

Insegnamento di Chimica Generale  
083424 - CCS CHI e MAT

 POLITECNICO DI MILANO



# Esercizi sulle Geometrie Molecolari

Prof. Attilio Citterio

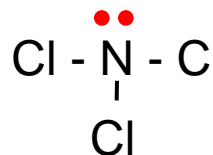
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/general-chemistry-exercises/>

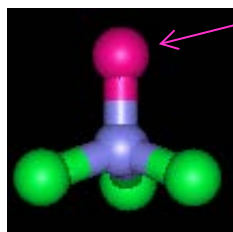


## Esercizio 1

**Problema:** Determinare la geometria molecolare e gli angoli ideali di legame per : **a) NCl<sub>3</sub>**, **b) COCl<sub>2</sub>**



- 1) Scrivere la struttura di Lewis :
- 2) Assegnare la disposizione degli elettroni:  
4 gruppi di elettroni attorno ad N,  
(3 di legame, e 1 di non-legame), per cui la disposizione è tetraedrica.
- 3) Per la geometria tetraedrica, l'*angolo ideale* è 109.5°. Poiché c'è una coppia solitaria, il reale angolo di legame sarà minore di 109.5°.
- 4) Disegnare ed attribuire il nome alla molecola:

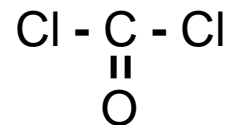


Coppia solitaria

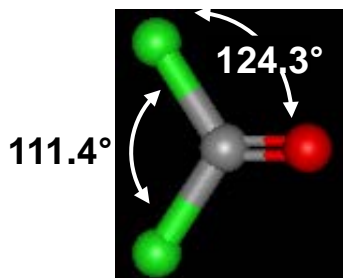
**NCl<sub>3</sub> ha una geometria  
trigonale piramidale**



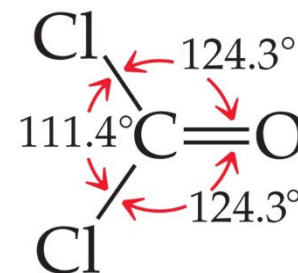
## Esercizio 2



- 1) Scrivere la struttura di Lewis : (il carbonio al centro!)
- 2) Assegnare la disposizione degli elettroni: 3 gruppi di elettroni attorno al carbonio (due singoli, e uno doppio) portano ad una disposizione *trigonale planare*.
- 3) Predire gli angoli di legame: l'angolo ideale è 120°, ma il doppio legame tra il C e l'O deve comprimere l'angolo di legame Cl-C-Cl allontanando i legami C-Cl.
- 4) Disegnare ed attribuire il nome alla molecola:



***Gli angoli di legame indicati sono determinati sperimentalmente.***





## Esercizio 3 - Predire le Geometrie Molecolari per Cinque o Sei Gruppi di Elettroni

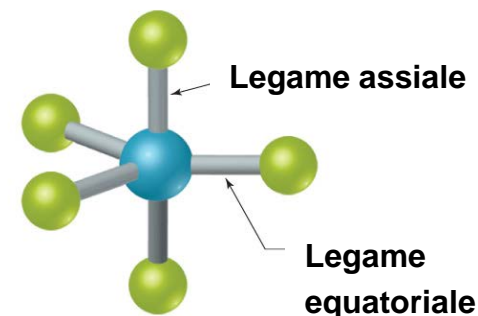
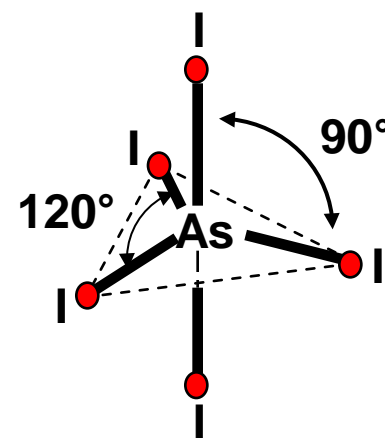
**Problema:** Determinare la geometria molecolare e predire gli angoli di legame (relativi a quelli ideali) di **(a)**  $\text{AsI}_5$ , **(b)**  $\text{BrF}_5$

**(a)** 1) Struttura di Lewis per  $\text{AsI}_5$

2) Si hanno 5 coppie elettroniche, per cui la disposizione dei gruppi elettronici è *trigonale bipiramidale*.

