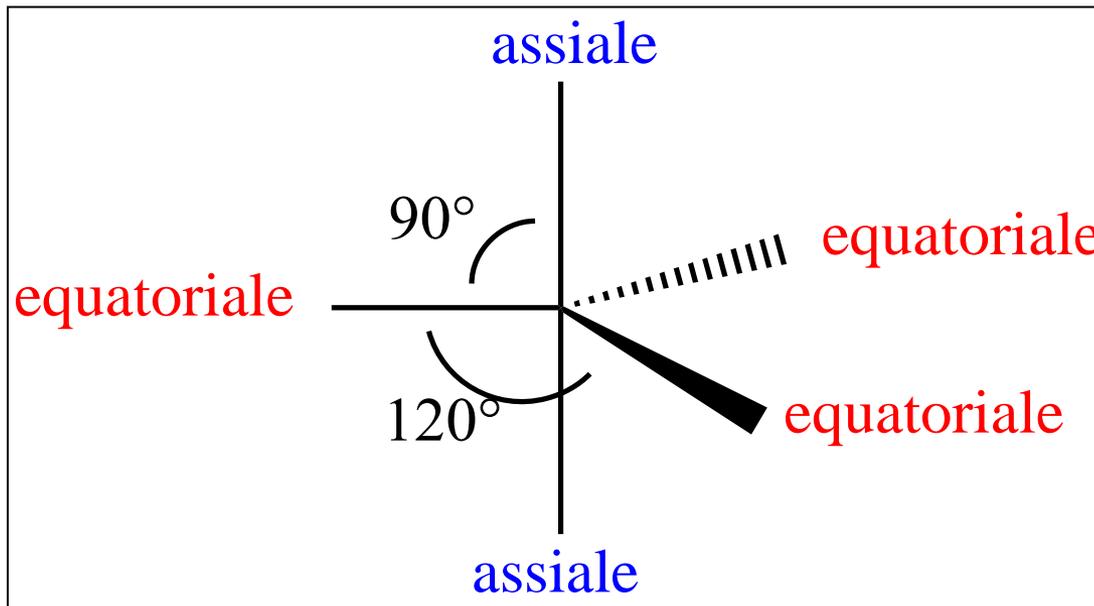
AX_2E_3



Esempi: XeF_2 , I_3^- , IF_2^-

Posizioni assiali ed equatoriali

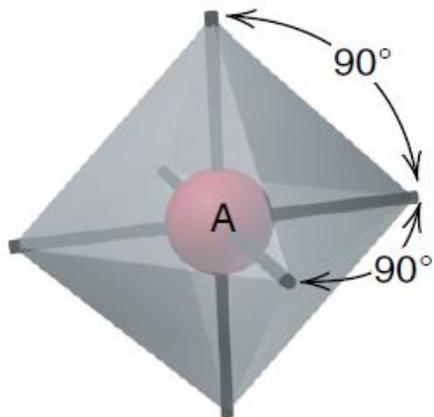
- Un sistema con 5 gruppi di elettroni ha due diverse posizioni per i gruppi di elettroni e due angoli ideali



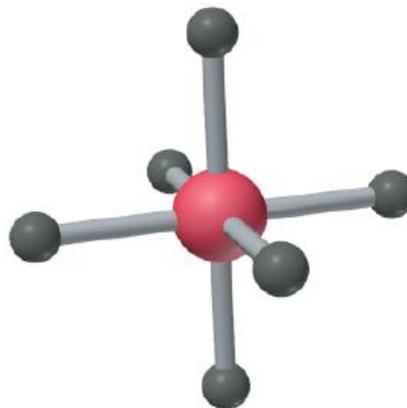
- Le repulsioni equatoriale-equatoriale sono più deboli delle repulsioni equatoriale-assiale
- Quando possibile i lone pair in un sistema a cinque gruppi di elettroni occupano le posizioni **equatoriali**.

