

# La forma delle molecole

# La forma delle molecole

Le strutture di Lewis ci aiutano a prevedere la geometria tridimensionale delle molecole e degli ioni.

Modello **VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion.**

**Teoria della minima repulsione delle coppie di elettroni dello strato di valenza.**

Le coppie di elettroni leganti e non leganti nel guscio di valenza di un atomo si respingono l'un l'altra e si dispongono pertanto alla massima distanza possibile.

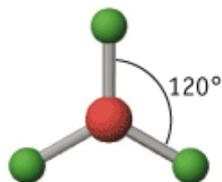
# Atomi centrali circondati solo da legami singoli

Lineare



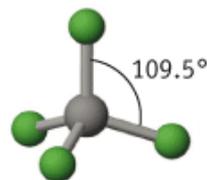
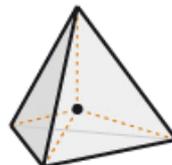
Esempio:  $BeF_2$

Trigonale planare



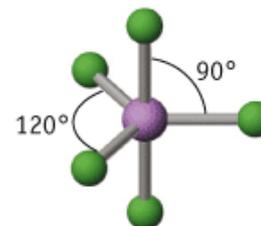
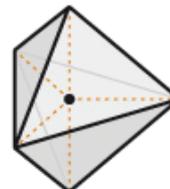
Esempio:  $BF_3$

Tetraedrica



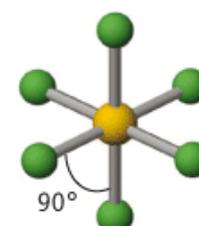
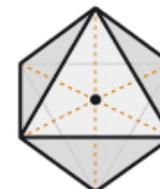
Esempio:  $CF_4$

Trigonale bipyramidale



Esempio:  $PF_5$

Ottaedrica



Esempio:  $SF_6$



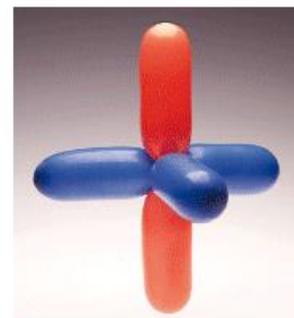
Lineare



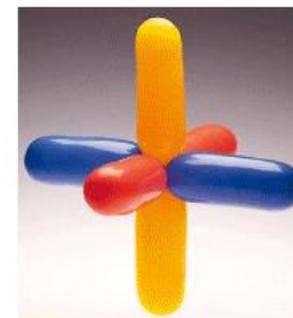
Trigonale planare



Tetraedrica



Trigonale bipyramidale

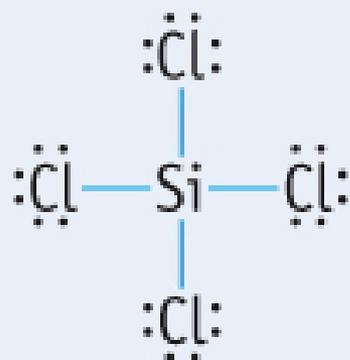


Ottaedrica

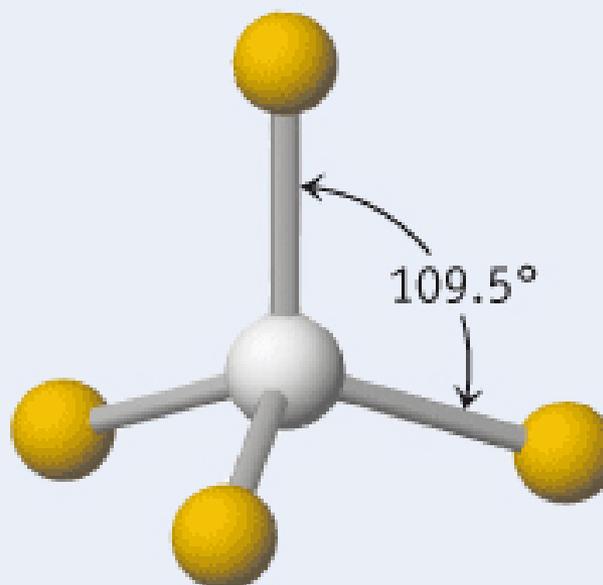
# Prevedere la geometria molecolare

**Problema** Prevedere la geometria della molecola di tetracloruro di silicio,  $\text{SiCl}_4$ .

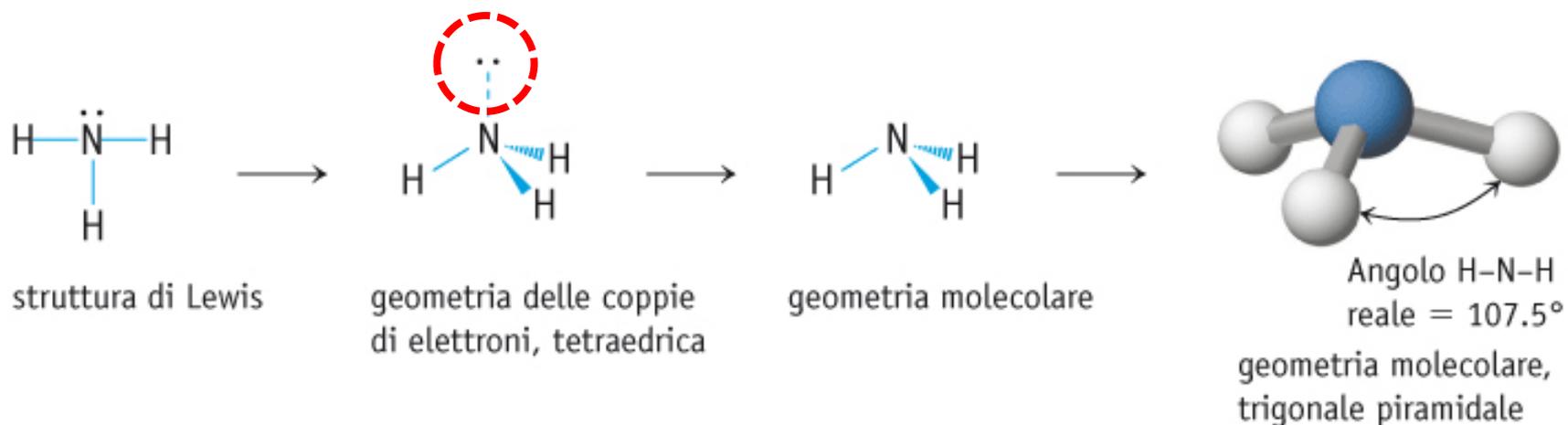
Struttura di Lewis



Geometria molecolare



## Atomi centrali circondati da coppie di legame e coppie solitarie



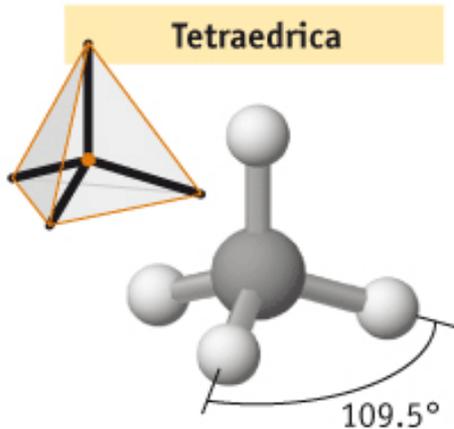
## Effetto delle coppie solitarie sugli angoli di legame

