

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Geometrie Molecolari (cap. 8)

Prof. Attilio Citterio

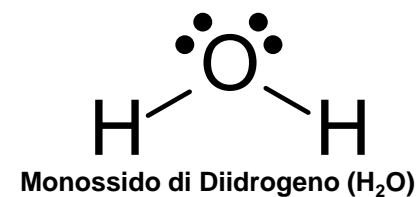
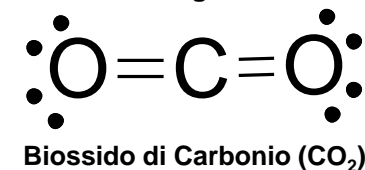
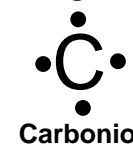
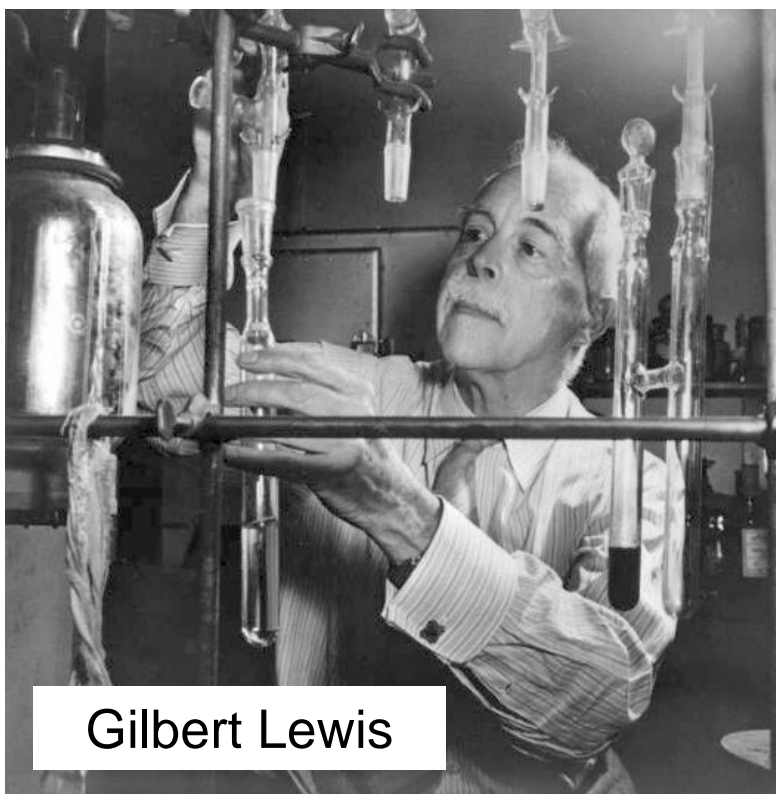
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

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



Forma delle Molecole

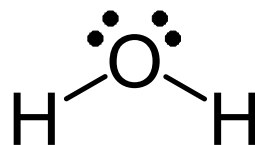
- Rappresentazione delle Molecole e ioni mediante le Strutture di Lewis





Strutture di Lewis

- 1) In una struttura di Lewis compaiono solo gli elettroni di valenza.
- 2) La linea congiungente due atomi rappresenta una coppia di elettroni condivisi tra due atomi.
 - legame singolo - due elettroni condivisi, una linea
 - legame doppio - quattro elettroni condivisi, due linee
 - legame triplo - sei elettroni condivisi, tre linee
- 3) Dei punti posti vicino ad un atomo rappresentano elettroni di nonlegame.



Monossido di Diidrogeno (H₂O)

- 4) Aiuta a prevedere forma e proprietà delle molecole e a progettarle!

Formule di Lewis (Punto-Elettrone) per gli Elementi del 2° e 3° Periodo

		1A(1)	2A(2)						
		ns^1	ns^2	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
				ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^5
Periodo	2	• Li	• Be •	• B •	• C •	• N •	• O •	• F •	• Ne •
	3	• Na	• Mg •	• Al •	• Si •	• P •	• S •	• Cl •	• Ar •

- Usano il simbolo dell'elemento per rappresentare il nucleo e gli elettroni interni.
- Usano punti attorno al simbolo per rappresentare gli elettroni di valenza.
 - Posizionano prima un elettrone su ogni lato, quindi si accoppiano.



Scrittura delle Strutture di Lewis

Stadio 1) Porre gli atomi in relazione tra loro: Per composti di formula AB_n , porre l'atomo con il *numero di gruppo più basso* al centro, quello che richiede più elettroni per raggiungere l'ottetto.

In NCl_3 (tricloruro di azoto), l'azoto N (Gruppo 5A) ha cinque elettroni per cui ne richiede tre, mentre il Cl (Gruppo 7A) ne ha sette per cui ne richiede solo uno; pertanto, N va al centro con i tre atomi di F attorno.

Stadio 2) Determinare il numero totale di elettroni di valenza disponibili: Per molecole, sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi (il numero di elettroni di valenza uguaglia il numero del gruppo A).

In NCl_3 , N ha cinque elettroni di valenza, e ogni Cl ne ha sette (tot=26).

Per ioni poliatomici, *aggiungere* un elettrone per ogni carica negativa, o *sottrarre* un elettrone per ogni carica positiva.



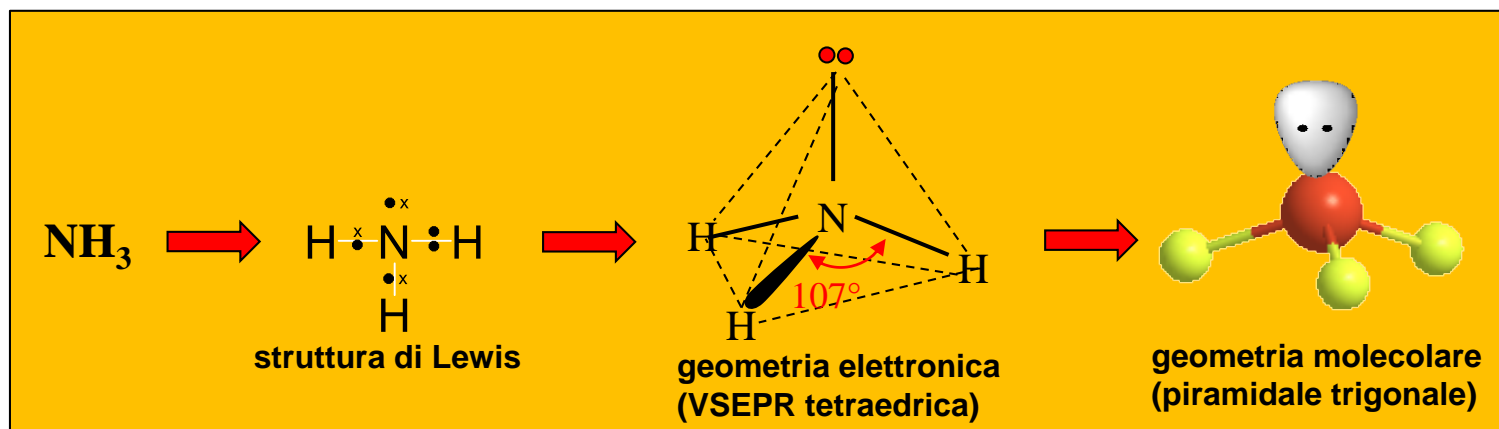
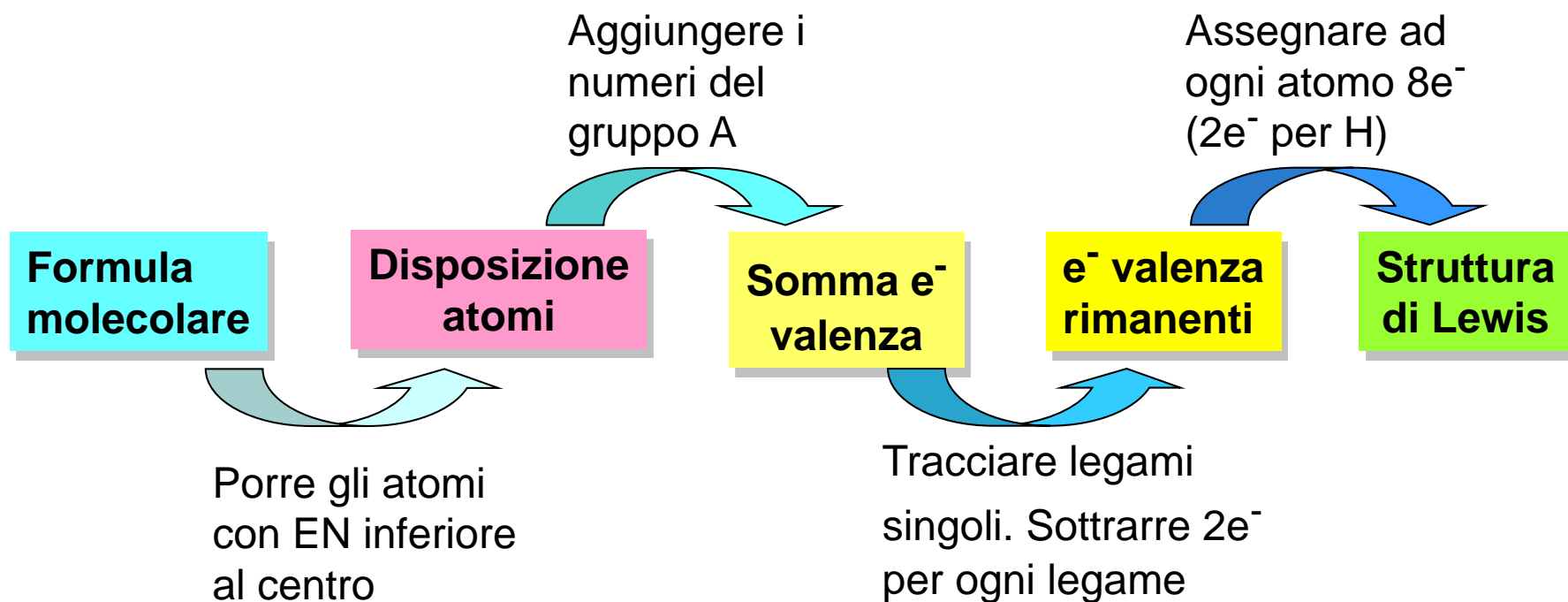
Scrittura delle Strutture di Lewis

Stadio 3) Tracciare un legame singolo da ciascun atomo periferico verso l'atomo centrale, e sottrarre due elettroni di valenza per ogni legame. Deve esistere almeno un legame singolo tra atomi legati.

Stadio 4) Distribuire gli elettroni rimanenti in coppie in modo che ogni atomo posseda otto elettroni (o due per l'H). Porre le coppie solitarie ("lone pairs") prima sugli atomi periferici (più elettronegativi) per assegnare a ciascuno un otetto. Se rimangono elettroni, porli attorno all'atomo centrale. Verificare infine che ogni atomo abbia $8e^-$.

Stadio 5) Se dopo la fase 4, un atomo centrale non ha raggiunto l'ottetto, passare una coppia solitaria a coppia di legame con l'atomo centrale per fare un legame multiplo. Ripetere questa procedura finché l'atomo centrale non ha raggiunto l'ottetto.

Sequenza per Convertire una Formula Molecolare in una Struttura di Lewis



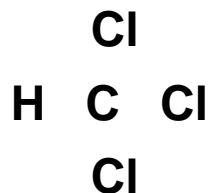


Scrittura delle Strutture di Lewis per Molecole con un Atomo Centrale

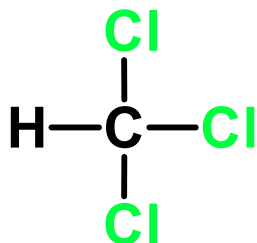
8

Problema: Scrivere una struttura di Lewis per la molecola di CHCl_3 , cloroformio.

Stadio 1: Porre gli atomi vicini con l'atomo di carbonio al centro (elemento inferiore perché appartenente al gruppo con più di un elettrone). Porre gli altri attorno al carbonio in quattro punti distinti.



Stadio 3.

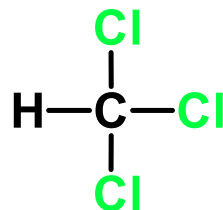


Stadio 2: Conteggio elettroni di valenza.