Disposizione ottaedrica dei gruppi di elettroni

OTTAEDRICA



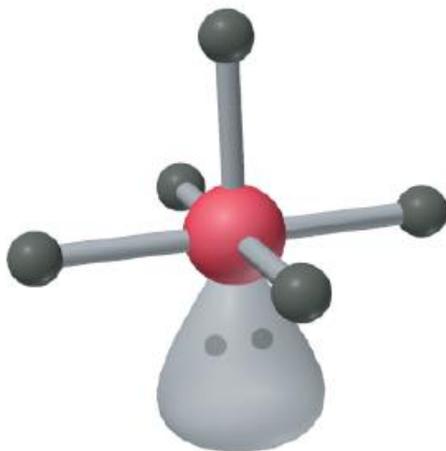
AX_6



ottaedrica

Esempi: SF_6 , IOF_5

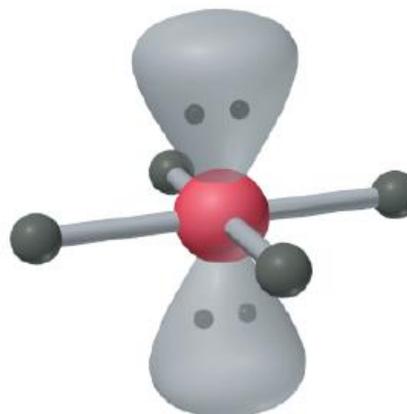
AX_5E



piramidale quadrata

Esempi: BrF_5 , TeF_5^- , $XeOF_4$

AX_4E_2



planare quadrata

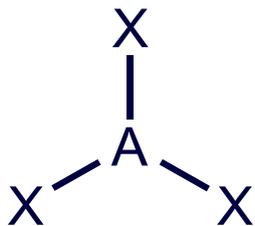
Esempi: XeF_4 , ICl_4^-

Angolo di legame

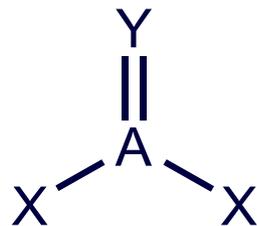
- L'**angolo di legame** è l'angolo formato dai nuclei di due atomi circostanti con il nucleo dell'atomo centrale



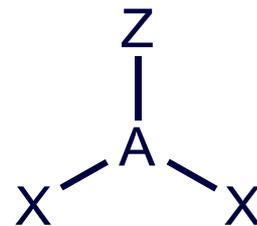
- Gli angoli di legame **ideali** sono determinati da considerazioni geometriche.
In molti casi gli angoli di legame reali differiscono dal valore ideale.



reale = ideale



reale \neq ideale



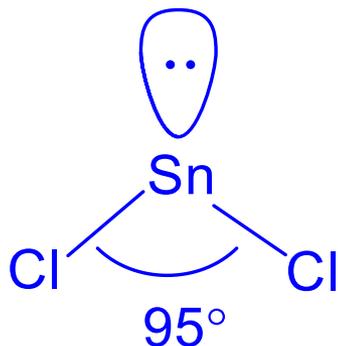
reale \neq ideale



reale \neq ideale

Fattori che influenzano gli angoli di legame

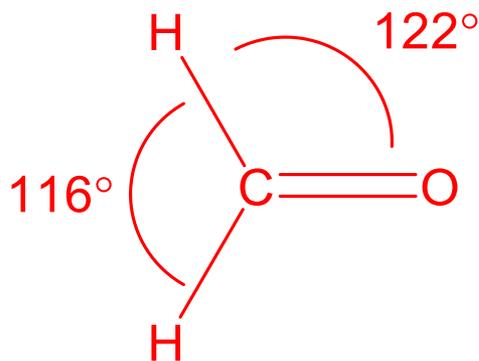
Coppie solitarie (Lone Pairs)



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.

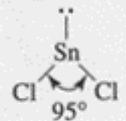
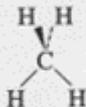
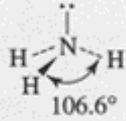
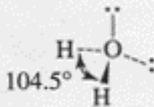
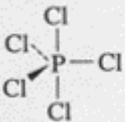
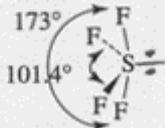
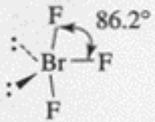
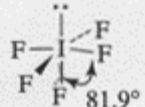
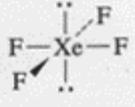
Doppi legami



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.