L'angolo H-N-H ( $107.5^\circ$ ) ha un valore diverso da quello teorico, tipico della geometria tetraedrica di  $109.5^\circ$ , ed è intermedio fra questo e quello che si osserva nel caso dell'acqua ( $104.5^\circ$ )

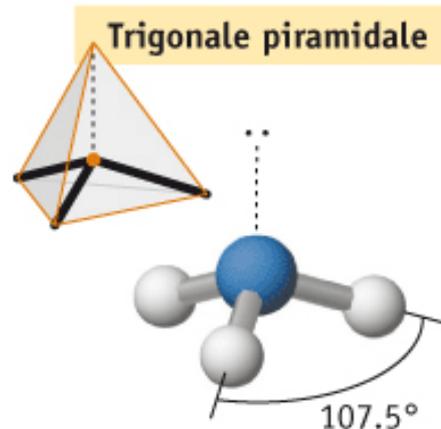
# Forza relativa della repulsione fra coppie di elettroni

Coppia solitaria-coppia solitaria > coppia solitaria-coppia di legame > coppia di legame-coppia di legame

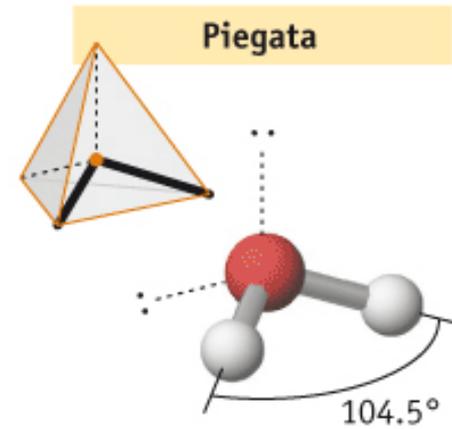
QUATTRO COPPIE DI LEGAME  
Geometria delle coppie = tetraedrica



**Metano, CH<sub>4</sub>**  
4 coppie di legame  
nessuna coppia solitaria

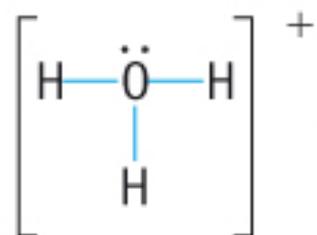


**Ammoniaca, NH<sub>3</sub>**  
3 coppie di legame  
1 coppia solitaria

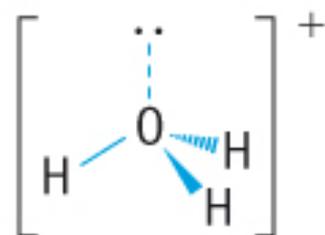


**Acqua, H<sub>2</sub>O**  
2 coppie di legame  
2 coppie solitarie

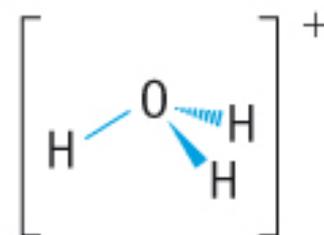
Es: prevedere la geometria degli ioni (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) e ClF<sub>2</sub><sup>+</sup>



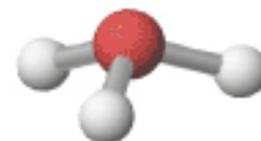
struttura di Lewis



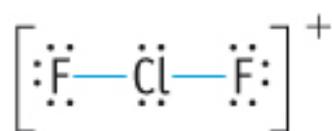
geometria delle coppie elettroniche, tetraedrica



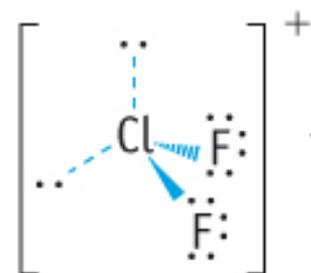
geometria molecolare



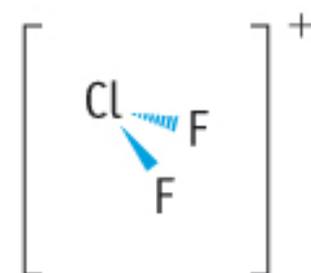
geometria molecolare, trigonale piramidale



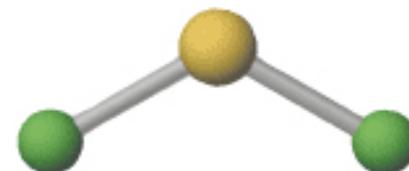
struttura di Lewis



geometria delle coppie elettroniche, tetraedrica

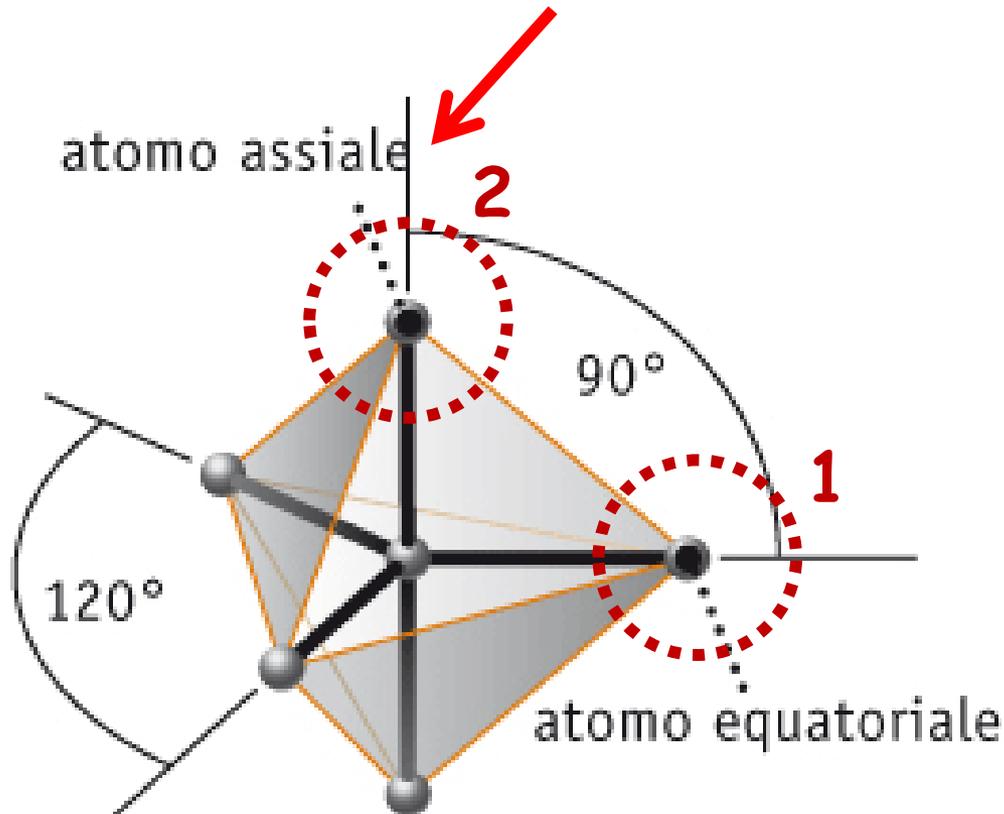


geometria molecolare



geometria molecolare, piegata o angolare

## Atomi centrali circondati da più di 4 coppie di valenza



La situazione si complica:  
l'atomo centrale ha 5 o 6  
coppie di elettroni.