3) Angoli di legame: siccome le coppie  $e^-$  e gli atomi circostanti sono in numero uguale, gli *angoli di legame ideali* sono:  $120^\circ$  tra gli atomi equatoriali e  $90^\circ$  tra quelli assiali ed equatoriali.

4) Geometria molecolare: **Trigonale bipiramidale**

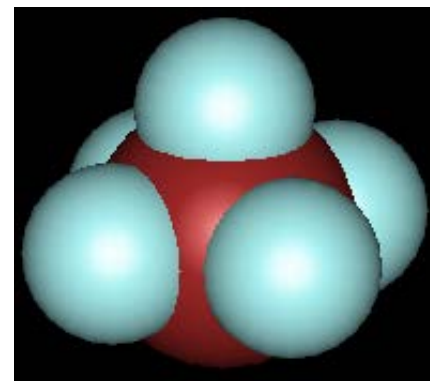
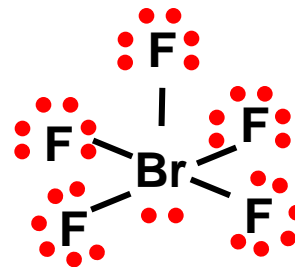




## Esercizio 4 - Predire le Geometrie Molecolari per Cinque o Sei Gruppi di Elettroni

### b) Stabilire la struttura del composto $\text{BrF}_5$

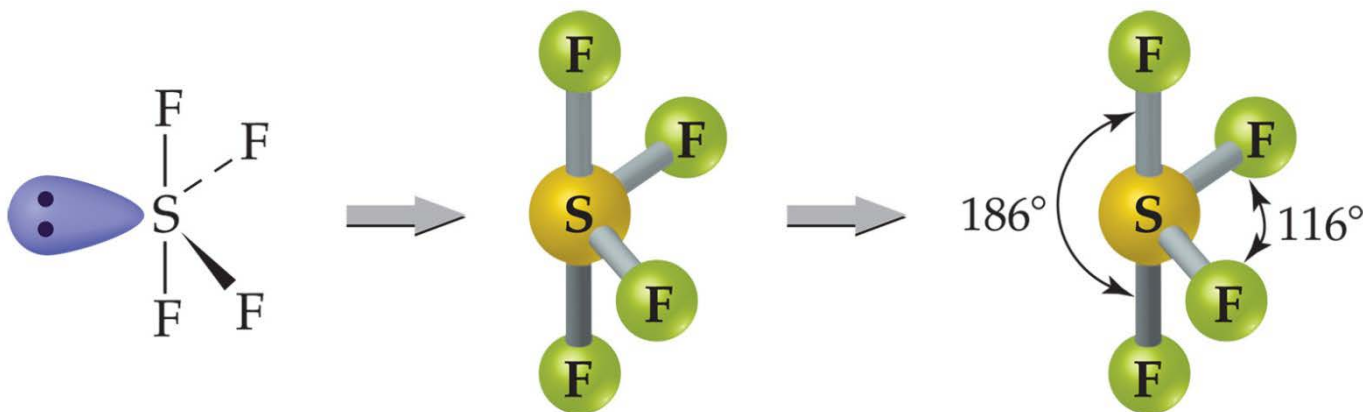
- 1) struttura di Lewis per  $\text{BrF}_5$  :
- 2) Disposizione di Gruppi Elettronici  
gruppo di 6 elettroni - ottaedrica!
- 3) Angoli di legami: la coppia solitaria impone che tutti gli angoli siano  $< 90^\circ$ .
- 4) Geometria molecolare: una coppia solitaria, e cinque coppie di legame determinano la geometria quadrata piramidale.





## c) Stabilire la struttura del composto $\text{SF}_4$

Sono presenti 5 coppie di elettroni attorno allo zolfo e 4 legami S-F per cui la teoria VSEPR prevede una geometria delle coppie elettroniche a bipiramide a base triangolare. Il maggior effetto repulsivo della coppia di non legame impone a questa di trovarsi in posizione equatoriale e la geometria della molecola è a farfalla.