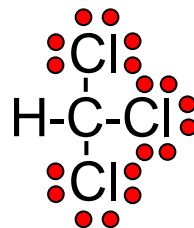
Atomo	valenza	N° atomi	N° e ⁻
C	4	1	4
H	1	1	1
Cl	7	3	21
totale			26



- Stadio 3: Tracciare legami singoli tra gli atomi, e sottrarre 2 elettroni per legame. $26 \text{ elettroni} - 8 \text{ elettroni} = 18 \text{ elettroni}$.

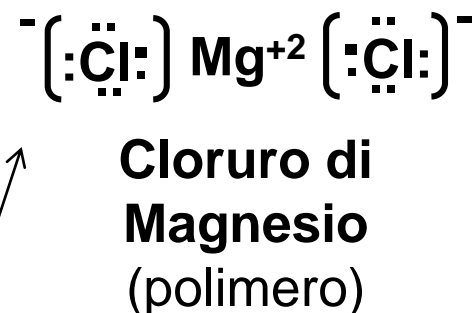
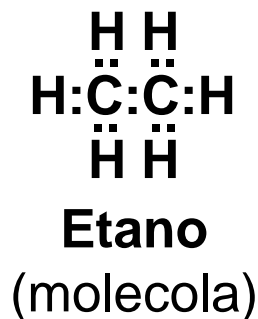
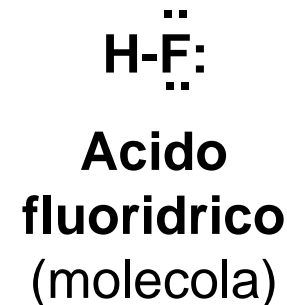
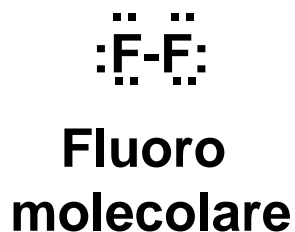
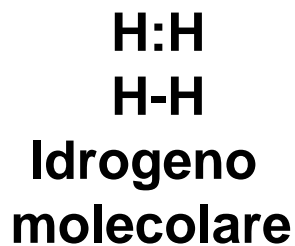


- Stadio 4*: Distribuire gli elettroni rimanenti ($18 = 6 \times 3$) in coppie iniziando dagli atomi periferici.





Strutture di Lewis di Semplici Molecole



Notare! I composti ionici si scrivono in Lewis come ioni !!



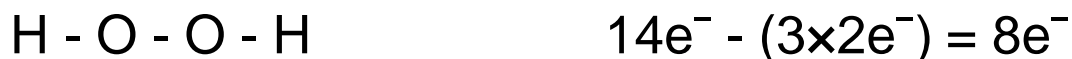
Problema: Scrivere le strutture di Lewis per l'acqua ossigenata (H_2O_2), un importante sbiancante e ossidante ambientale.

Stadio 1. Disporre gli atomi nella migliore geometria, con gli atomi di idrogeno implicati in un solo legame, alle estremità o all'esterno, e l'ossigeno può formare due legami, per cui posizionarli in mezzo.

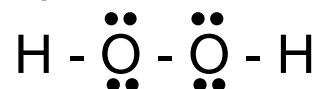


Stadio 2. Trovare il N° totale di elettroni di valenza: $2(1)+2(6) = 14e^-$

Stadio 3. Inserire i legami singoli e sottrarre $2e^-$ per ogni legame:



Stadio 4. Disporre gli elettroni rimanenti in coppie attorno agli atomi di ossigeno in quanto l'idrogeno può averne solo due!



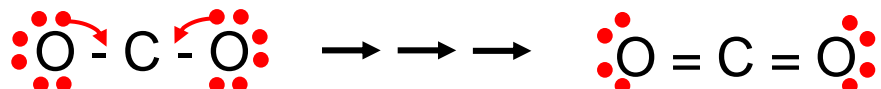
Verifica: L'ossigeno ha 8 elettroni e l'idrogeno ne ha due (configurazioni dei gas nobili seguenti l'elemento nella T.P.).



Problema: Scrivere le strutture di Lewis per CO_2 e acetilene (C_2H_2):

a) Per il biossido di carbonio: CO_2 $\text{O} - \text{C} - \text{O}$

Disporre il carbonio al centro e gli ossigeni agli estremi e disporre i due legami singoli. Quindi disporre il resto degli elettroni ($16 - 4 = 12$) in 3 coppie solitarie su ognuno O per rispettare l'ottetto. Convertire due coppie solitarie su O in un'altra coppia di legame per ciascun O.



Ricordare: tre atomi a ottetto completo ($= 3 \times 8$) condividono $24 - 16 = 8 e^-$

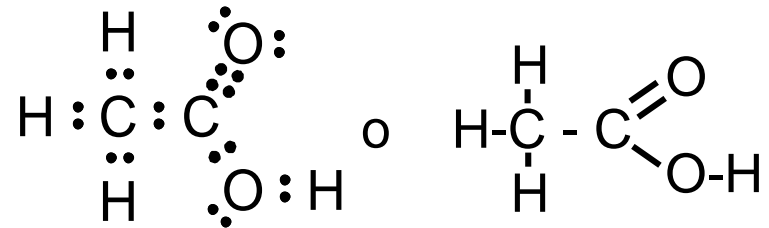
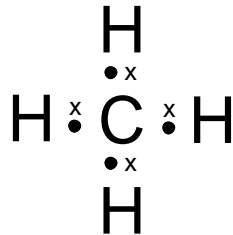
b) Per C_2H_2 $\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \text{H}$ ($10 e^-$) ottetto: $20e^-$

Nessun atomo di carbonio ha un ottetto. Formare un triplo legame per soddisfare l'ottetto su entrambi.



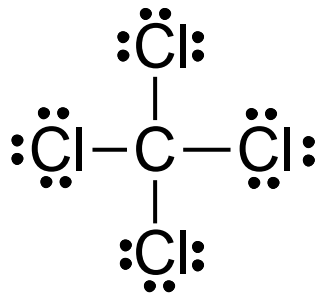
Strutture di Lewis di Semplici Molecole

CH₄ Metano



C₂H₄O₂ Acido Acetico

CCl₄ Tetracloruro di Carbonio



112.8 pm

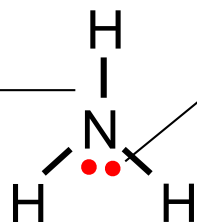


CO Monossido di Carbonio



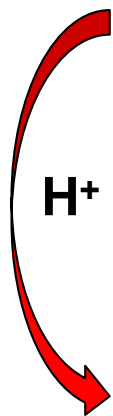


Coppia di
legame

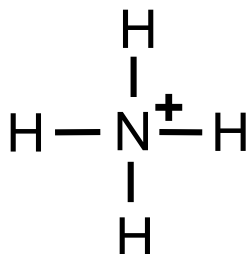


Coppia di
non legame

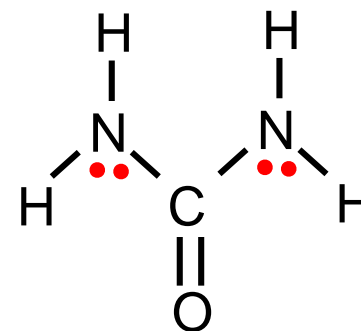
Ammoniaca



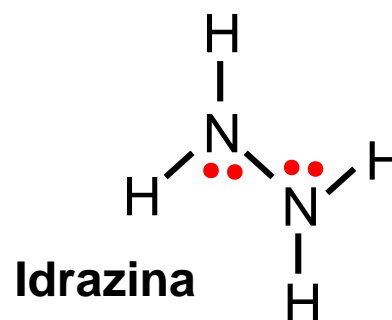
H⁺



Ione Ammonio



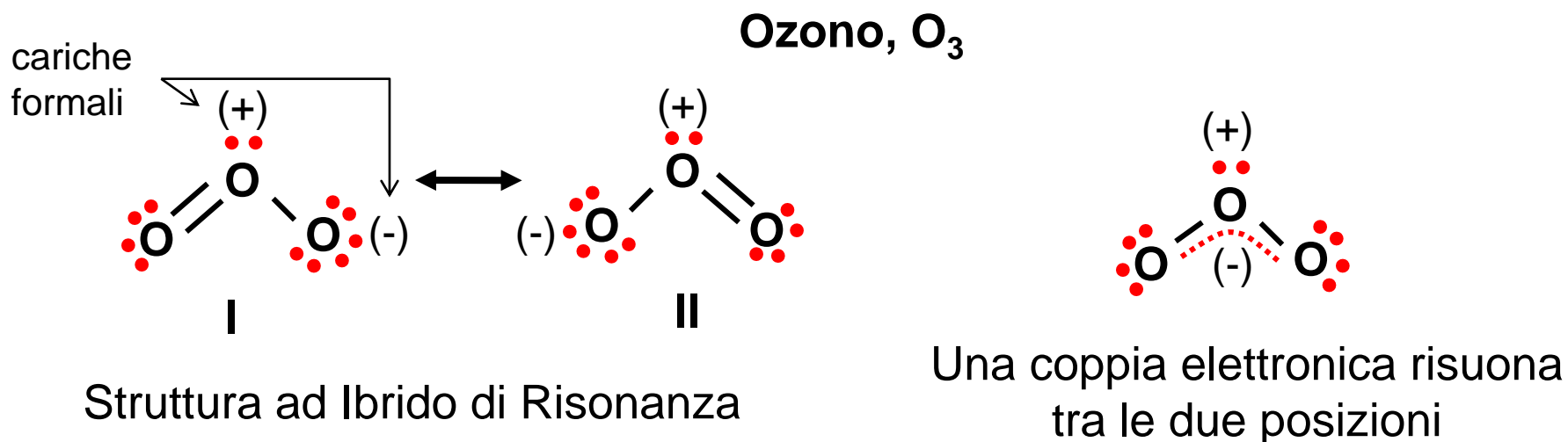
Urea



Idrazina



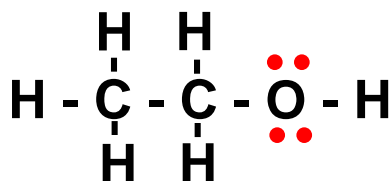
- Capacità di tracciare strutture di Lewis multiple per la stessa molecola
 - Le strutture di risonanza sono:
 - Prese come un insieme rappresentativo della vera struttura
 - Interconvertono per movimento dei soli elettroni
 - Vengono separate da frecce a doppia punta



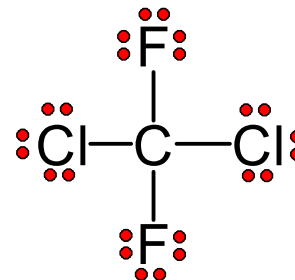


Strutture di Lewis di Semplici Molecole con Legami Semplici (attenzione geometria!)