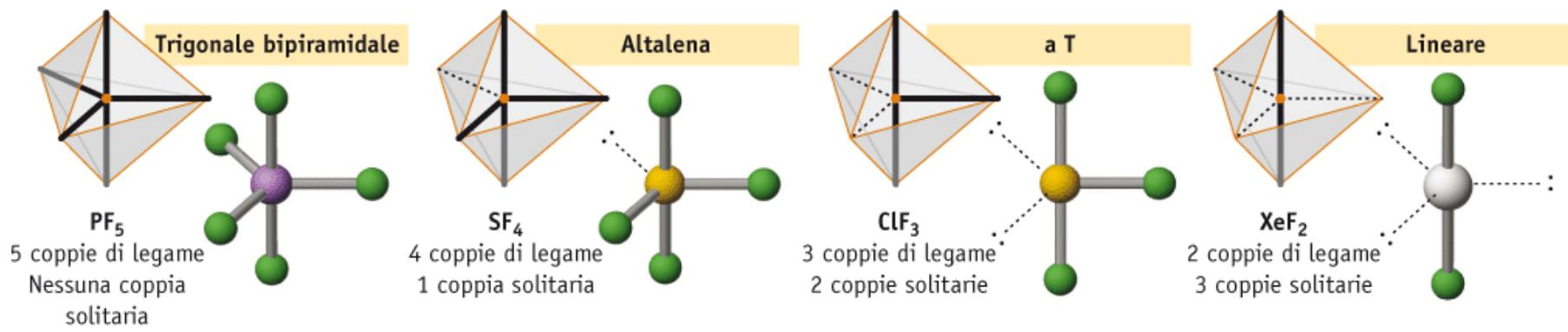
La struttura a bpiramide  
trigonale presenta due  
tipologie di posizioni non  
equivalenti:

1. Equatoriali
2. Assiali

Le eventuali coppie solitarie si dispongono in posizione assiale

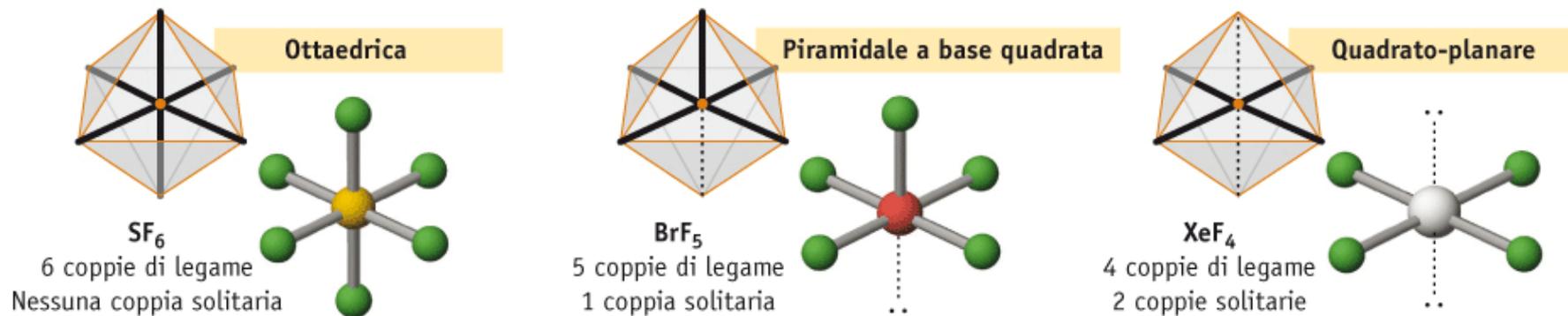
### CINQUE COPPIE DI LEGAME

Geometria delle coppie elettroniche = trigonale bipyramidale

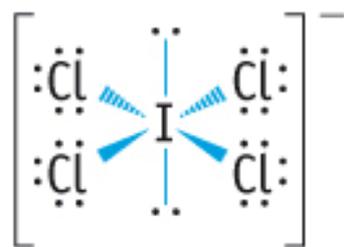


### SEI COPPIE DI LEGAME

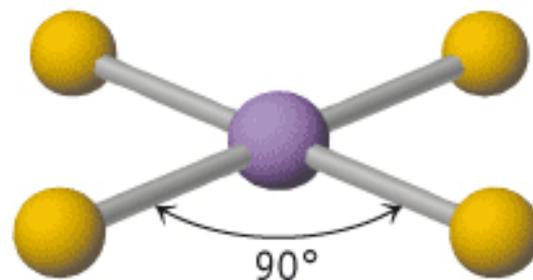
Geometria delle coppie elettroniche = ottaedrica



**GEOMETRIA DI ICL<sub>4</sub><sup>-</sup> ?**



geometria delle coppie elettroniche, ottaedrica



geometria molecolare, quadrato-planare

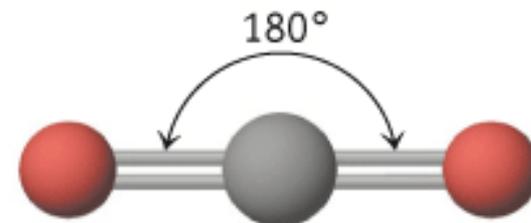
**Ulteriori considerazioni** La geometria quadrato-planare permette alle due coppie solitarie sull'atomo centrale di posizionarsi il più lontano possibile.

# Legami multipli e geometria molecolare

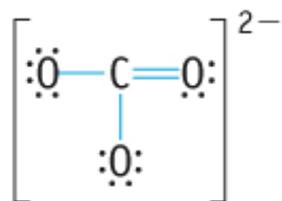
Ai fini della geometria molecolare le coppie di elettroni coinvolte in legami multipli occupano la stessa regione di spazio.



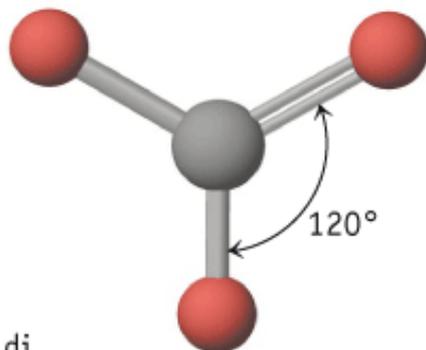
struttura di Lewis,  
geometria delle coppie  
elettroniche = lineare



struttura della molecola,  
lineare



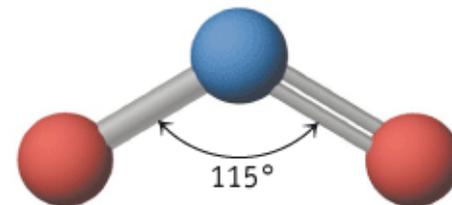
struttura di Lewis, una struttura di  
risonanza, geometria delle coppie  
elettroniche = trigonale planare