**Le conformazioni di più bassa-energia derivano dall'aver coppie elettroniche di non legame in posizioni equatoriali, piuttosto che assiali.**

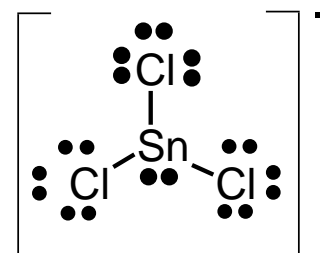


## Esercizio 6 - Predire le Geometrie Molecolari per Cinque o Sei Gruppi di Elettroni

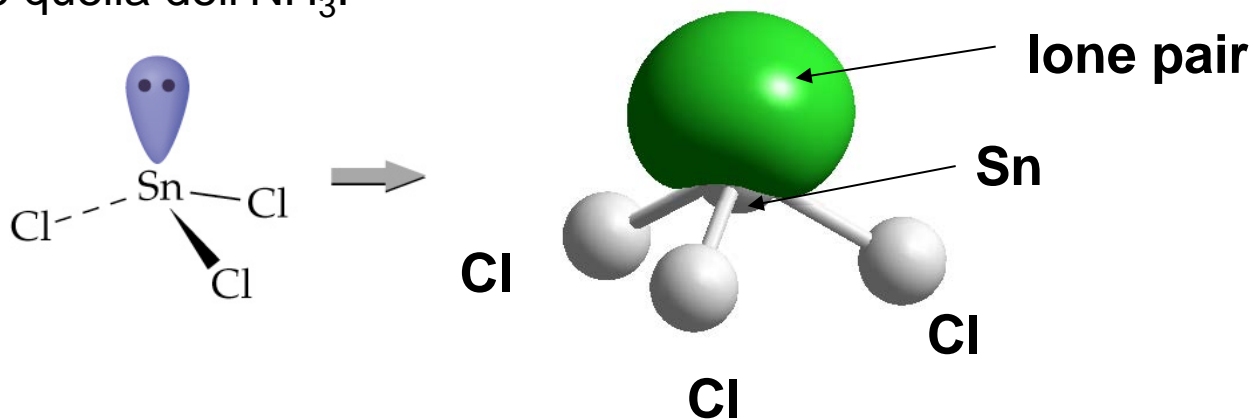
7

Usare il modello VSEPR per predire la geometria molecolare di  $\text{SnCl}_3^-$ .

La struttura di Lewis dello ione  $\text{SnCl}_3^-$  è



L'atomo centrale Sn è legato ai tre atomi di Cl e ha una coppia di nonlegame. Perciò, l'atomo Sn ha quattro coppie elettroniche attorno a se. La geometria risultante delle coppie è tetraedrica con un vertice occupato da una coppia di elettroni non leganti. La geometria molecolare è quindi trigonale piramidale, come quella dell' $\text{NH}_3$ .

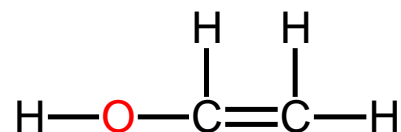




7. Predire la geometria delle coppie elettroniche e la geometria nei seguenti composti molecolari o ioni: **(a)**  $\text{ClF}_3$ , **(b)**  $\text{ICl}_4^-$ , **(c)**  $\text{IF}_5$ .

**Risposta:** **(a)** trigonale bipyramidale, forma a T; **(b)** ottaedrica, planare quadrata; **(c)** piramidale a base quadrata

8. Stabilire la struttura con gli angoli di legame per la molecola instabile alcool vinilico  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$



**Risposta:** Per l'angolo  $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ , ci sono quattro coppie elettroniche attorno all'atomo centrale O (due di legame e due di non legame). L'intorno è perciò tetraedrico, che impone un angolo ideale di  $109.5^\circ$ . L'angolo  $\text{H}-\text{O}-\text{C}$  sarà un poco compresso dalle coppie di non legame, per cui ci si aspetta un angolo leggermente inferiore a  $109.5^\circ$ . Per predire l'angolo  $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ , si deve esaminare il carbonio di sinistra che non ha coppie di nonlegame ed è attorniato da tre atomi legati per cui è caratterizzato da tre coppie elettroniche. La geometria prevedibile è perciò trigonale planare, con un angolo ideale di  $120^\circ$ . Ma, a seguito delle maggiori dimensioni dell'intorno, tale angolo sarà leggermente superiore a  $120^\circ$ . Situazione complementare per l'angolo  $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ .