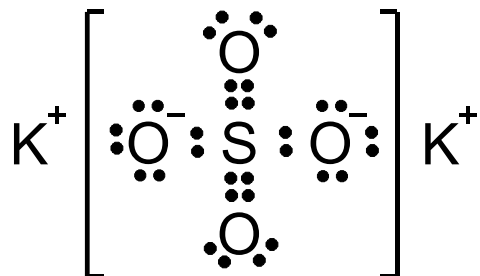
16



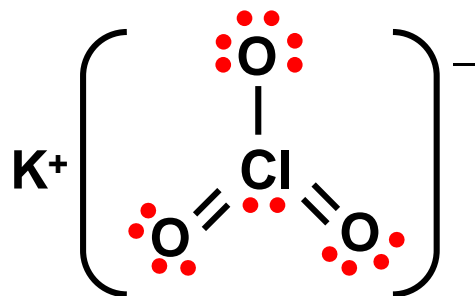
Alcool etilico (Etanolo)



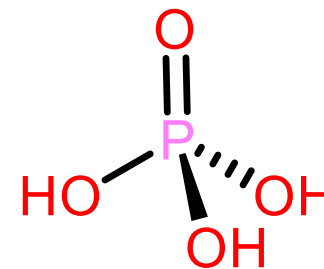
Diclorodifluorometano



Solfato di potassio



Clorato di potassio

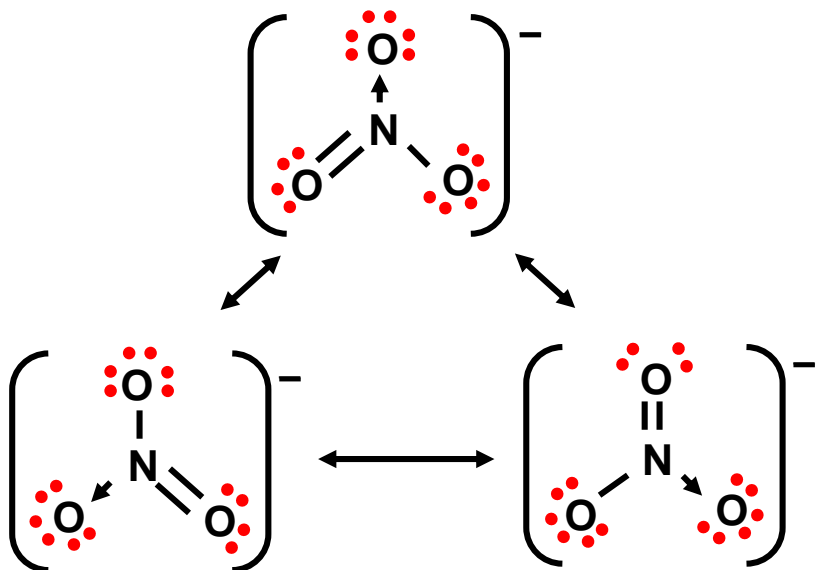


Acido fosforico

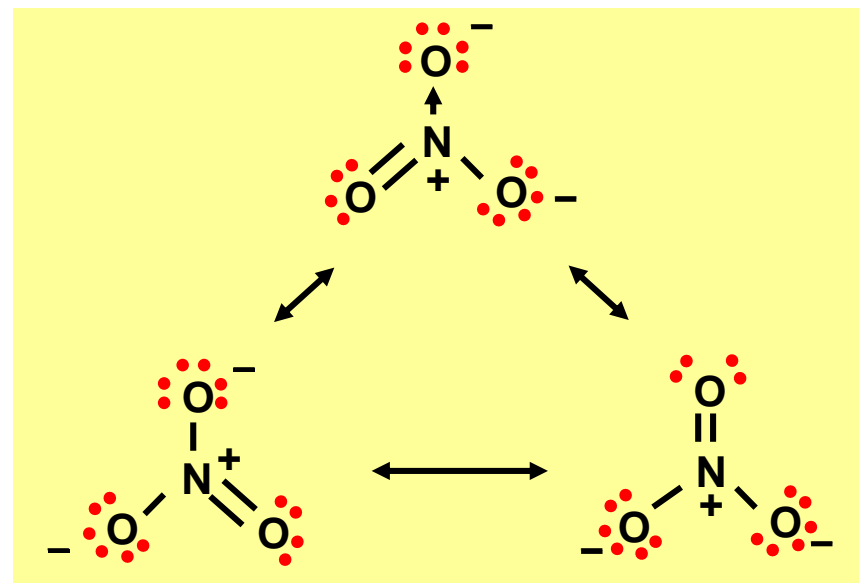


Strutture di Risonanza dello Ione Nitrato

- Un maggior numero di formule di risonanza è indicativo di una maggiore stabilità chimica.
- Diverse possibilità di scrittura Equivalenti.



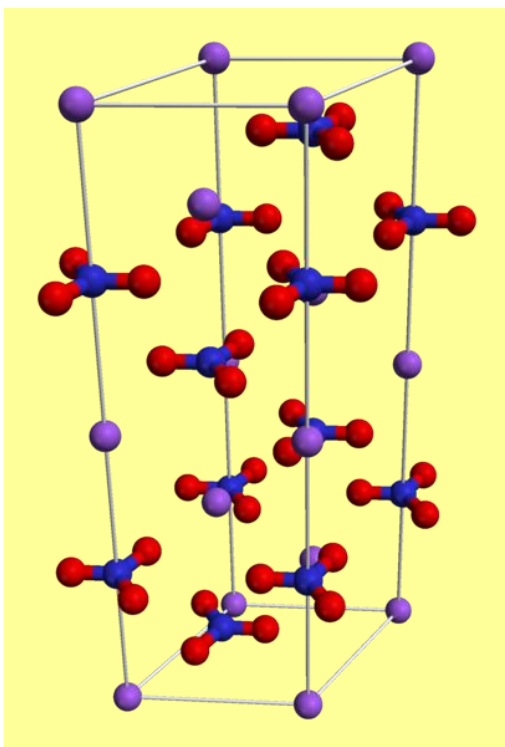
Scrittura con
legami dativi



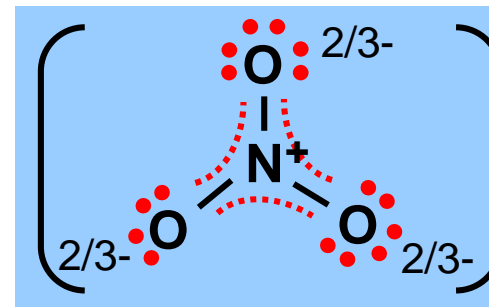
Scrittura a
cariche formali



- La struttura reale dello ione nitrate è **simmetrica planare** con i **tre ossigeni equidistanti dall'azoto centrale** e con **frazioni di cariche negative uguali**.



Struttura dei cristalli di nitrate di sodio ($\text{Na}^+ \text{NO}_3^-$)_n

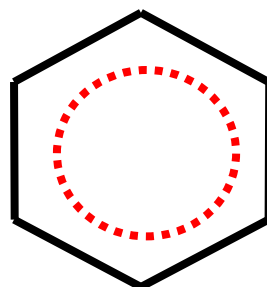
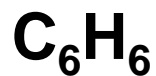
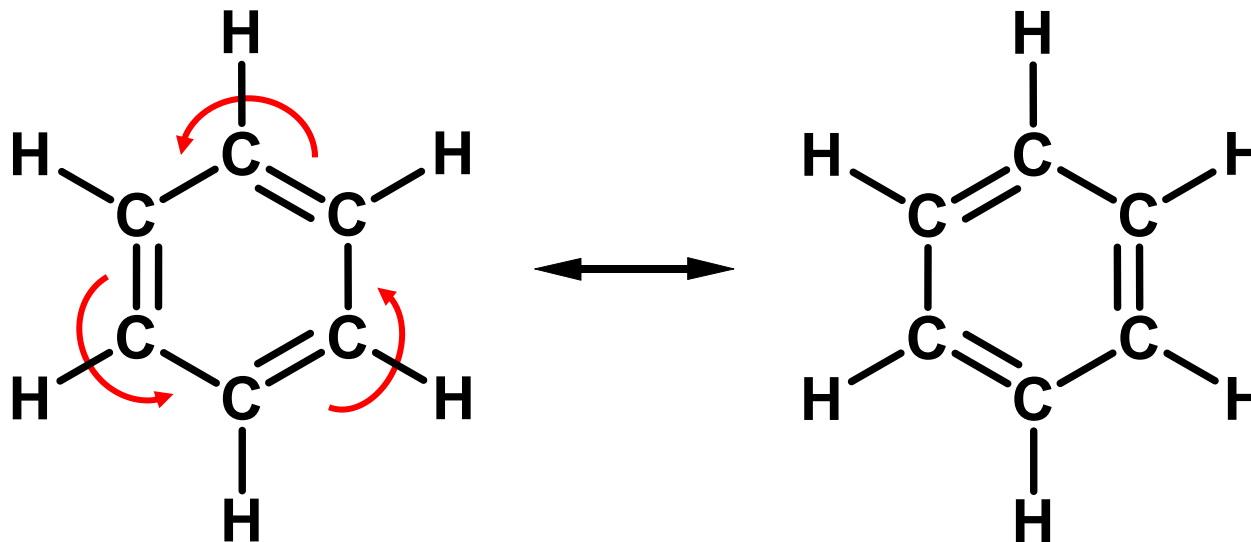


Ione nitrate (NO_3^-)

Scrittura a cariche formali delocalizzate

Cristalli di nitrate di sodio





**3 coppie elettroniche
delocalizzate**



Negli esempi precedenti, le forme di risonanza delle molecole (o ioni) erano simmetriche. Le forme di risonanza erano ugualmente miscelate per formare l'ibrido di risonanza.

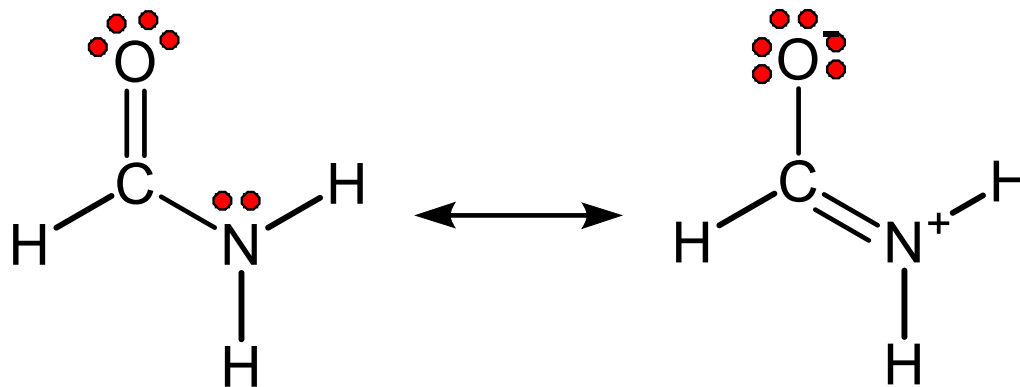
Quando le forme di risonanza non sono simmetriche, una forma può contribuire di più all'ibrido di risonanza delle altre. Per stabilire le forme di risonanza più importanti, si introduce il concetto di **cariche formali**.

La carica formale è la carica che l'atomo dovrebbe avere se gli elettroni di legame fossero ugualmente condivisi.



Esempi di Scelte tra Strutture

- Formammide H_3CNO (HCONH_2)



ENTRAMBE LE STRUTTURE RISPETTANO LE REGOLE DI LEWIS

Quale è preferita?

Si tratta delle due forme di risonanza della molecola con separazione di carica



Carica Formale

Strumento per valutare le strutture di risonanza e per spiegare la reattività.

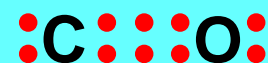
$$\text{Carica Formale} = N^{\circ} e^{-} \text{ valenza} - (N^{\circ} e^{-} \text{ non condivisi} + \frac{1}{2} N^{\circ} e^{-} \text{ condivisi})$$

Esistono 3 criteri per identificare la struttura(e) di risonanza più importante.

- Le cariche formali più ridotte sono preferibili a quelle più alte.
- Sono sfavorite strutture con cariche uguali su atomi adiacenti.
- La carica formale più negativa dovrebbe risiedere sull'atomo più elettronegativo.

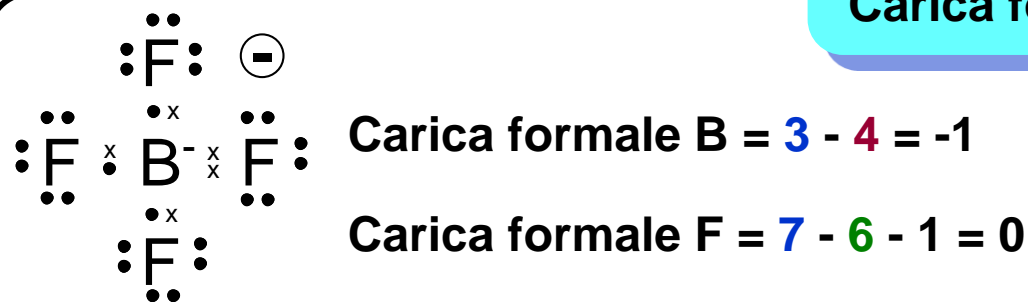
Cariche Formali (Espressione Alternativa)

$$\text{Carica formale} = \text{Numero del gruppo} - \text{Numero di elettroni non condivisi} - \text{Numero di legami}$$



$$\text{Carica formale C} = 4 - 2 - 3 = -1$$

$$\text{Carica formale O} = 6 - 2 - 3 = +1$$



Carica Formale: Applicazione ad NCO^-

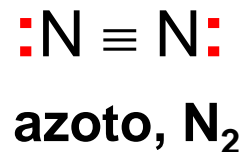
	I	II	III
Carica Formale	-2 0 +1	-1 0 0	0 0 -1
	$\cdot\ddot{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{O}\cdot$	$\cdot\ddot{\text{N}}=\text{C}=\text{O}\cdot$	$\cdot\ddot{\text{N}}\equiv\text{C}-\ddot{\text{O}}\cdot$
N° Ossidazione	-3 +4 -2	-3 +4 -2	-3 +4 -2

$$\text{C} = 4; \text{N} = 5; \text{O} = 6, (-) = 1 \text{ ; totale} = 16 e^-$$

Notare che le cariche formali variano da una struttura di risonanza all'altra, ma i numeri di ossidazione non variano perché non cambia l'elettronegatività.