struttura della molecola,  
trigonale planare

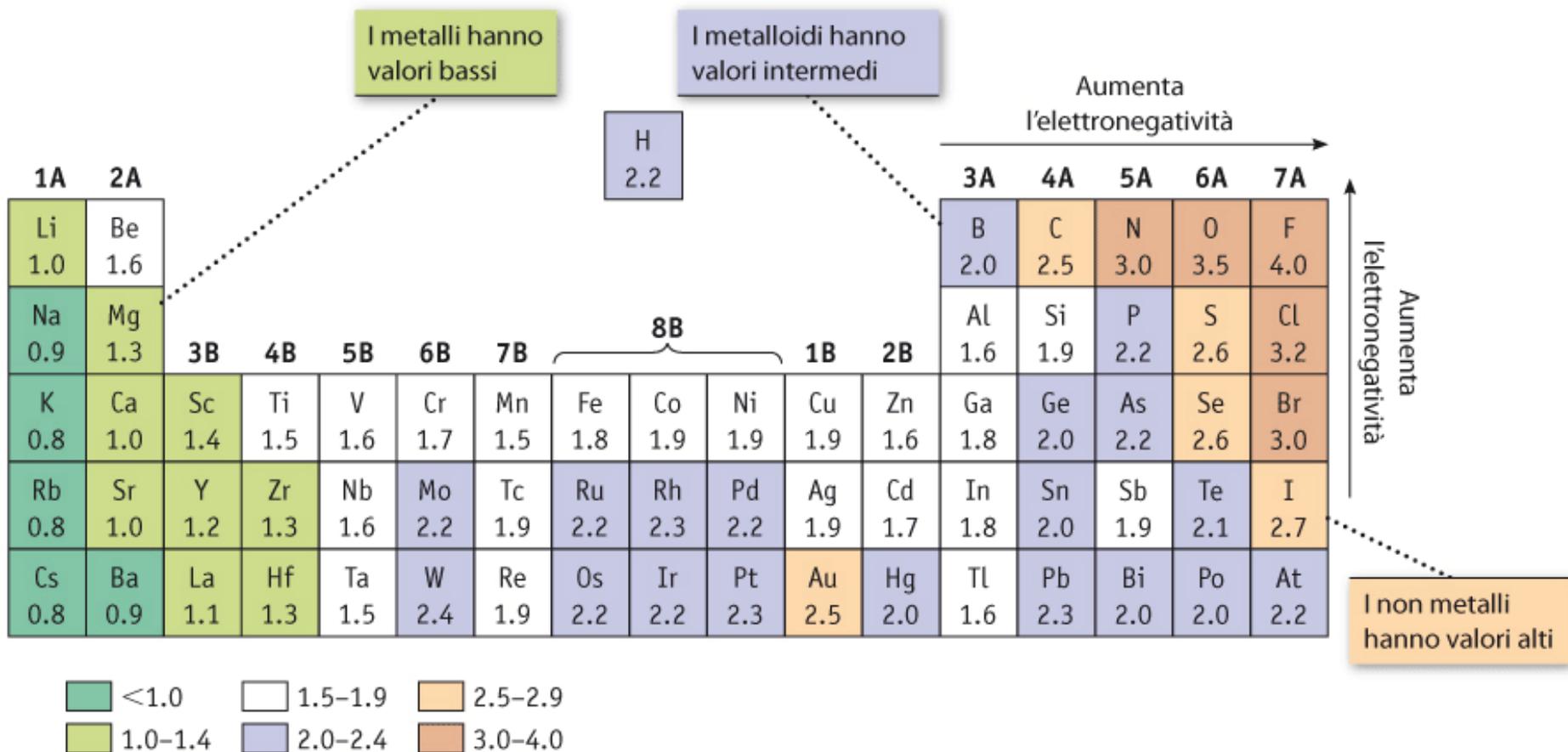


struttura di Lewis, una  
struttura di risonanza,  
geometria delle coppie  
elettroniche = trigonale  
planare

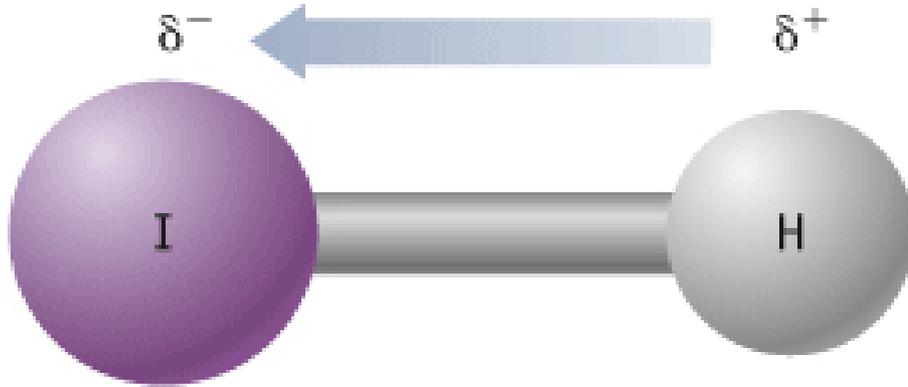


struttura della molecola,  
angolare o piegata  
planare

# Elettronegatività ( $\chi$ ) e polarità di legame

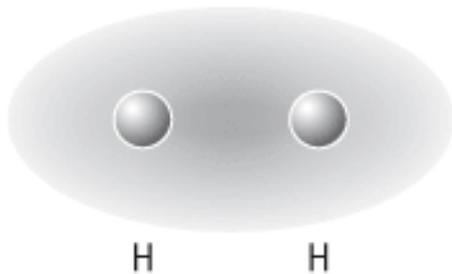


# Legame covalente polare

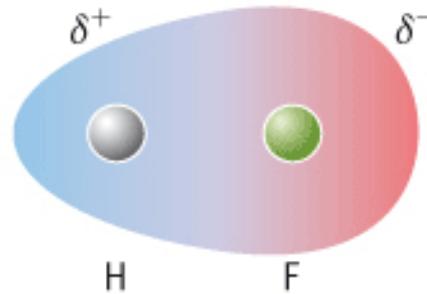


$$\Delta\chi = \chi_{\text{I}} - \chi_{\text{H}}$$

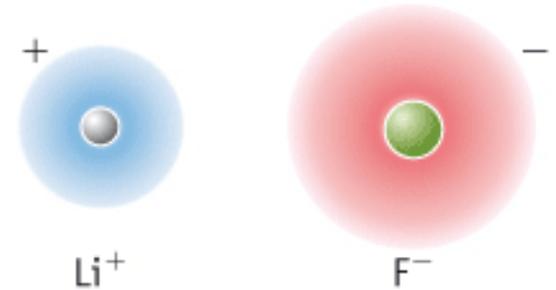
$\Delta\chi$  definisce la tipologia ed il carattere del legame



H<sub>2</sub>, totalmente covalente  
 $\Delta\chi = 0$



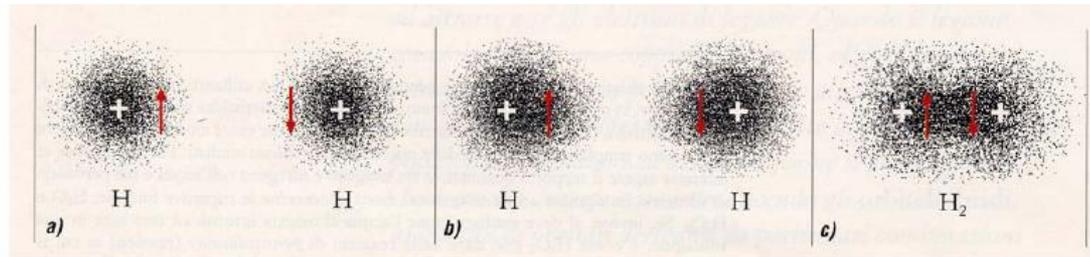
HF, covalente polare  
 $\Delta\chi = 4.0 - 2.2 = 1.8$