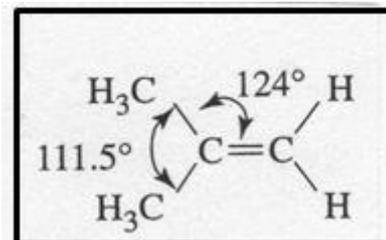
- La forma della molecola viene modificata dalla differenza di repulsione elettrostatica fra coppie leganti e copie solitarie.
- La repulsione **coppia solitaria / coppia solitaria**
 - > **coppia solitaria / coppia di legame**
 - > **coppia di legame / coppia di legame**

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

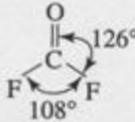
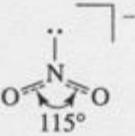
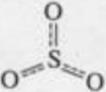
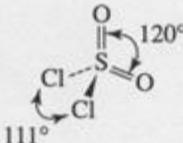
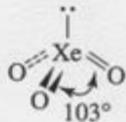
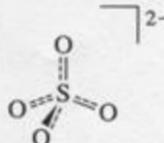
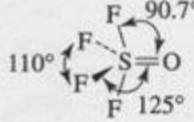
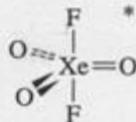
Effetto delle coppie solitarie sulla forma delle molecole

Legami multipli

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

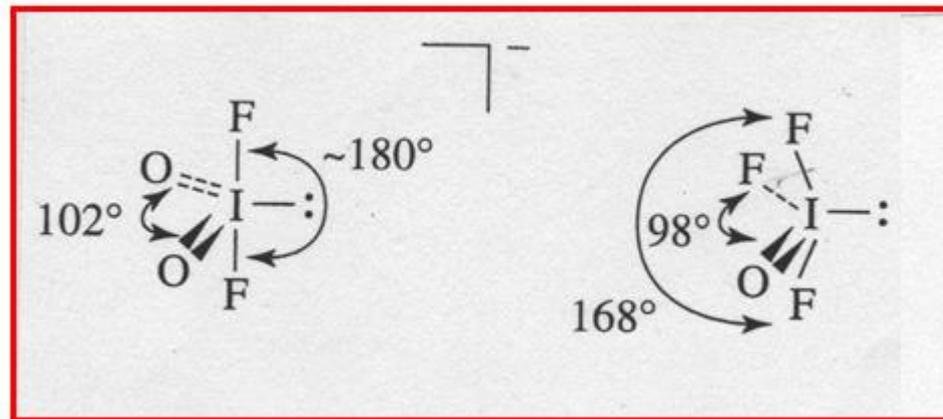


- I legami multipli tendono ad occupare posizioni che minimizzano l'interazione con le coppie solitarie di elettroni
- L'effetto repulsivo segue l'ordine:
coppia solitaria > legame multiplo > legame singolo

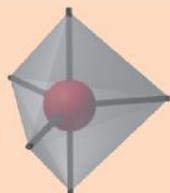
Steric Number	Number of bonds with multiple bond character			
	1	2	3	4
2		O=C=O		
3				
4				
5				
6				

* 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

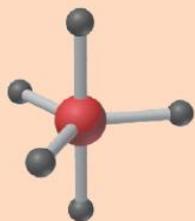


Disposizione
dei gruppi
di e⁻



Bipiramide
trigonale (5)

Forma
molecolare



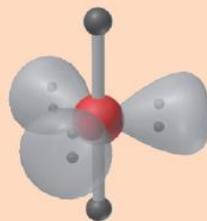
Bipiramide
trigonale
(AX₅)



Ad altalena
(AX₄E)



A T
(AX₃E₂)



Lineare
(AX₂E₃)

Numero
di gruppi
di legame

5

4

3

2

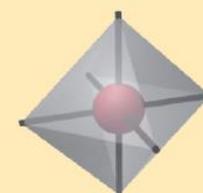
Angolo
di legame

90° (ax)
120° (eq)

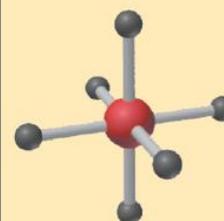
<90° (ax)
<120° (eq)

<90° (ax)

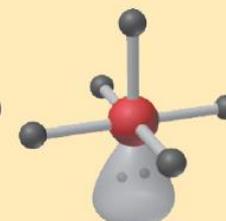
180°



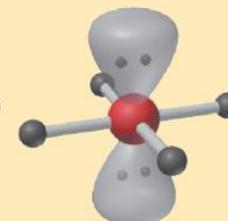
Ottaedrica (6)



Ottaedrica
(AX₆)