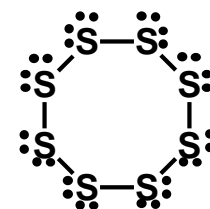


9. Predire le proprietà magnetiche e l'ordine di legame di **(a)** lo ione perossido,  $O_2^{2-}$ ; **(b)** lo ione acetiluro,  $C_2^{2-}$ .

**Risposta:** **(a)** diamagnetico, 1; **(b)** diamagnetico, 3

10. Lo zolfo elementare è un solido giallo fatto da molecole  $S_8$ . Stabilirne la geometria e spiegare perché non è una molecola planare.

**Risposta:** C'è un legame singolo tra ogni coppia di atomi di S e due coppie elettroniche di non legame su ogni atomo di S. Perciò, ogni atomo S ha attorno quattro coppie elettroniche  $\sigma$ , e ci si aspetta una geometria tetraedrica attorno all'atomo corrispondente ad una ibridizzazione  $sp^3$ . Per la presenza delle due coppie di nonlegame, ci si aspetta che gli angoli S—S—S siano un po' meno di  $109^\circ$ . Sperimentalmente, l'angolo S—S—S in  $S_8$  è  $108^\circ$  e la molecola è a ponte. Se fosse planare l'angolo sarebbe di  $135^\circ$ .

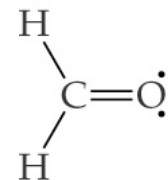


Struttura di Lewis



## Esercizio 11

- La formaldeide ha la seguente struttura di Lewis:



Descrivere come i legami nella formaldeide si formano in termini di sovrapposizione di orbitali opportunamente ibridizzati e non ibridizzati.

### Soluzione:

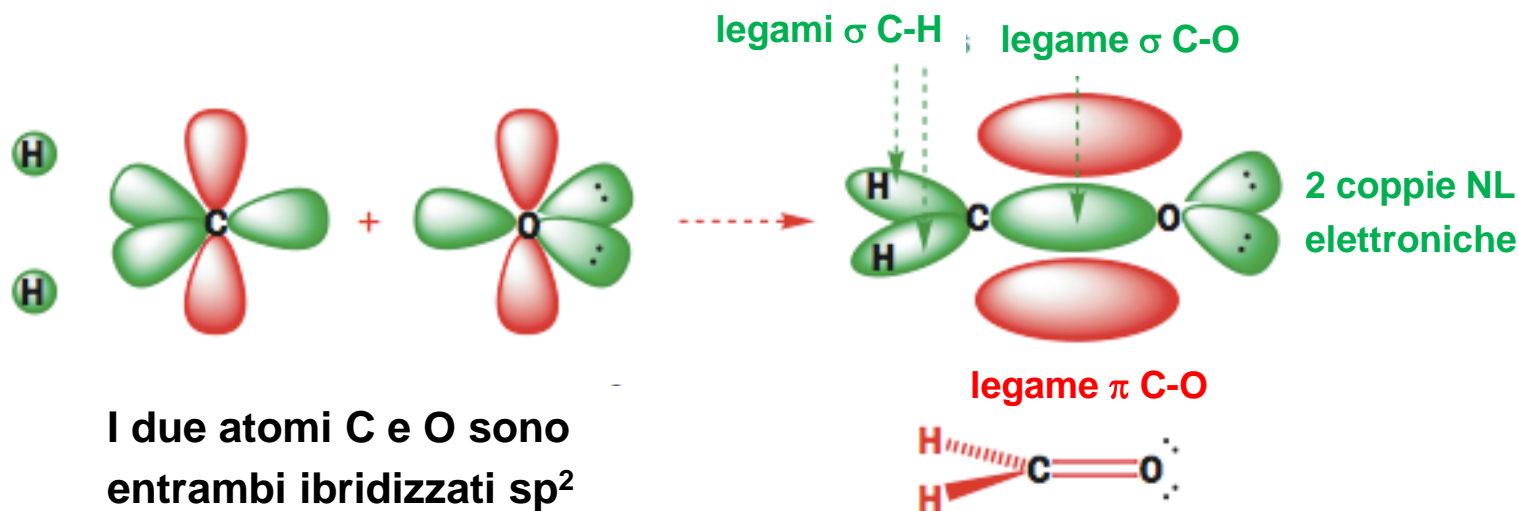
**Analisi:** Si è richiesti di descrivere i legami nella formaldeide in termini di sovrapposizione di orbitali.