N° Ossid. = N° e⁻ valenza - (N° e⁻ non condivisi + N° e⁻ condivisi)

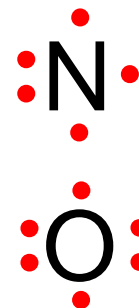
Gli elettroni condivisi (di legame) si assegnano tutti all'atomo più elettronegativo!!!.



Protossido di
azoto, N_2O

$2 \times \text{N} = 10 \text{ elettroni}$

$1 \times \text{O} = 6 \text{ elettroni}$



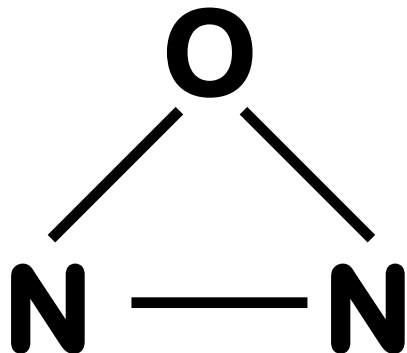
TOTALE = 16 elettroni
 N_2O



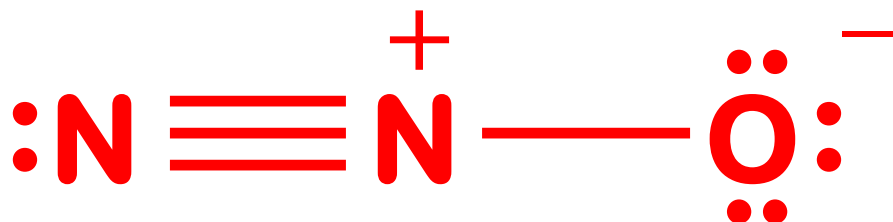
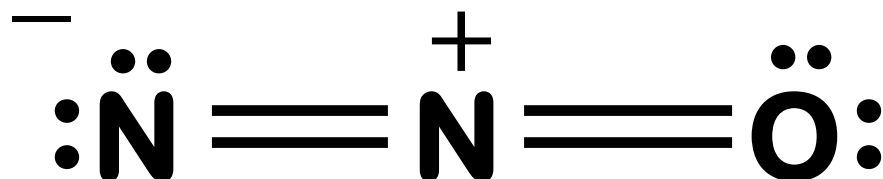
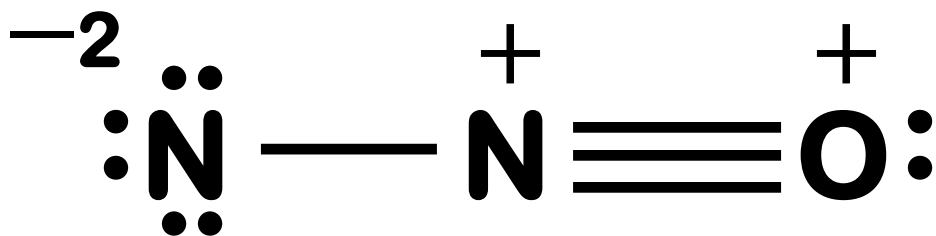
Struttura del Monossido di Diazoto



Ossido Nitroso
“gas esilarante”



**Quale Disposizione
tra le tre è quella
Corretta ???**



PROBLEMI

- 1) Più cariche formali (3)
- 2) Cariche multiple (2)
- 3) Cariche + adiacenti

- 1) La carica negativa non è sull'elemento più elettro-negativo (ossigeno)

Sembra OK !



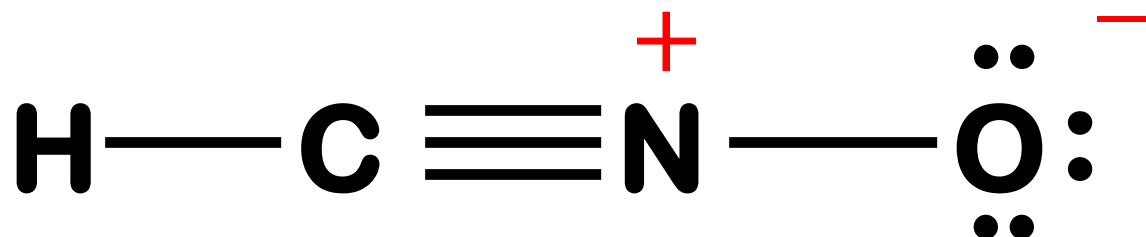
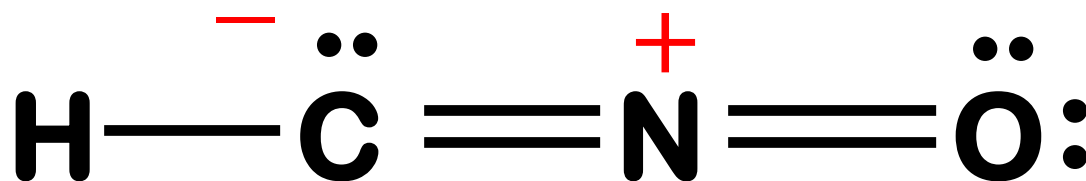
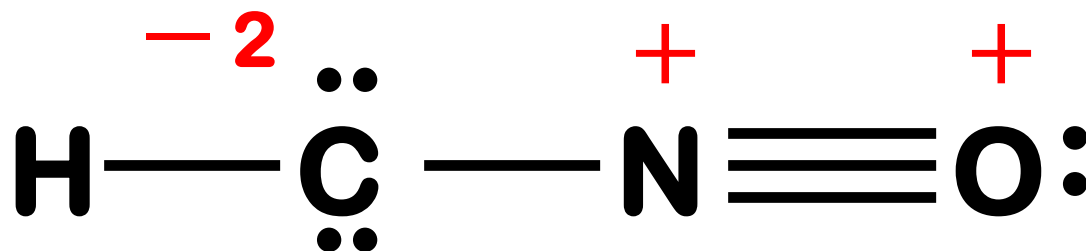
Regole per Valutare le Formule di Lewis

- 1) NON PORRE MAI CARICHE UGUALI SU ATOMI ADIACENTI
- 2) IL NUMERO TOTALE DI CARICHE NELLA STRUTTURA DEVE ESSERE MANTENUTO AL MINIMO.
- 3) ANCHE L'ENTITA' DELLE CARICHE SU OGNI ATOMO DEVE ESSERE MANTENUTA AL MINIMO - SI DEVONO EVITARE LE CARICHE MULTIPLE (+2, -3, ecc.).
- 4) LE CARICHE NEGATIVE DEVONO ESSERE POSIZIONATE SUGLI ELEMENTI PIU' ELETRONEGATIVI PER QUANTO POSSIBILE.
- 5) LE CARICHE POSITIVE DEVONO ESSERE POSIZIONATE SUGLI ELEMENTI MENO ELETRONEGATIVI.



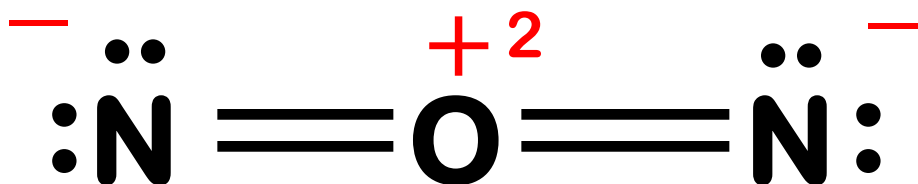
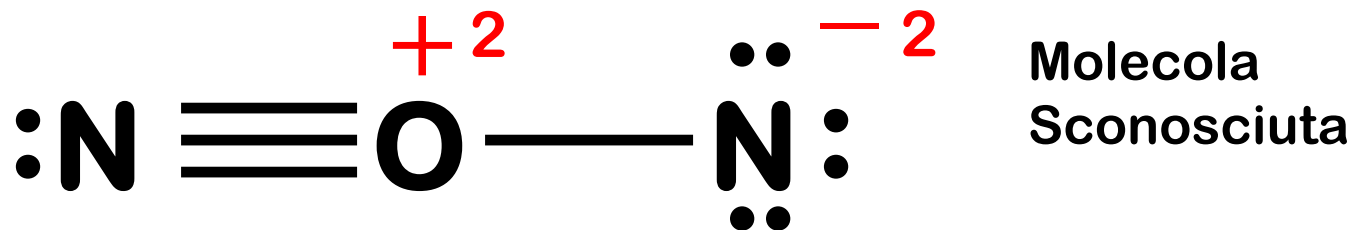
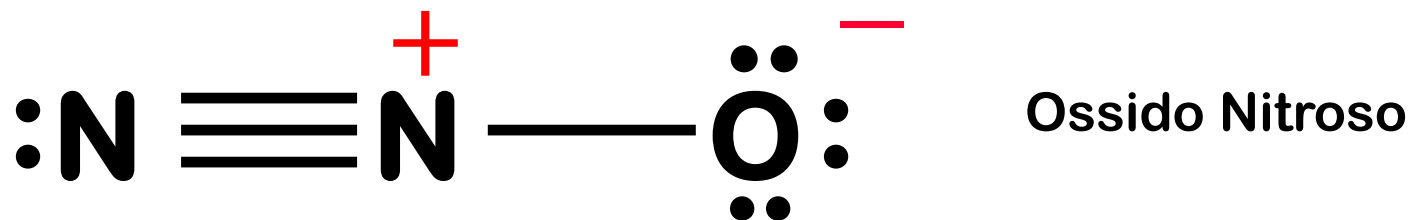
Altro Esempio (HCNO)

TUTTE E 3 LE STRUTTURE RISPETTANO LEWIS
QUALE SI DEVE PREFERIRE ?

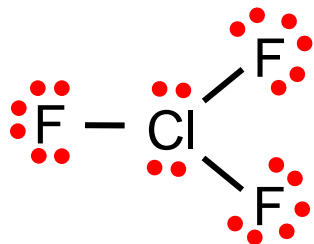




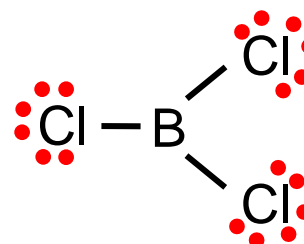
Talvolta si può Capire il Motivo per cui una Molecola non è Nota (NON?)



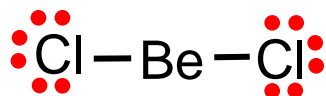
Solo queste 2 possibilità soddisfano la regola dell'ottetto, entrambe non favorevoli



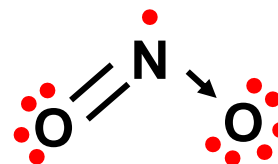
Ogni atomo di fluoro ha associati 8 elettroni.
Il cloro ne ha invece 10 !
(espansione dell'ottetto)



Ogni atomo di cloro ha associati 8 elettroni.
Il boro ne ha invece 6 !
(il B è un centro acido)



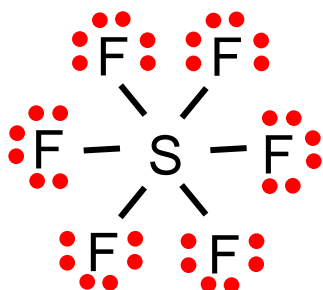
Il cloro ha associati 8 e⁻.
Il berillio ne ha invece 4 !
(il Be è un centro acido)



NO₂ è una molecola ad e⁻ dispari.
L'azoto ha 7 elettroni !
(legame a 3 elettroni - risonanza)

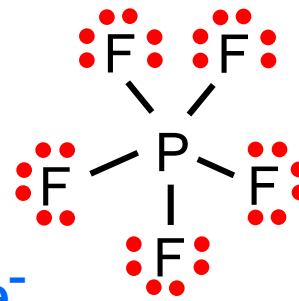


- Elementi nel terzo periodo o superiore possono avere più di 8 elettroni di valenza!!! (non rispetto della regola dell'ottetto)
- Causa: sono gli **orbitali *d* vuoti o parzialmente pieni** che ospitano gli elettroni in eccesso ($s^2p^6d^{10} = 18e^-$ max). Esempi:



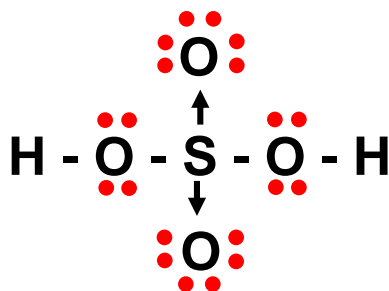
S = 12 e⁻

Esafluoruro di zolfo

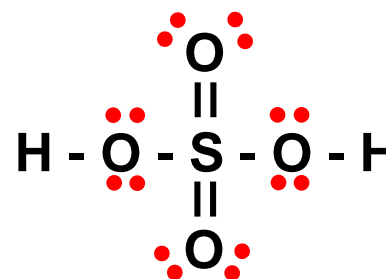


P = 10 e⁻

Pentafluoruro di fosforo



Acido solforico



S = 12 e⁻

Migliore scrittura



- **Utilizzo delle Strutture di Lewis ed Energie di Legame per Calcolare i Calori di Reazione.**
- **Teoria della Repulsione delle coppie elettroniche dello Strato di Valenza (VSEPR - Valence Shell Electron Repulsion Theory) e Forma Molecolare.**



Strutture di Lewis e Calori di Reazione

La legge di Hess permette di calcolare i calori di reazione.