Piramidale
quadrata
(AX₅E)



Planare
quadrata
(AX₄E₂)

6

5

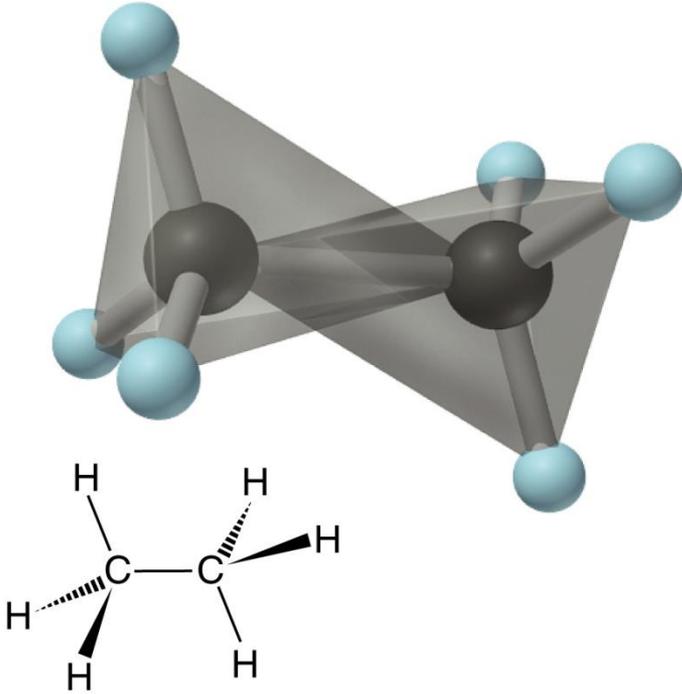
4

90°

<90°

90°

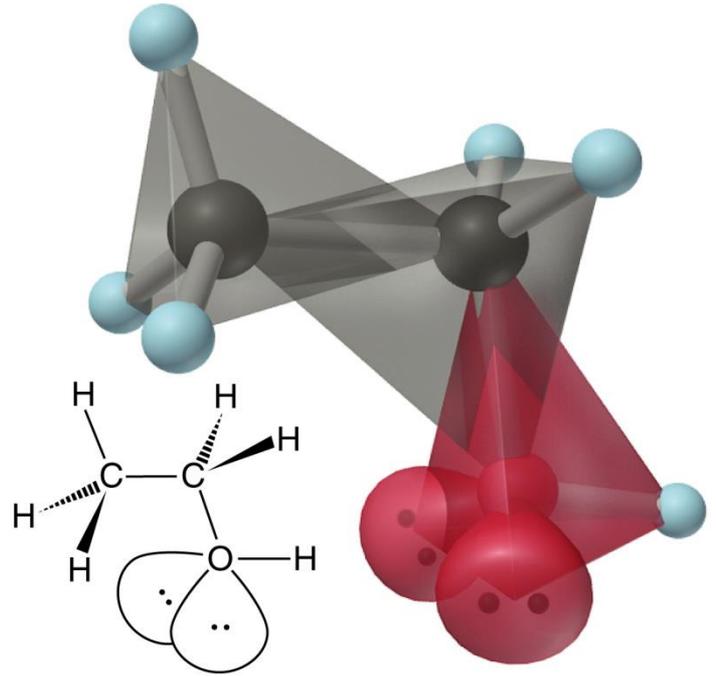
Etano e dell'etanolo



A

etano

CH₃CH₃



B

etanolo

CH₃CH₂OH

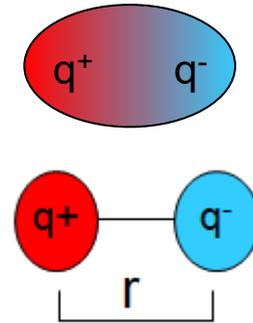
Forma molecolare e polarità molecolare

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):