**Piano:** I legami singoli bonds devono essere di tipo  $\sigma$ , mentre i doppi legami sono costituiti da un legame  $\sigma$  e un legame  $\pi$ . I modi in cui questi legami si formano si possono dedurre dalla geometria delle molecole, che si possono predire usando il modello VSEPR.

**Risoluzione:** L'atomo di C ha 3 elettroni attorno a se, che suggerisce una geometria trigonale-planare con angoli di legame di circa  $120^\circ$ . Questa geometria implica orbitali ibridi  $sp^2$  sul C, che si usano per fare 2 legami  $\sigma$  C—H e uno C—O sul C. Rimangono sul C un orbitale 2p non ibridizzato, perpendicolare al piano dei tre ibridi  $sp^2$ .

## Esercizio 11 (cont.)

L'atomo O ha anch'esso tre elettroni attorno ad esso, per cui si può assumere che anch'esso abbia ibridizzazione  $sp^2$ . Uno di questi ibridi partecipa al legame  $\sigma$  C—O, mentre gli altri due ibridi contengono le due coppie elettroniche di non legame dell'atomo O. Perciò, come l'atomo C l'atomo O ha un orbitale 2p non ibridizzato che è perpendicolare al piano della molecola. Gli orbitali 2p non ibridizzati sugli atomi C e O si sovrappongono per formare un legame  $\pi$  C—O,





Predire le seguenti proprietà della molecola  $O_2^+$ : (a) numero di elettroni spaiati, (b) ordine di legame (OL), (c) entalpia e lunghezza di legame.

### Soluzione:

**Analisi:** Si è richiesti di stabilire alcune proprietà della molecola  $O_2^+$ .

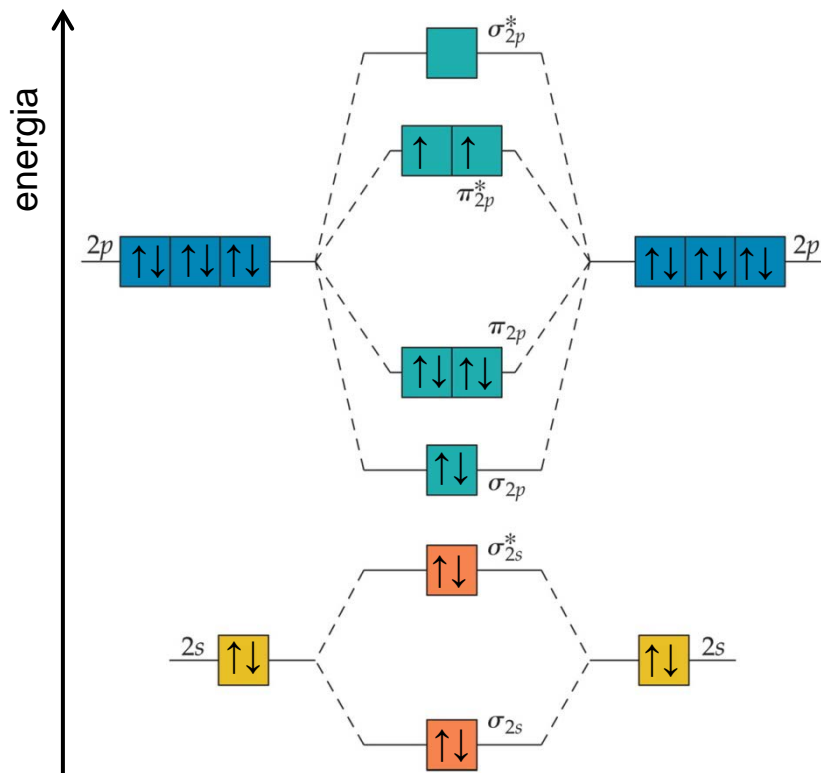
**Piano:** Si usa la descrizione degli Orbitali Molecolari (OM) per la previsione. Si parte determinando il N° di elettroni di legame in  $O_2^+$  e si traccia il relativo diagramma energetico degli OM. Gli elettroni spaiati sono quelli senza il partner di spin opposto. L'OL è  $= 1/2$  (N° di  $e^-$  di legame - N° di  $e^-$  antilegame). Quindi, si costruisce il diagramma OM per stimare l'entalpia e la lunghezza di legame.