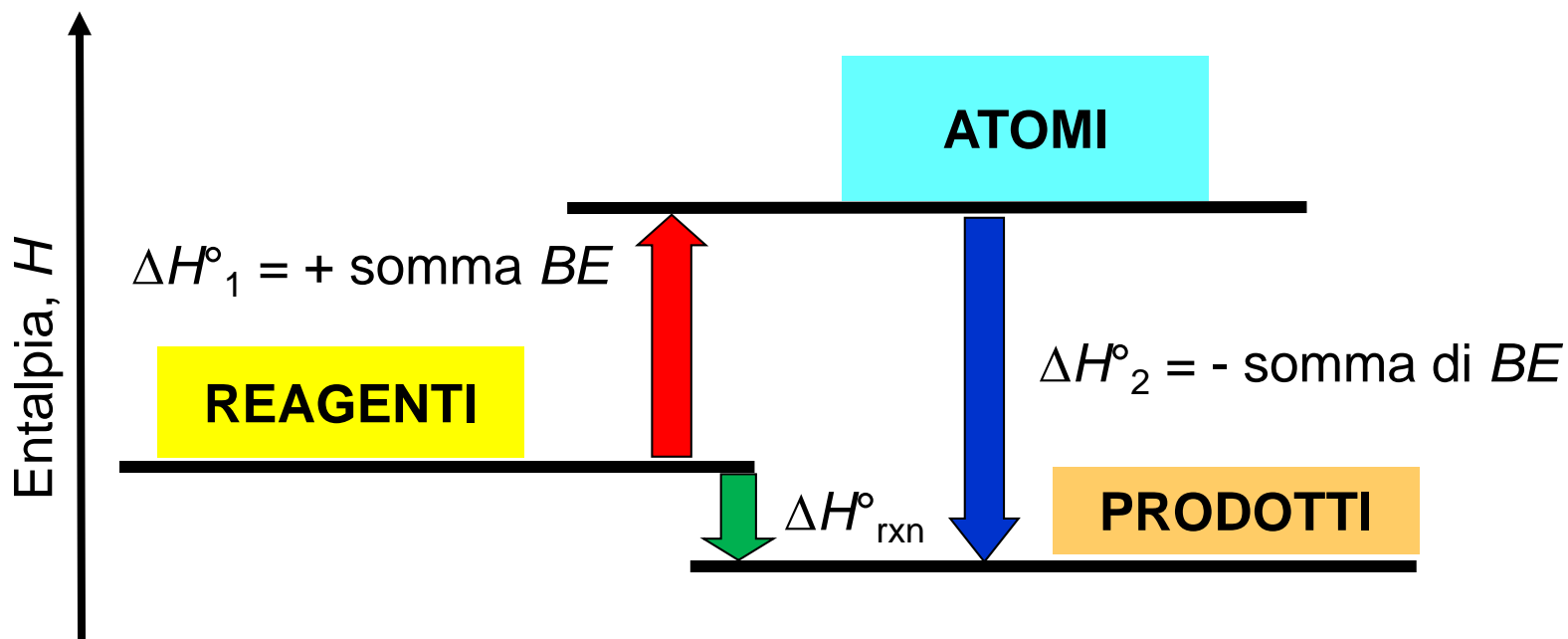
- *L'energia è assorbita per spezzare i legami nei reagenti.*
- *L'energia è rilasciata nel formare i legami dei prodotti.*

La somma dell'entalpia di rottura dei legami + quella di formazione dei legami fornisce l'entalpia di reazione:

$$\Delta H^\circ_{rxn} = \Delta H^\circ_{\text{legami spezzati nei reagenti}} + \Delta H^\circ_{\text{legami formati nei prodotti}}$$

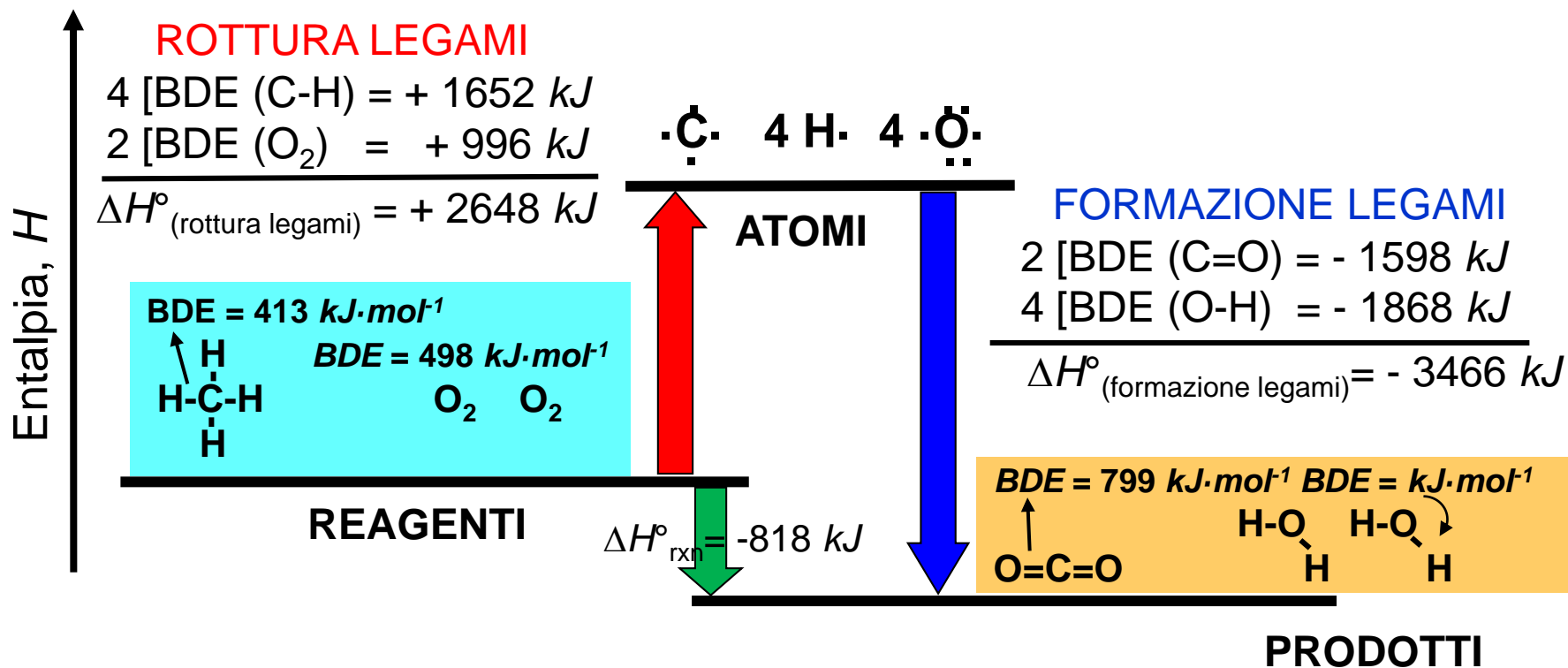
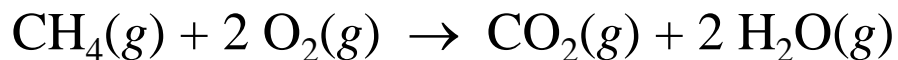
$\Delta H^\circ_{rxn} < 0$: l'energia rilasciata per formare legami nei prodotti è superiore all'energia assorbita per spezzare i legami nei reagenti (*esotermici*).

$\Delta H^\circ_{rxn} > 0$: l'energia rilasciata per formare legami nei prodotti è inferiore all'energia assorbita per spezzare i legami nei reagenti (*endotermici*).





Utilizzo delle Energie di Legame per Calcolare il $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ del Metano



$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 2648 \text{ kJ} + (- 3466 \text{ kJ}) = - 818 \text{ kJ}$$

Calcolo del DH dalle Energie di Legame

Problema: Utilizzando le energie di legame, calcolare il ΔH della reazione tra il metano, cloro e fluoro a dare freon-12 (CCl_2F_2)



Legami dei Reagenti spezzati

metano	4 legami C - H
cloro molecolare	2 legami Cl - Cl
fluoro molecolare	2 legami F - F

Legami dei Prodotti formati

Freon - 12	2 legami C - F, 2 legami C - Cl
HF	2 legami H - F
HCl	2 legami H - Cl



Legami spezzati nei Reagenti

$$4 \text{ legami C - H } (4 \text{ mol} \times 413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1652 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ legami Cl - Cl } (2 \text{ mol} \times 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 486 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ legami F - F } (1 \text{ mol} \times 159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 318 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{legami spezzati}} = \mathbf{2456 \text{ kJ}}$$

Legami formati nei Prodotti

$$2 \text{ legami C - F} = 2 \text{ mol} \times 453 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -906 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ legami C - Cl} = 2 \text{ mol} \times 339 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -678 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ legami H - F} = 2 \text{ mol} \times 565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1130 \text{ kJ}$$

$$2 \text{ legami H - Cl} = 2 \text{ mol} \times 427 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -854 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{legami formati}} = \mathbf{-3568 \text{ kJ}}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \Sigma \Delta H^\circ_{\text{legami spezzati}} + \Sigma \Delta H^\circ_{\text{legami formati}}$$

$$= 2456 \text{ kJ} - 3568 \text{ kJ} = \mathbf{-1112 \text{ kJ}}$$



Teoria VSEPR

- VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion (Repulsioni delle coppie elettroniche dello strato di Valenza). *Ogni gruppo di elettroni di valenza attorno ad un atomo centrale si dispone il più lontano possibile dagli altri per minimizzare le repulsioni.*
- **La Teoria VSEPR predice la forma di una molecola in base alla sua Formula di Lewis.**
- La struttura di Lewis di per se non indica la forma della molecola, solo la connettività degli atomi e la disposizione degli elettroni di valenza di legame e di non-legame.
- Le repulsioni tra i diversi gruppi di elettroni di legame e le coppie isolate determinano la forma 3D di una molecola. VSEPR usa la struttura di Lewis per identificare i diversi gruppi di elettroni.