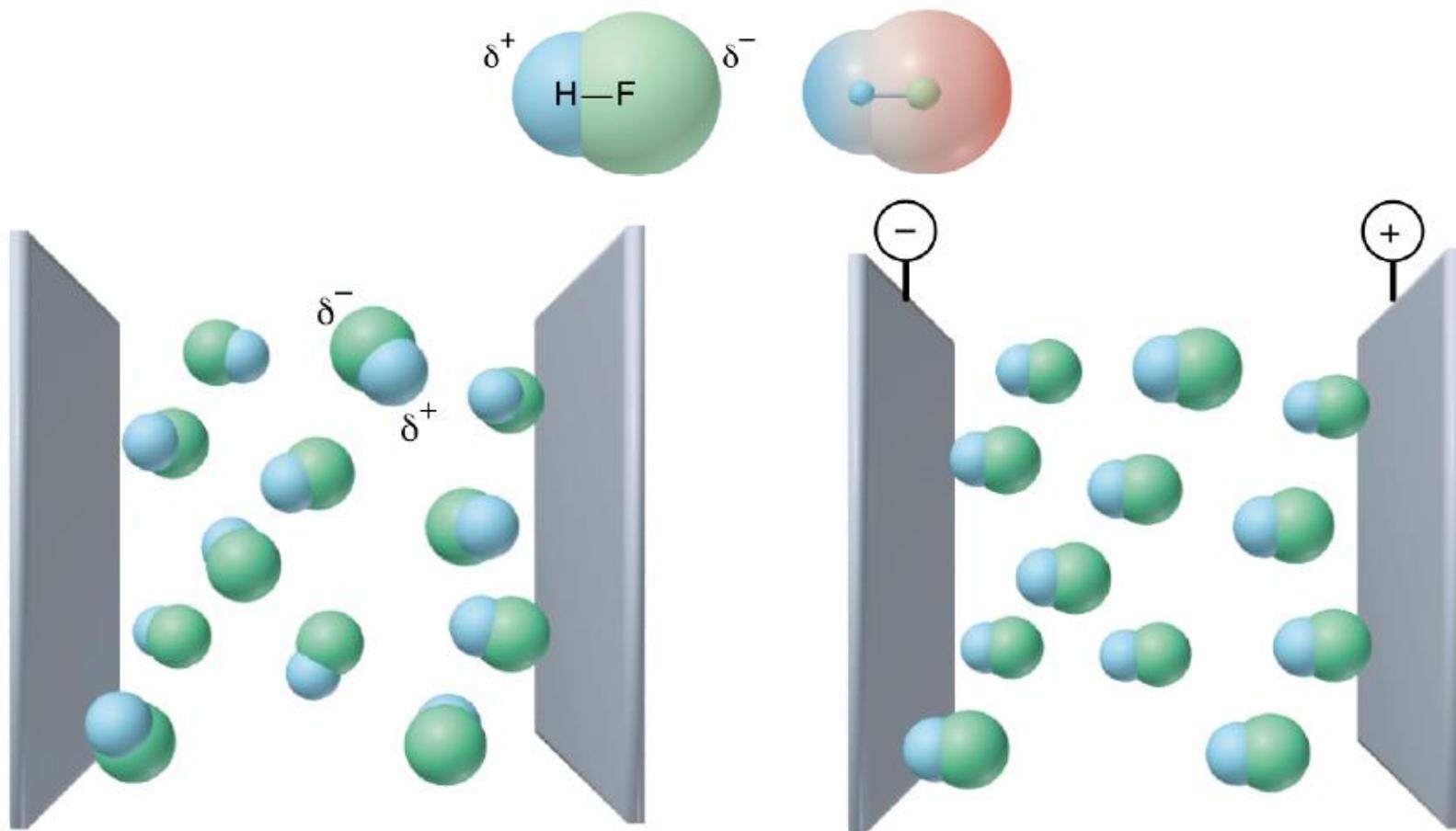
$$\mu = qr$$

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



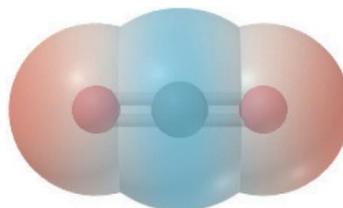
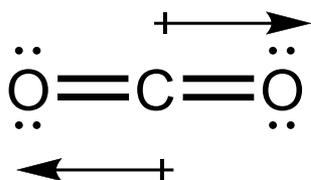
- Una molecola è polare se
 - contiene uno o più **legami polari** e
 - i dipoli dei singoli legami **non si annullano**