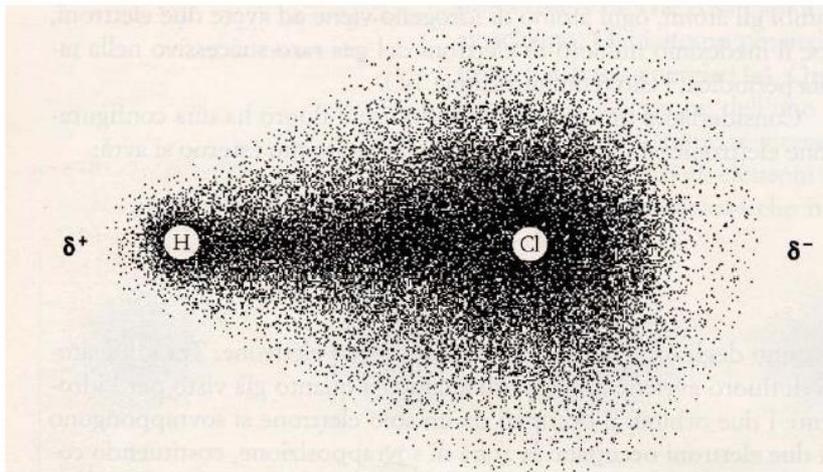
LiF, ionico  
 $\Delta\chi = 4.0 - 1.0 = 3.0$

Aumento del carattere ionico

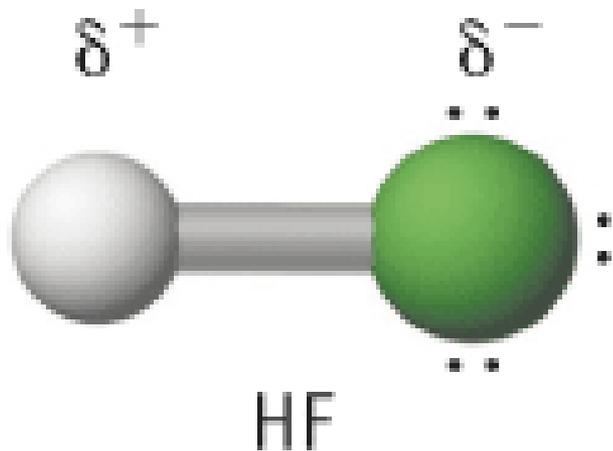
# Molecole biatomiche OMONUCLEARI (atomi uguali) $H_2$



# Molecole biatomiche eteronucleari (due atomi diversi). $HCl$



La densità di carica è nettamente spostata verso il cloro che è molto più elettronegativo dell'idrogeno.

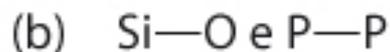
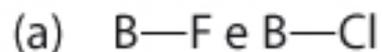