Mutua Repulsione dei Gruppi di Elettroni

- Uso delle strutture di Lewis per predire la geometria molecolare:
 - Gli elettroni si respingono l'un l'altro a seguito della loro carica (-)
 - Esistono coppie e⁻ per le regole QM sulla condivisione degli orbitali
 - Le molecole adottano geometrie che massimizzano la separazione delle coppie elettroniche
 - **Numero Sterico (SN)** = numero di atomi e coppie elettroniche attorno ad un atomo centrale che determina la forma delle molecole
 - CO₂ SN = 2 Forma = lineare; SO₃ SN = 3 Forma = trigonale

Rappresentazione visiva del Numero Sterico



Due



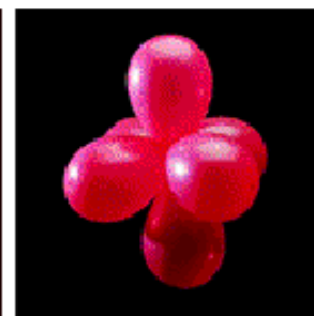
Tre



Quattro



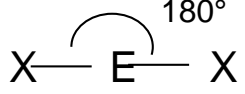
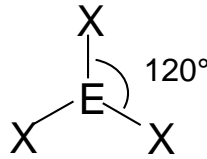
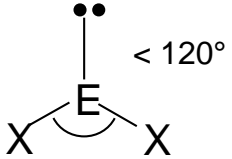
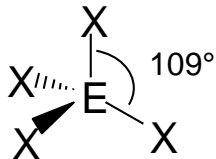
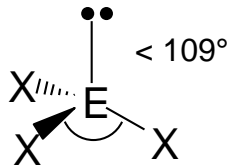
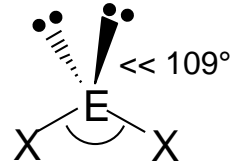
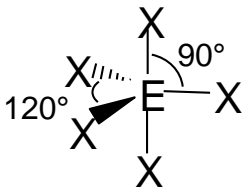
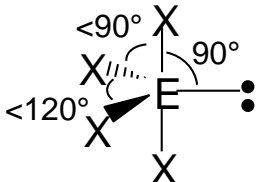
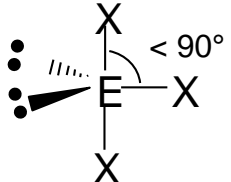
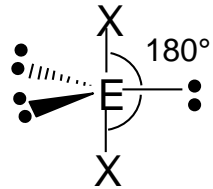
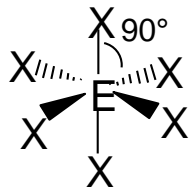
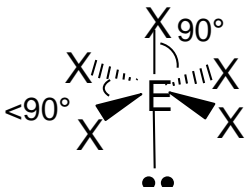
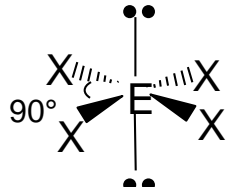
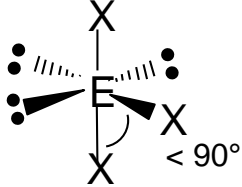
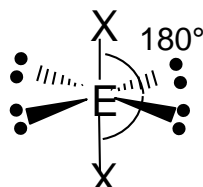
Cinque



Sei

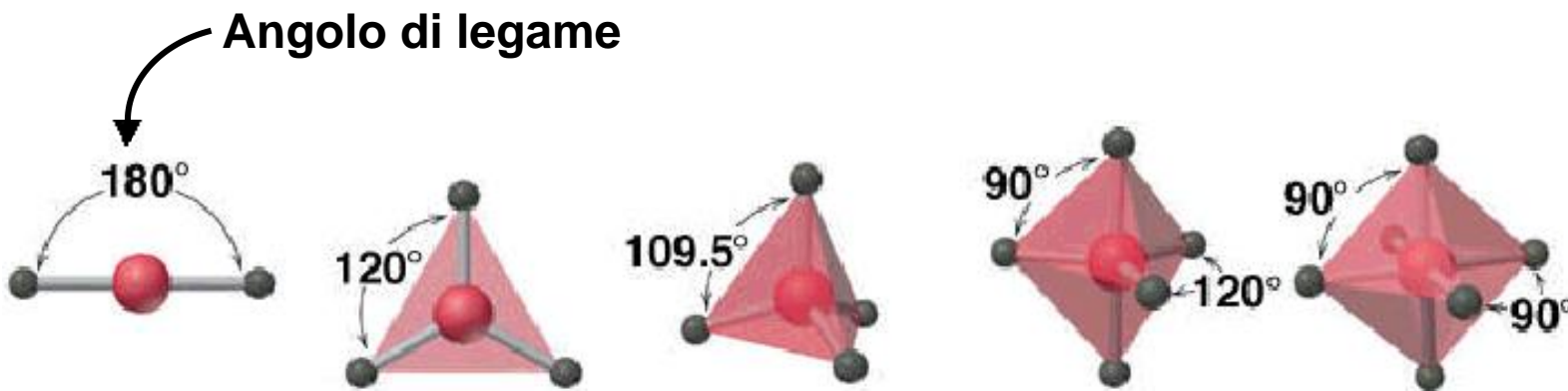


Geometrie VSEPR

N. Sterico	Geometria di base 0 coppie	1 coppia	2 coppie	3 coppie	4 coppie
2	 <p>Lineare</p>				
3	 <p>Trigonale planare</p>	 <p>Angolare (bent)</p>			
4	 <p>Tetraedrica</p>	 <p>Piramide Triangolare</p>	 <p>Angolare (bent)</p>		
5	 <p>Trigonale piramidale</p>	 <p>Forma a sella</p>	 <p>Forma a T</p>	 <p>Lineare</p>	
6	 <p>Ottaedrica</p>	 <p>Piramidale quadrata</p>	 <p>Planare quadrata</p>	 <p>Forma a T</p>	 <p>Lineare</p>



Angolo di legame



Lineare

Trigonale
planare

Tetraedrico

Trigonal
bipiramidale

Ottaedrico



Classificare ciascun atomo centrale con la notazione di forma generale



A = atomo centrale.

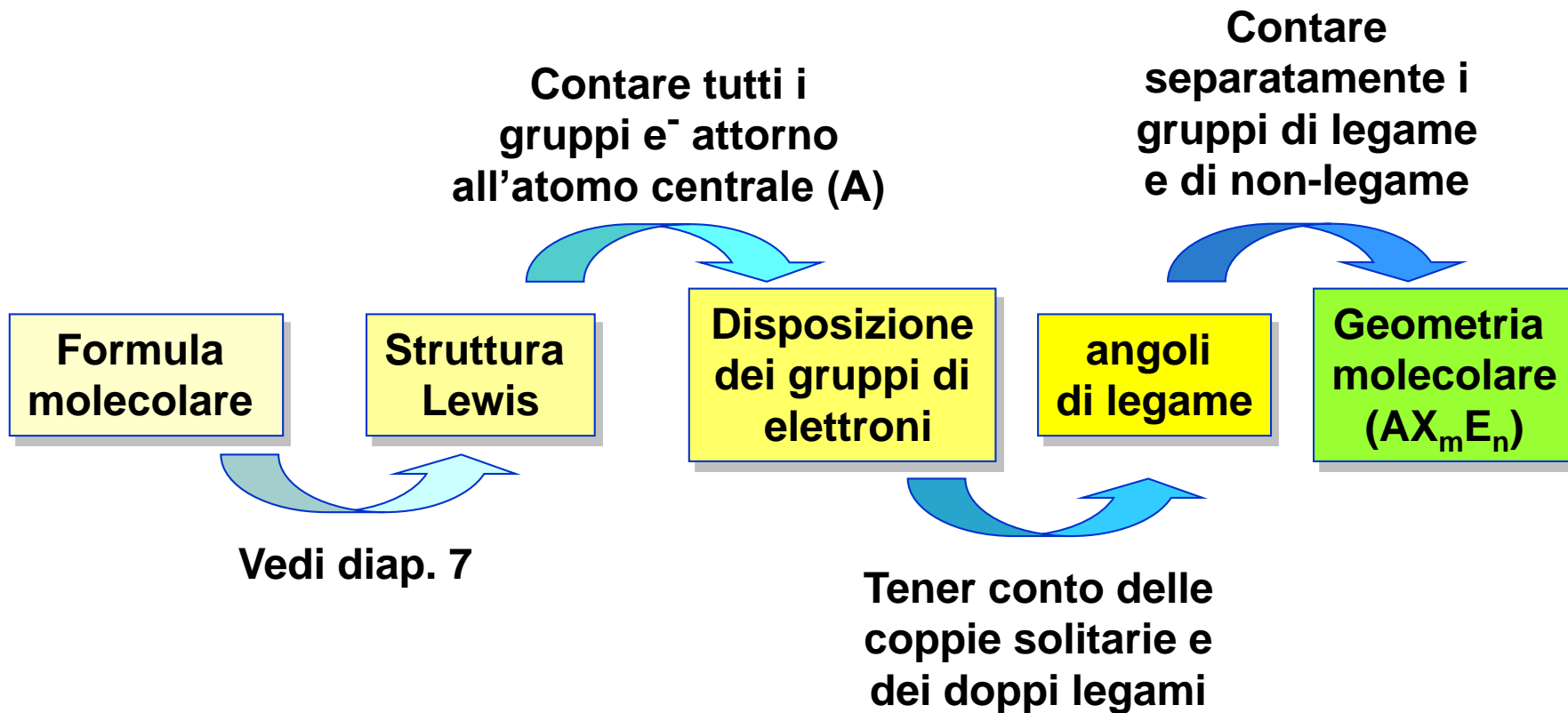
X = atomo(i) circostanti.

E = coppia elettronica su A.

m,n = interi indicanti, rispettivamente, i numeri di atomi legati e coppie elettroniche non condivise.



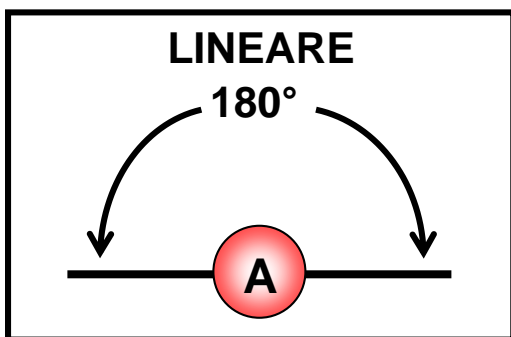
- 1) *Scrivere la struttura di Lewis* dalla formula molecolare per visualizzare la disposizione relativa degli atomi ed il numero di gruppi di elettroni.
- 2) *Assegnare una disposizione di gruppi elettronico* contando tutti i gruppi di elettroni (di legame più non-legame) attorno all'atomo centrale.
- 3) *Predire l'angolo di legame ideale* dalla disposizione dei gruppi elettronici e *la direzione di ogni deviazione* causata dalle coppie solitarie o dai doppi legami.
- 4) *Disegnare e assegnare il nome alla forma molecolare* contando separatamente i gruppi di legame e quelli di non-legame.





L'unica Geometria Molecolare della Disposizione del Gruppo Elettronico Lineare

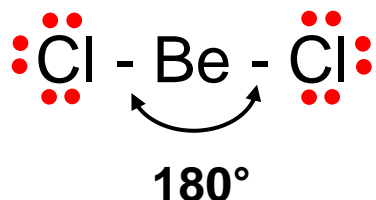
46



Classe	Geometria
AX_2	 Lineare
Esempi : CS_2 , HCN, BeF_2	
A =	X =
E =	
Legenda	

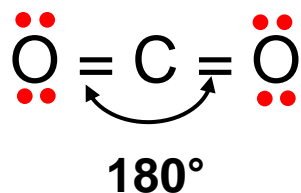


Geometria AX₂ – Geometria Lineare



Geometria Molecolare
= **Lineare**

Nel cloruro di berillio gassoso l'atomo centrale (Be) non ha un ottetto di elettroni ed è elettrone-deficiente. Anche altri elementi alcalino-terrosi (II gruppo) hanno la stessa configurazione elettronica di valenza ma la geometria lineare è tipica del Berillio.



Anche il biossido di carbonio è una molecola lineare, ma perché possiede 2 doppi legami carbonio-ossigeno.