Orientazione delle molecole polari in un campo elettrico



Polarità, angolo di legame e momento di dipolo – CO₂

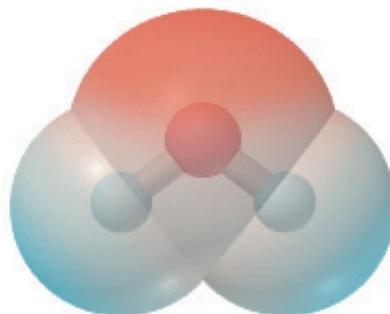
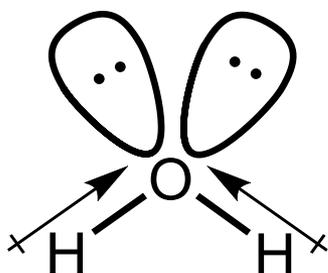
$\Delta\chi$ tra C ($\chi = 2,5$) e O ($\chi = 3,5$) rende polari i legami C=O.



- 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

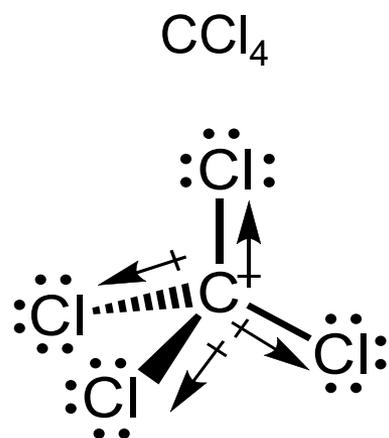
$\Delta\chi$ tra H ($\chi = 2,1$) e O ($\chi = 3,5$) rende polari i legami H-O



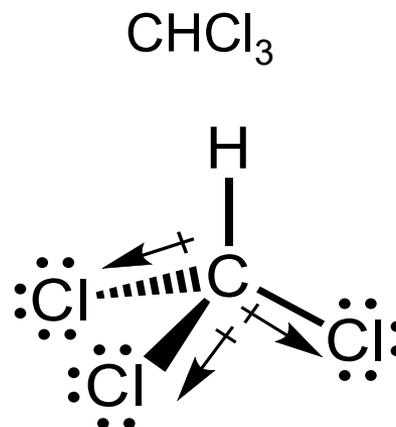
- H₂O ha una geometria angolare e le polarità dei singoli legami **non** si cancellano
- La molecola di H₂O ha una **polarità molecolare complessiva**.

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

Molecole con la stessa forma possono avere diverse polarità.



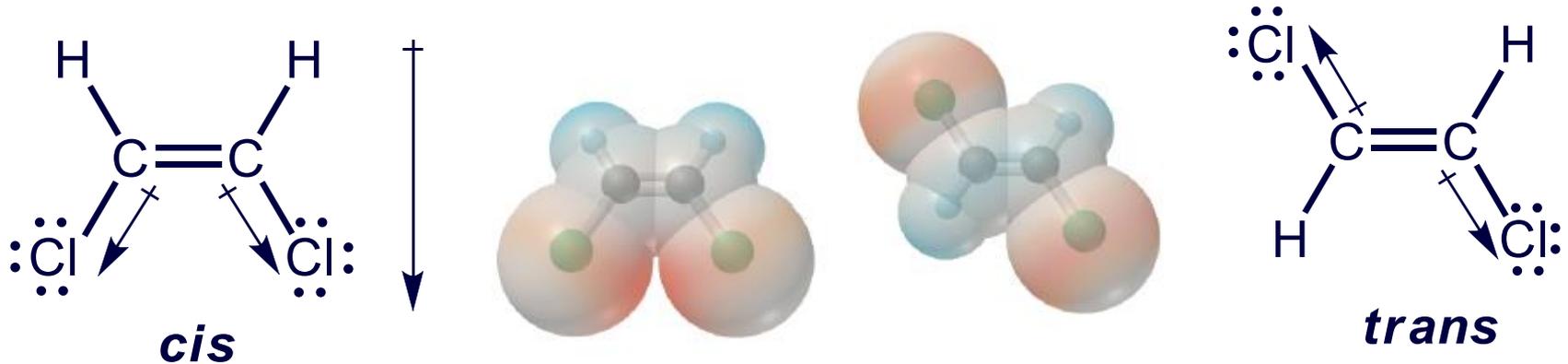
- I legami sono polari, ma le polarità individuali si controbilanciano.



- 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° C più alta di quella dell'isomero trans (interazione dipolo-dipolo)