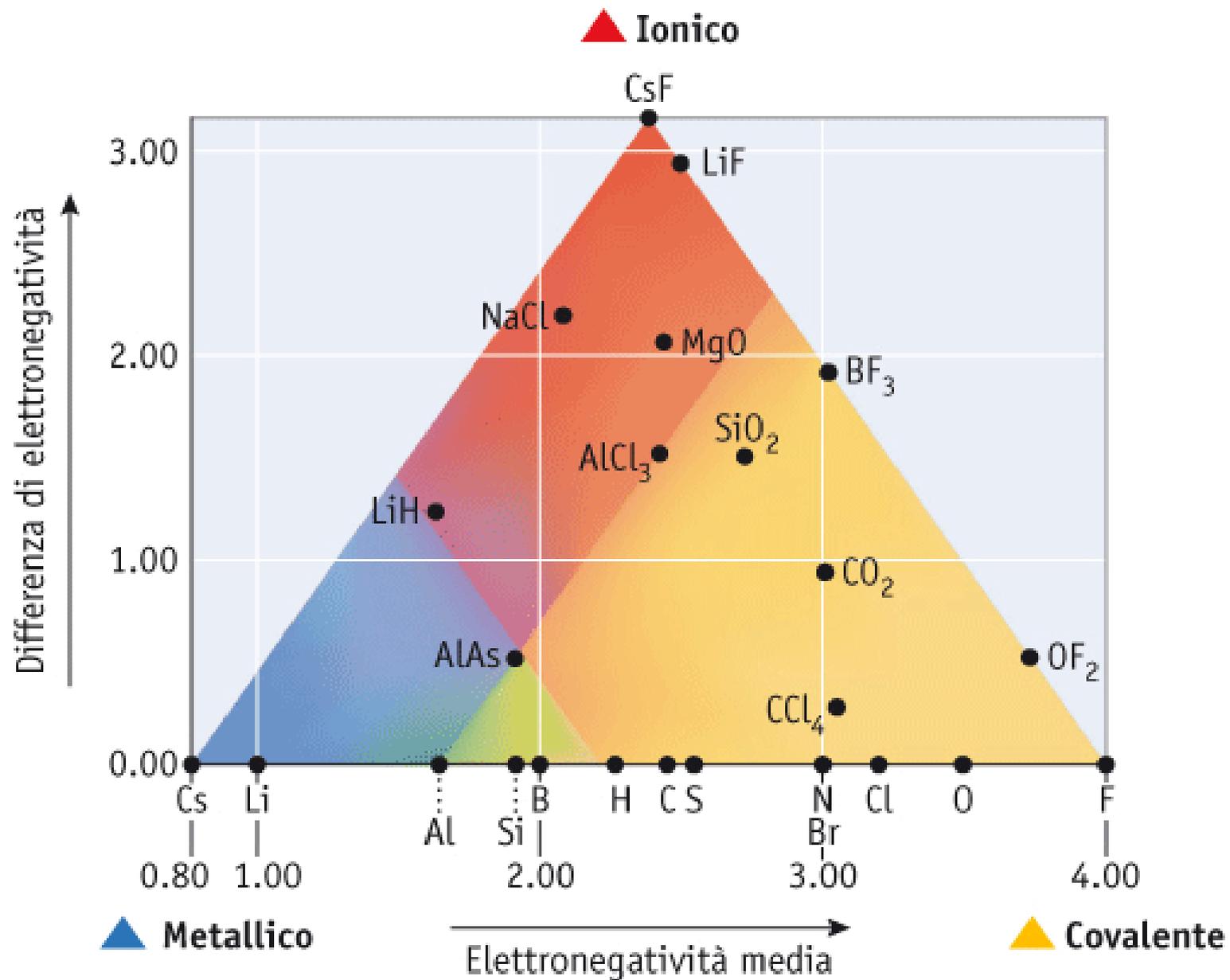
$$\Delta\chi = \chi_F - \chi_H = 1.8$$

Legame covalente molto polare

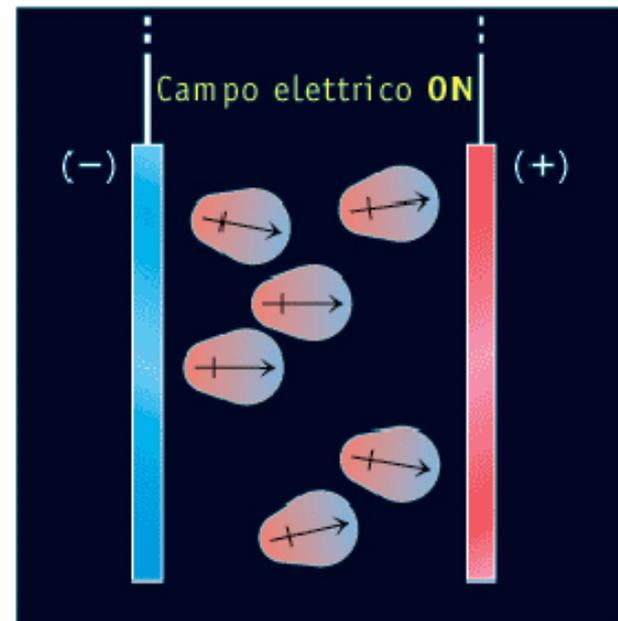
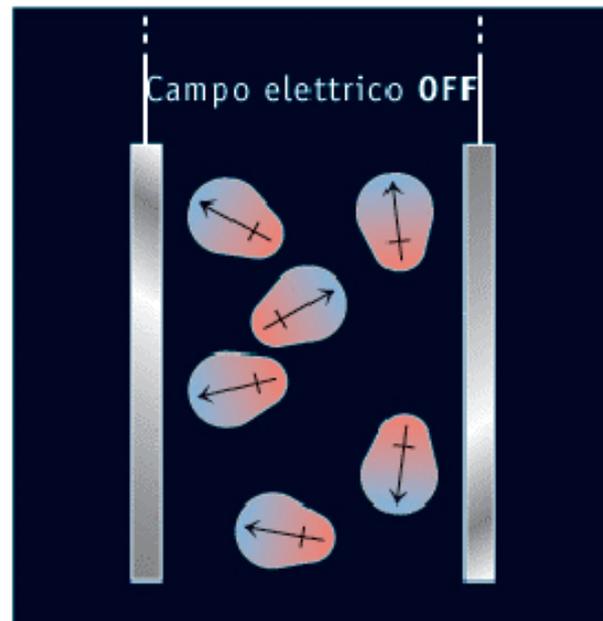
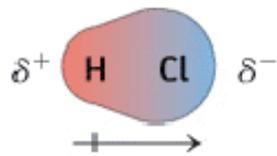
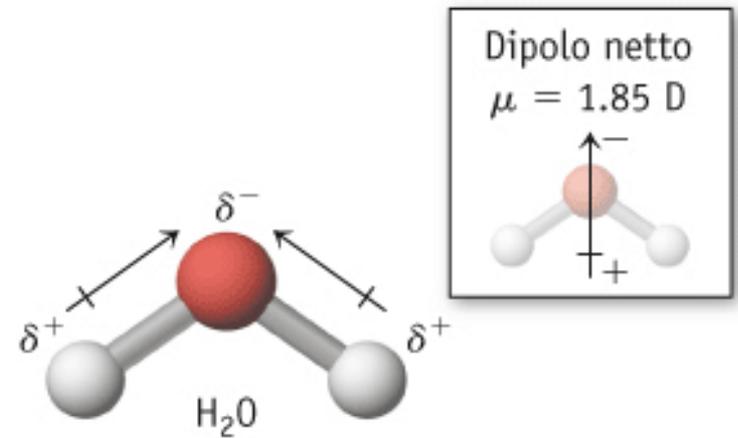
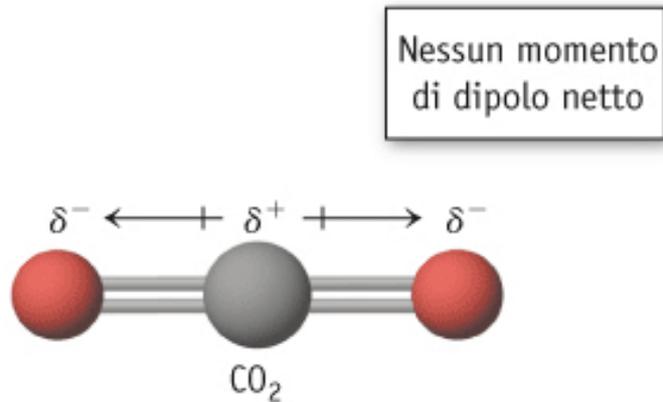
## Stimare la polarità di un legame

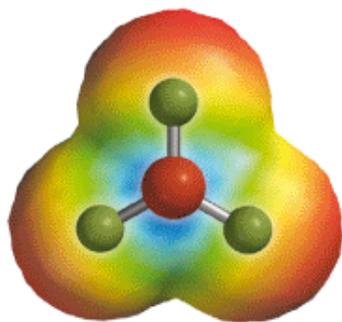
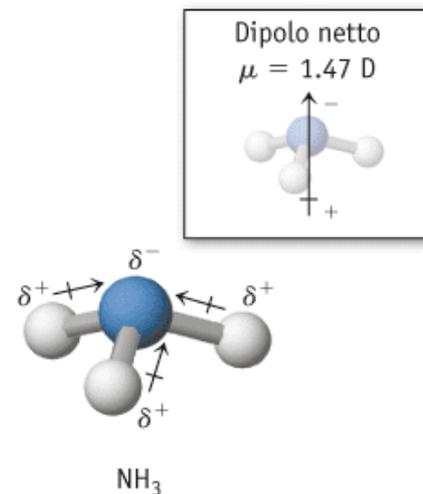
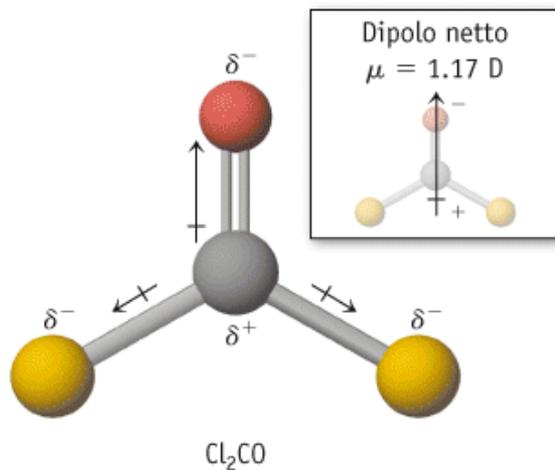
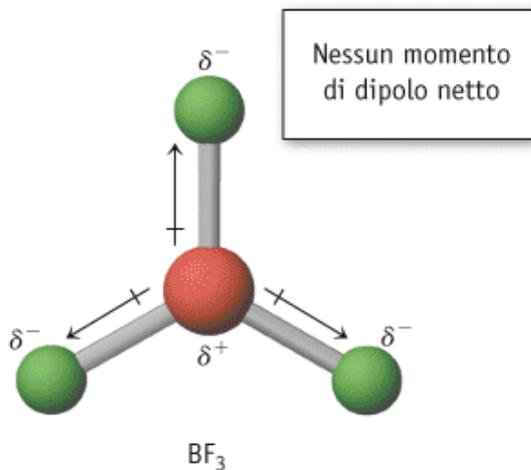
**Problema** Per ognuna delle seguenti coppie di legami decidere qual è più polare e indicare il polo positivo e il polo negativo.