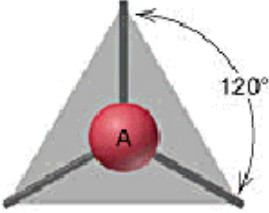
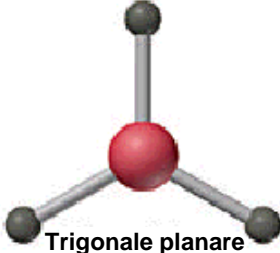
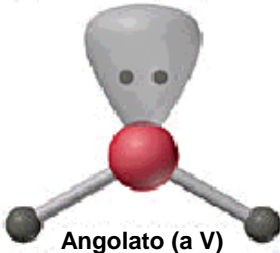


$AX_3 \Rightarrow$ Trigonale Planare

Es.: SO_2 BF_3 NO_3^-

$AX_2E \Rightarrow$ Geometria Angolata

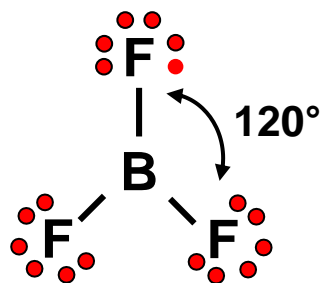
Es.: SO_2 O_3 $PbCl_2$

TRIGONALE PLANARE	
	
Classe	Forma
AX_3	 Trigonale planare
Esempi: SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-}	
AX_2E	 Angolato (a V)
Esempi: SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$	

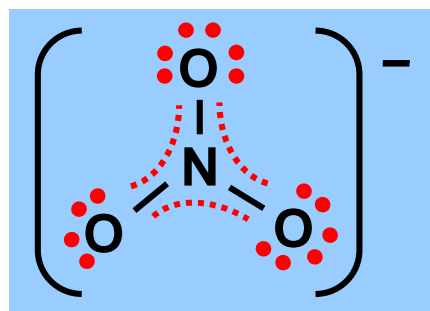
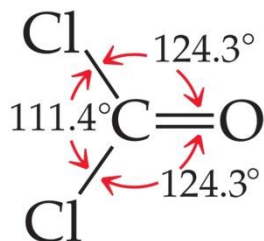
Geometria AX₃ - Trigonale Planare



Trifluoruro
di Boro



Fosgene

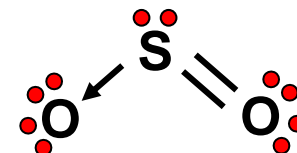


Ione Nitrato

Tutta la famiglia del boro (IIIA) è caratterizzata da questa geometria. **Trigonale Planare!**

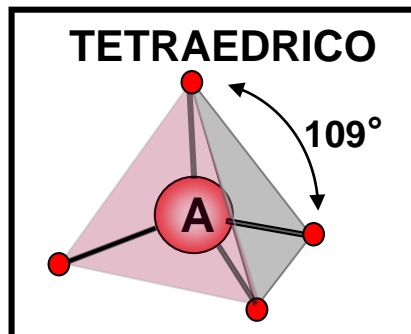
Molecole con tre legami sigma e uno pi-greca hanno geometria simile alla **Trigonale Planare!**

Le molecole AX₂E hanno una coppia solitaria al posto della 3^a coppia di legame, originando una geometria molecolare **angolata** piuttosto che **trigonale planare**.



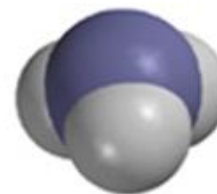


AX₄ Esempi

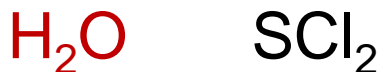


Classe	Forma
AX ₄	<p>Tetraedrico</p> <p>Esempi: CH₄, SiCl₄, SO₄²⁻</p>
AX ₃ E	<p>Trigonale piramidale</p> <p>Esempi: NH₃, PF₃⁻, ClO₃⁻, H₃O⁺</p>
AX ₂ E ₂	<p>Angolata (a forma di V)</p> <p>Esempi: H₂O, OF₂, SCl₂</p>

AX₃E Esempi

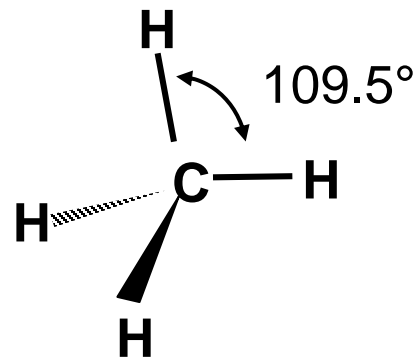
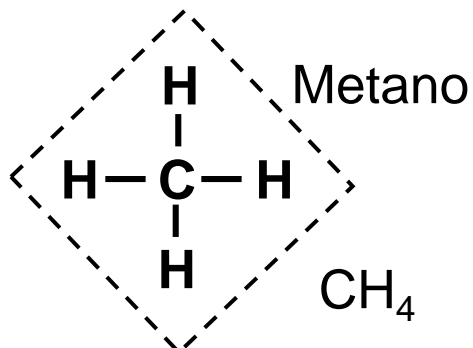


AX₂E₂ Esempi

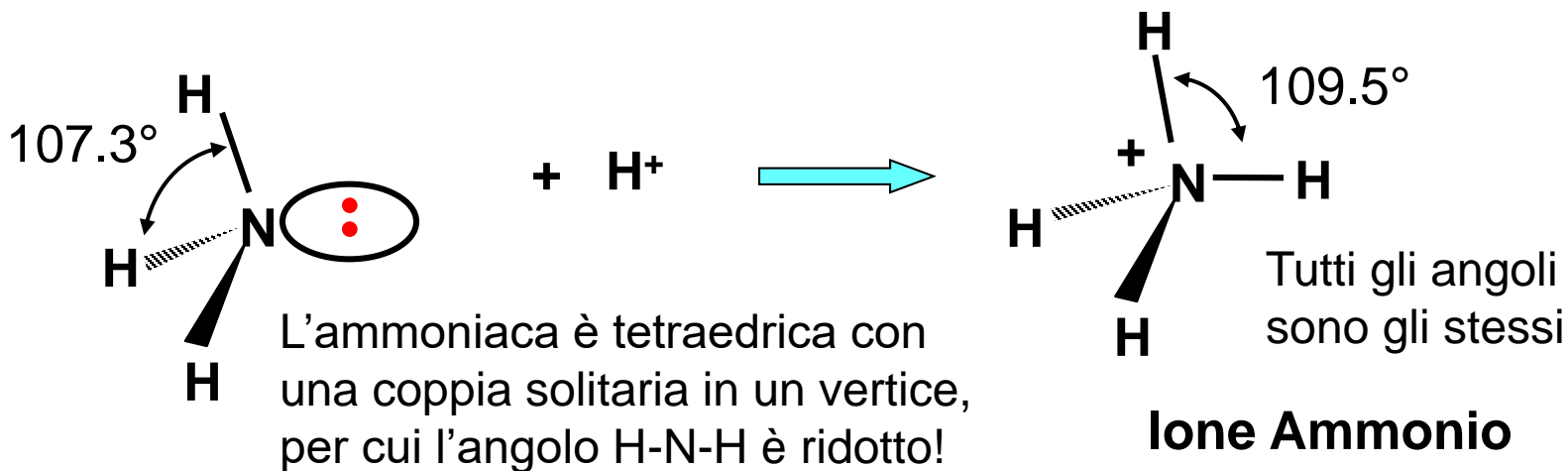


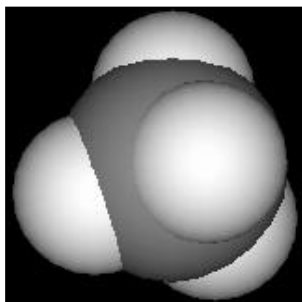


Geometria AX4 - Tetraedrica

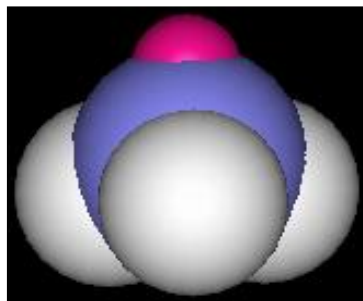


Tutte le molecole o ioni con quattro gruppi di elettroni attorno all'atomo centrale adottano la **disposizione tetraedrica**.

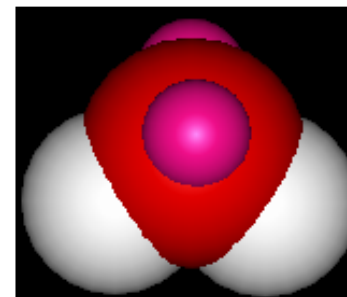




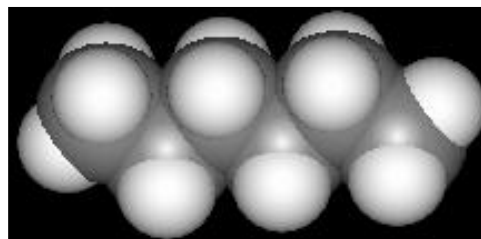
AX_4 CH_4



AX_3E NH_3



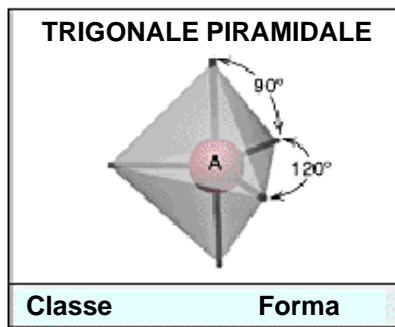
AX_2E_2 H_2O



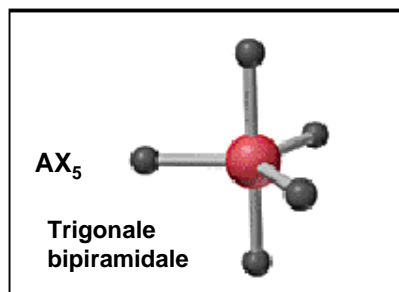
$AX_3-AX_2-AX_2-AX_2-AX_2-AX_3$ C_nH_{2n+2} - Idrocarburo saturo