**Risoluzione.** (a) Lo ione  $O_2^+$  ha 11 elettroni di valenza, uno meno di  $O_2$ . L'elettrone rimosso è uno dei 2 elettroni  $\pi^*$  spaiati di  $O_2$ . Perciò,  $O_2^+$  ha 1 elettrone spaiato.  
(b) La molecola ha otto elettroni di legame (come  $O_2$ ) e tre elettroni di antilegame (uno meno di  $O_2$ ). Per cui, il suo OL è  $= 1/2(8-3) = 2.5$  (tra due e tre).  
(c) Perciò, l'entalpia e la lunghezza di legame devono essere intermedie tra quelle di  $O_2$  (OL = 2) e  $N_2$  (OL = 3), circa 700 kJ/mol e 1.15 Å, rispettivamente. I dati sperimentali sono e 625 kJ/mol e 1.123 Å, rispettivamente.



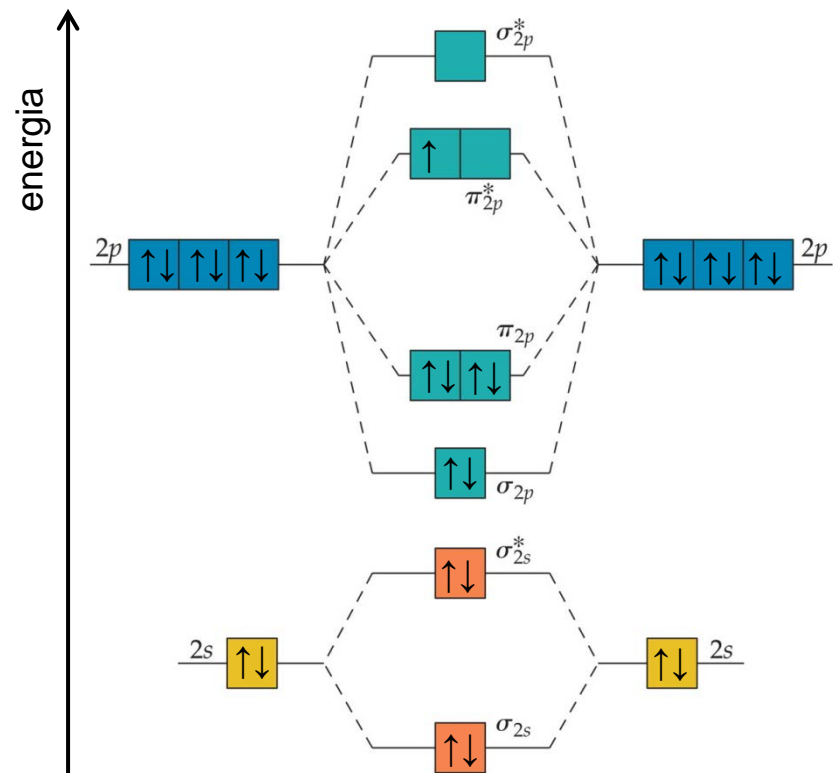
# Esercizio 12 (cont.)

## Diagramma MO di O<sub>2</sub>



$$OL = 1/2 (8 - 4) = 2$$

## Diagramma MO di O<sub>2</sub><sup>+</sup>



$$OL = 1/2 (8 - 3) = 2,5$$