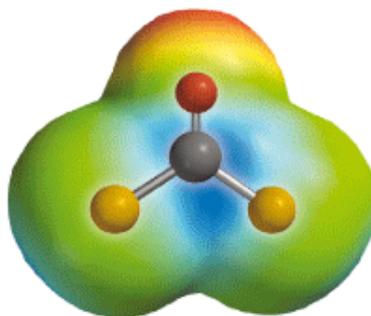


# Polarità di legame e polarità della molecola

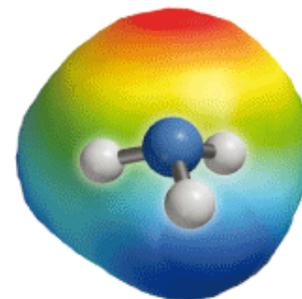


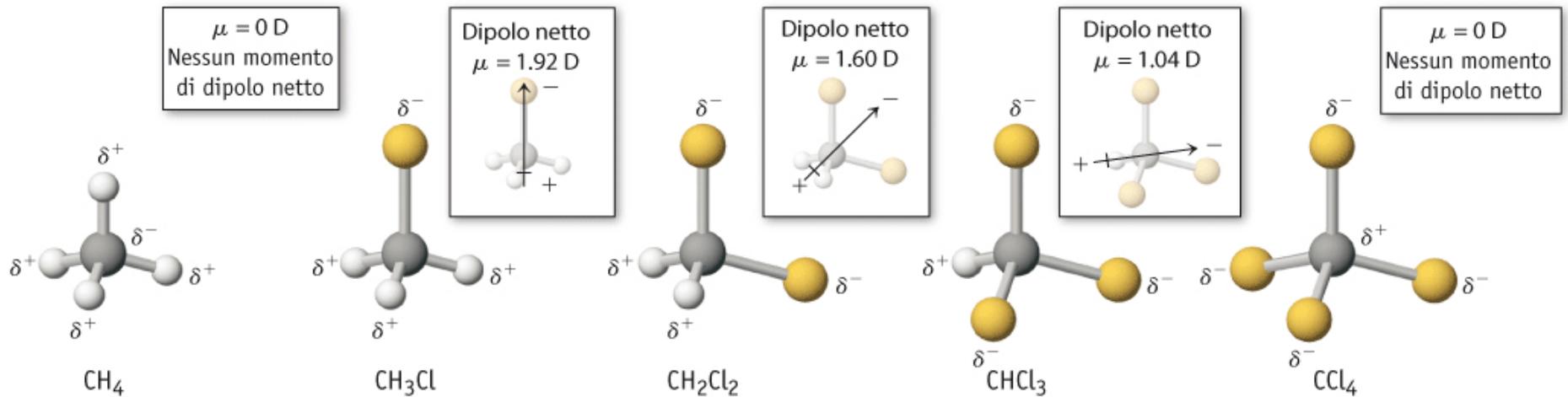


$\text{BF}_3$ . La carica negativa sugli atomi di F è distribuita simmetricamente, così il momento di dipolo della molecola è zero.



In  $\text{Cl}_2\text{CO}$  e  $\text{NH}_3$ , la carica negativa nelle molecole è spostata da una parte e quella positiva dall'altra parte.





## Riassumendo

Molecole del tipo  $AX_n$

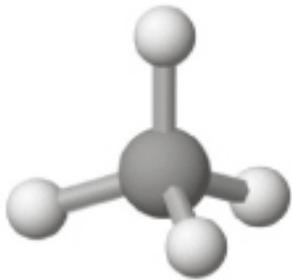
(A è l'atomo centrale ed X è quello terminale)

non presenteranno polarità se:

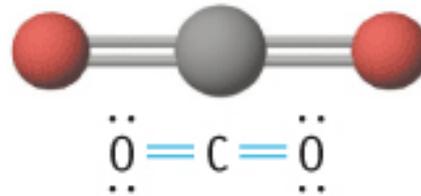
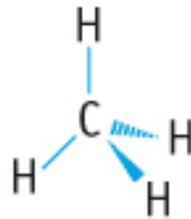
- Tutti gli X sono identici e
- Tutti gli X sono disposti in modo simmetrico rispetto ad A

# Proprietà del legame: ordine, lunghezza ed energia di legame

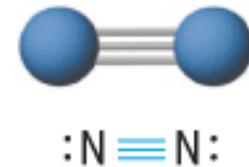
L'ordine di legame rappresenta il numero di coppie di elettroni di legame condivise da due atomi in una molecola



Ordine di legame CH = 1



Ordine di legame CO = 2

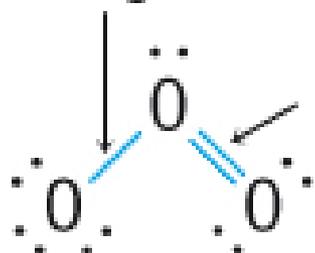


Ordine di legame NN = 3

$$\text{Ordine di legame} = \frac{\text{numero di coppie di elettroni condivisi in tutti i legami X—Y}}{\text{numero di connessioni X—Y nella molecola o ione}}$$

Pertanto l'ordine di legame può essere frazionario in molecole o ioni se sono presenti strutture di risonanza . Es:  $O_3$

Ordine di legame = 1



Ordine di legame = 2

Ordine di legame per ogni legame ossigeno-ossigeno  
=  $\frac{3}{2}$ , o 1.5

Una struttura di risonanza



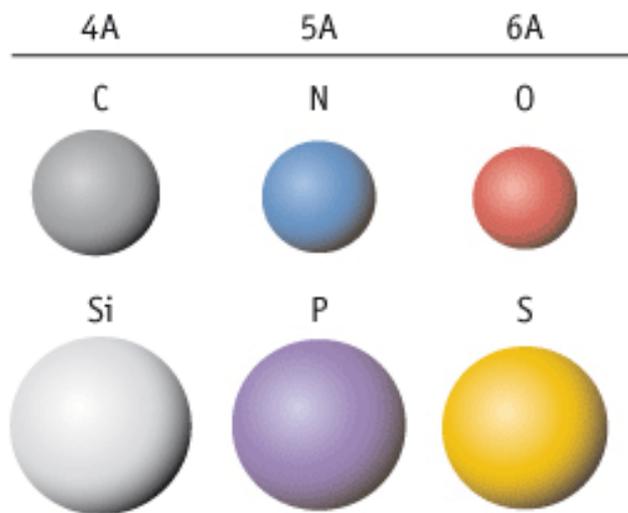
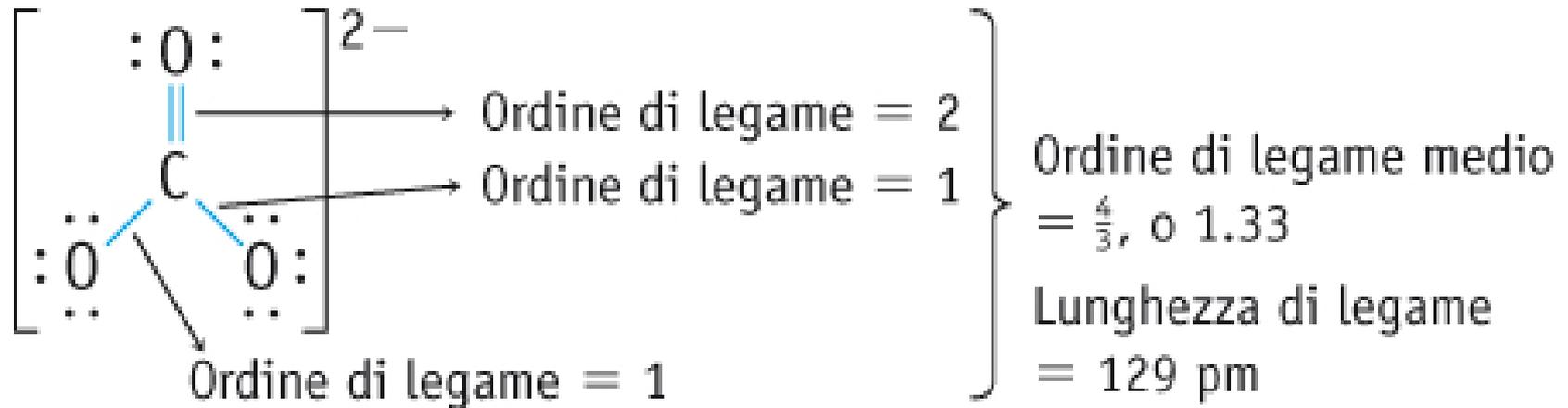
## LUNGHEZZA DEI LEGAMI MULTIPLI

$C=C$	134	$C\equiv C$	121
$C=N$	127	$C\equiv N$	115
$C=O$	122	$C\equiv O$	113
$N=O$	115	$N\equiv O$	108

L'ordine di legame determina il valore finale della lunghezza di legame

LEGAME	$C-O$	$C=O$	$C\equiv O$
Ordine di legame	1	2	3
Lunghezza di legame media (pm)	143	122	113

## Es.: ione carbonato $\text{CO}_3^{2-}$



Dimensione relativa di alcuni atomi dei gruppi 4A, 5A, e 6A.

**Le lunghezze di legame sono correlate alla dimensione degli atomi.**

<b>C—H</b>	<b>N—H</b>	<b>O—H</b>
110	98	94 pm
<b>Si—H</b>	<b>P—H</b>	<b>S—H</b>
145	138	132 pm

**TABELLA 10.2** Alcune lunghezze di legame medie<sup>a</sup>

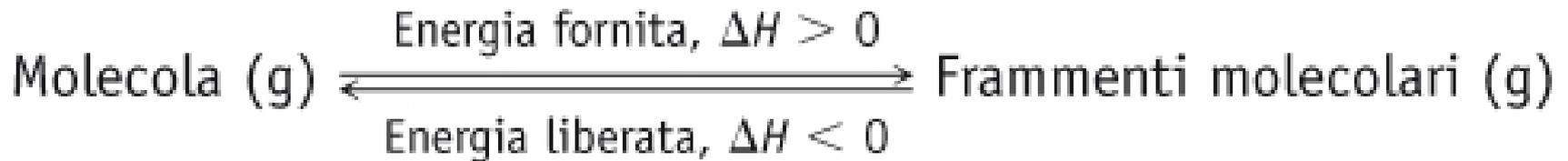
Legame	Lunghezza di legame, pm	Legame	Lunghezza di legame, pm	Legame	Lunghezza di legame, pm
H—H	74.14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109.8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91.7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127.4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141.4	C=O	120	F—F	143
H—I	160.9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

<sup>a</sup>La maggior parte dei valori (C—H, N—H, C—H,...) sono le medie su diverse specie contenenti i legami indicati e possono variare di alcuni picometri. Quando esistono le molecole biatomiche il valore dato è la vera lunghezza di legame nella molecola (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HF, ...) ed è noto con maggiore precisione.

# Entalpia di dissociazione di legame

E' la variazione di entalpia richiesta per rompere i legami in una molecola con reagenti e prodotti in fase gassosa.

E' sempre un **processo endotermico**  
( $\Delta_r H$  è sempre positivo)

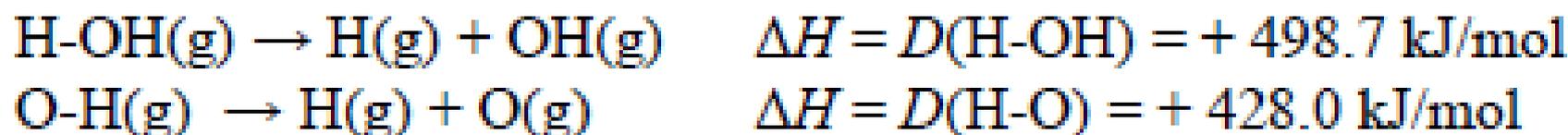
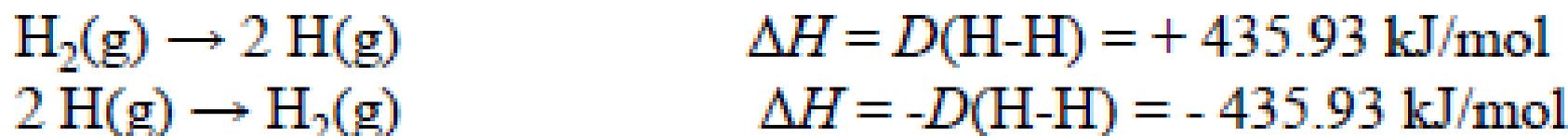


**Tabella 8.8** Entalpie di dissociazione di legame medie in (kJ/mol)\*

LEGAMI SINGOLI											
	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H	436	413	391	463	565	328	322	347	432	366	299
C		346	305	358	485	—	—	272	339	285	213
N			163	201	283	—	—	—	192	—	—
O				146	—	452	335	—	218	201	201
F					155	565	490	284	253	249	278
Si						222	—	293	381	310	234
P							201	—	326	—	184
S								226	255	—	—
Cl									242	216	208
Br										193	175
I											151
LEGAMI MULTIPLI											
N=N			418			C=C			610		
N≡N			945			C≡C			835		
C=N			615			C=O			745		
C≡N			887			C=O (in CO <sub>2</sub> )			803		
O=O (in O <sub>2</sub> )			498			C≡O			1046		

\*Fonti: I. Klotz e R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, 4th Ed., p. 55, New York, John Wiley, 1994; e J. E. Huheey, E. A. Keiter e R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry* 4th Ed., Table E. 1, New York, HarperCollins, 1993. Si veda anche Lange's *Handbook of Chemistry*, J. A. Dean (ed.), McGraw-Hill Inc., New York.

Energia di dissociazione di legame:



Energia media del legame O-H in H<sub>2</sub>O: 463.4 kJ/mol

# Come si calcola la variazione di entalpia di una reazione

$$\Delta_r H = \sum \Delta H(\text{legami rotti}) - \sum \Delta H(\text{legami formati})$$

Usare le entalpie di dissociazione di legame per stimare la variazione di entalpia per la decomposizione del perossido di idrogeno.



$$\Delta_r H = -206 \text{ kJ/mol}$$