Forme Molecolari della Geometria del Gruppo Elettronico Trigonale Bipiramidale

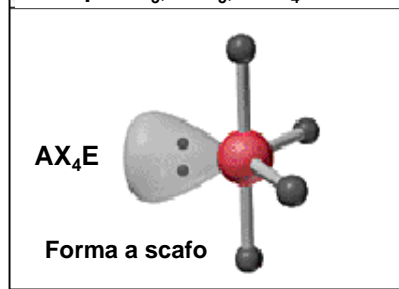


AX_5 Esempio
 SOF_4 *Dist. T.P.*

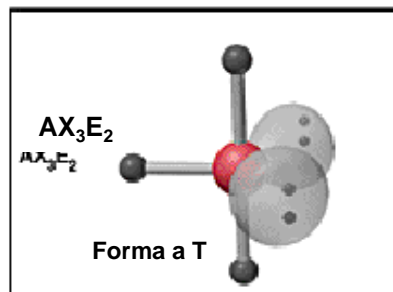


Esempi: PF_5 , AsF_5 , SOF_4

AX_4E Esempio
 XeO_2F_2 SF_4

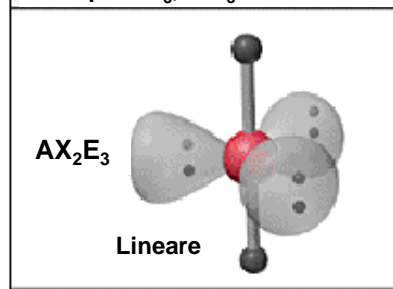


Esempi: Se_4 , XeO_2F_2 , IF_4^+ , $IO_2F_2^-$



Esempi: ClF_3 , BrF_3

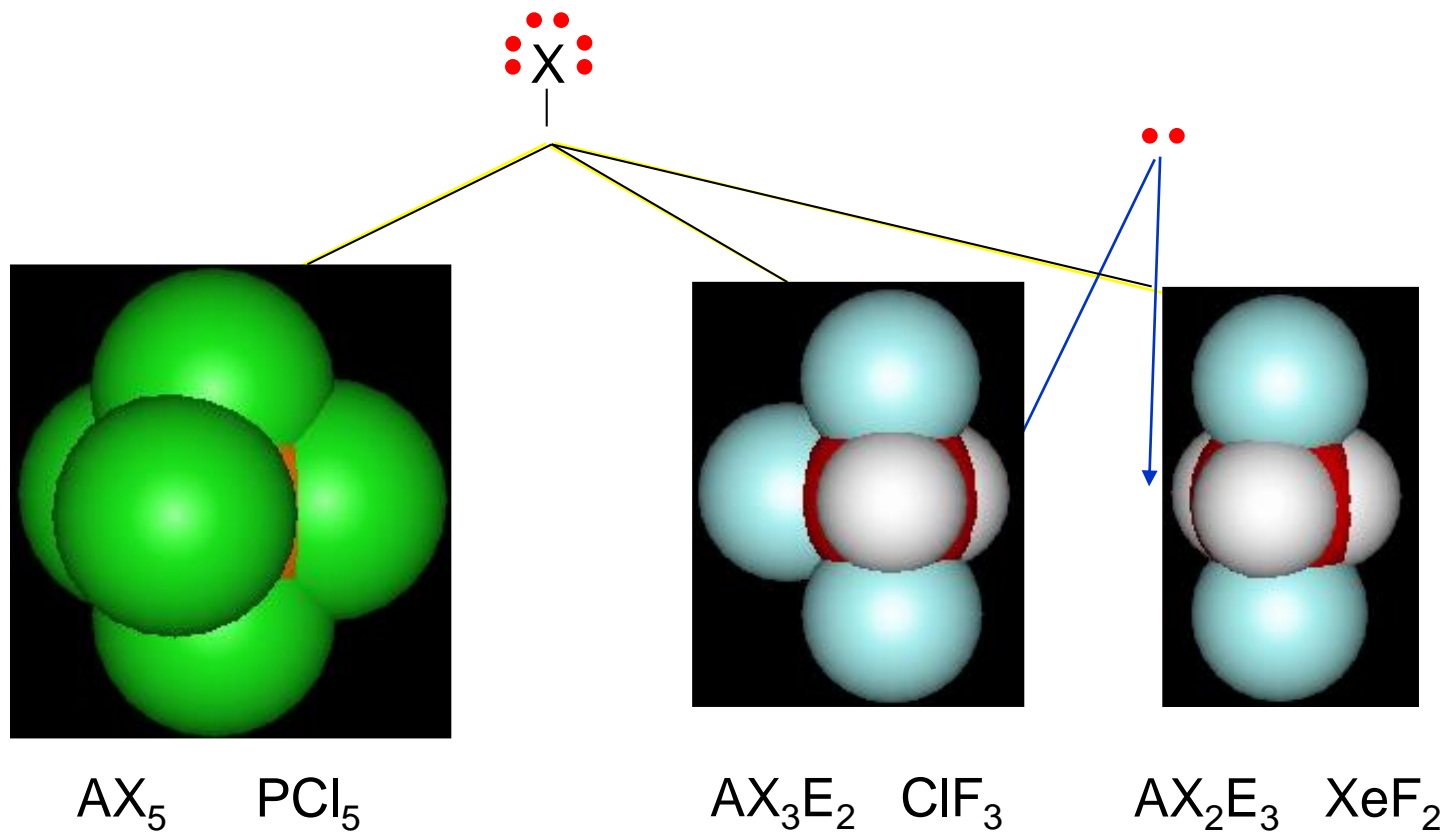
AX_3E_2 Esempio
 ClF_3 BrF_3



Esempi: XeF_2 , I_3^- , IF_2^-

AX_2E_3 Esempio
 XeF_2 I_3^-

AX₅ - Geometria Trigonale Bipiramidale

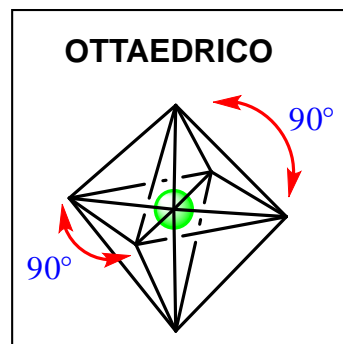




Ottaedrico



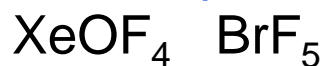
Esempi:



Piramidale Quadrato



Esempi:



Planare Quadrato



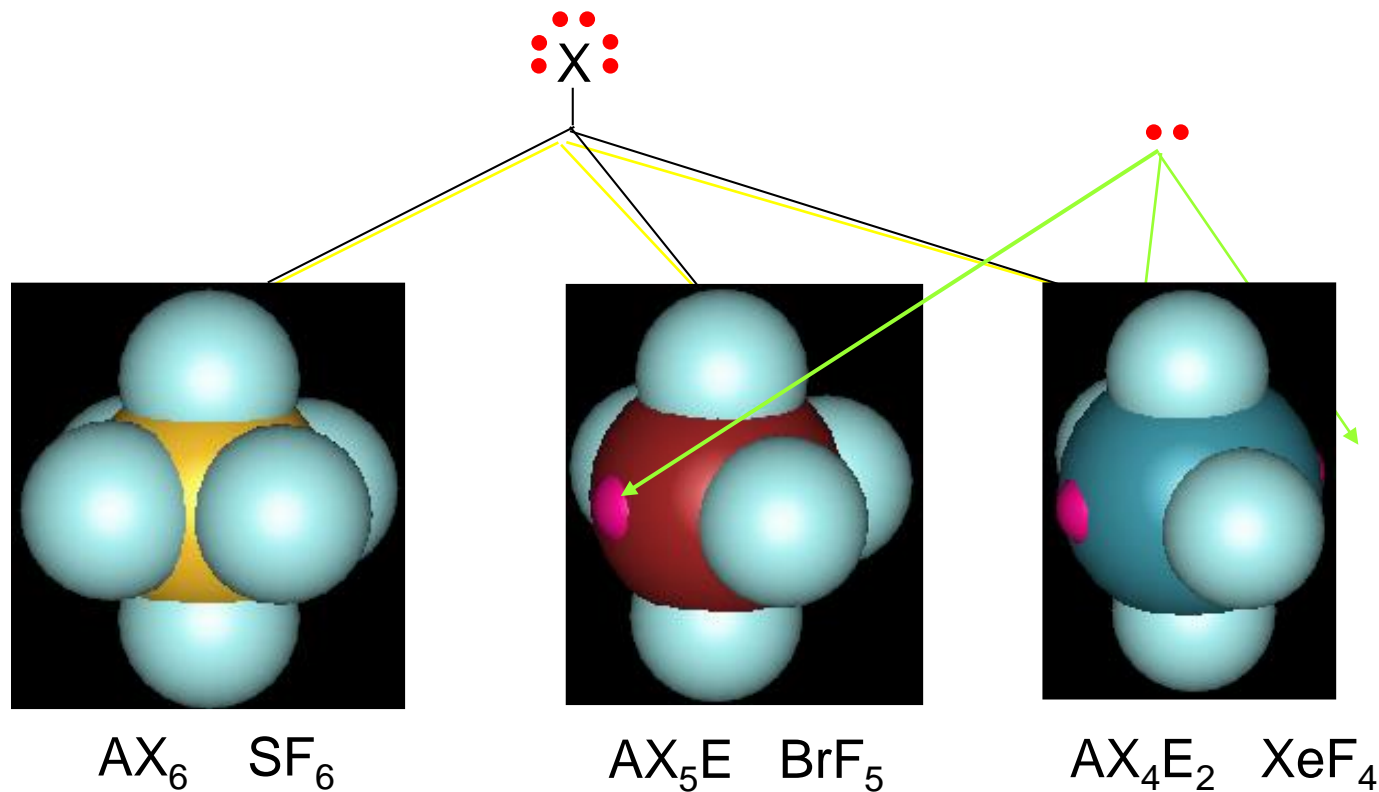
Esempi:



Classe	Forma
AX_6	<p>Ottaedrico</p> <p>Esempi: SF_6, IOF_5</p>
AX_5E	<p>Piramidale quadrata</p> <p>Esempi: BrF_5, TeF_5^-, $XeOF_4$</p>
AX_4E_2	<p>Planare quadrata</p> <p>Esempi: XeF_4, ICl_4^-</p>

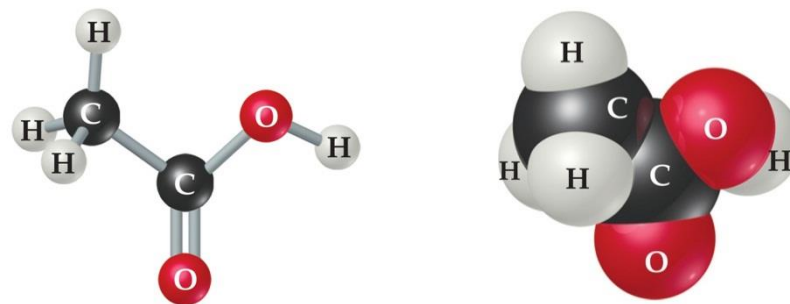


Geometria AX_6 - Ottaedrica

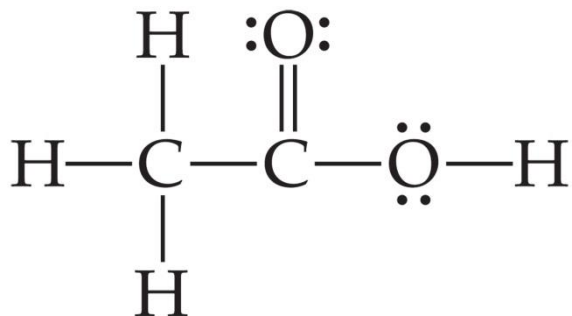


Molecole a più Atomi Centrali

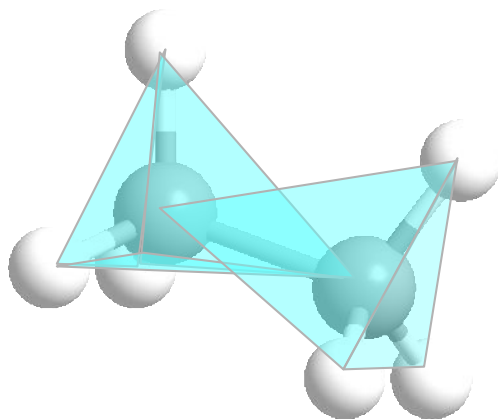
In molecole costituite da più atomi centrali, si analizzano e assegnano le geometrie ai singoli atomi centrali anziché la geometria dell'intera molecola.



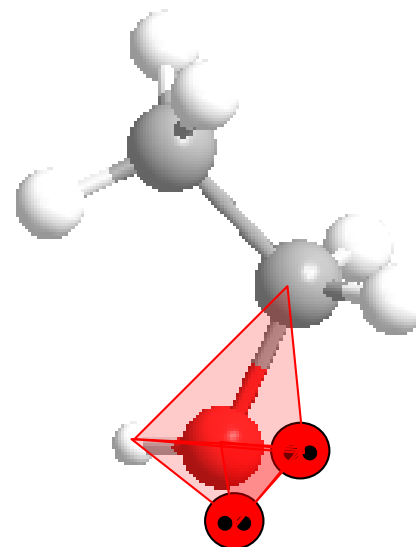
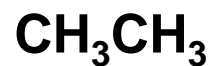
Così per l'acido acetico $C_2H_4O_2$ gli atomi centrali sono due C e uno di O.
La struttura sarà:



	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{:O:} \\ \\ \text{C} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} $
Numero di coppie e ⁻ sigma	4	3	4
Geometria delle coppie	Tetraedrico	Trigonale planare	Tetraedrico
Angoli di legame previsti (°)	109.5	120	109.5



Etano (2 C tetraedrici)



Etanolo (2 C e 1 O tetraedrici)





Sottili Influenze Geometriche

1) Dimensione dell'atomo centrale

- Atomi centrali più grossi formano legami più lunghi e minori repulsioni $p-p$
- Si producono angoli di legame inferiori
- Esempi: H_2O (104.5°), H_2S , H_2Se , H_2Te (90°)

2) Elettronegatività dell'atomo esterno

- Atomi periferici più elettronegativi richiamano le coppie elettr.
- Si riduce la repulsione $p-p$ e diminuiscono gli angoli di legame
- Esempi: PF_3 (97.8°), PCl_3 , PBr_3 , PI_3 (102°)

3) Dimensione degli atomi esterni

- Atomi periferici molto piccoli (H) possono invertire quanto atteso
- Esempio: SH_2 (92°), SF_2 (98), SCl_2 (100)

4) Delle predizioni esatte sono raramente necessarie, spesso le predizioni qualitative sono sufficienti !!!

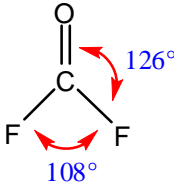
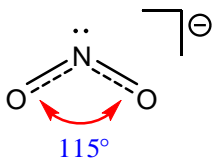
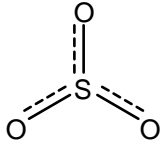
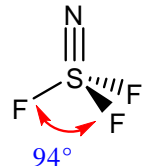
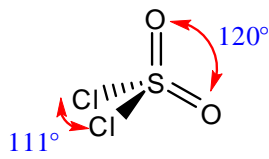
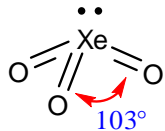
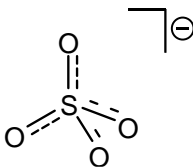
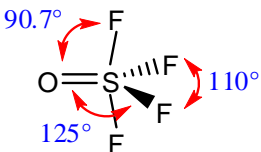
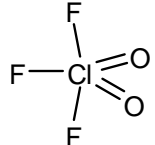
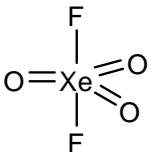
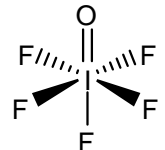


Lunghezze (pm) e Angoli di Legame Sperimentali di Piccole Molecole Rappresentative

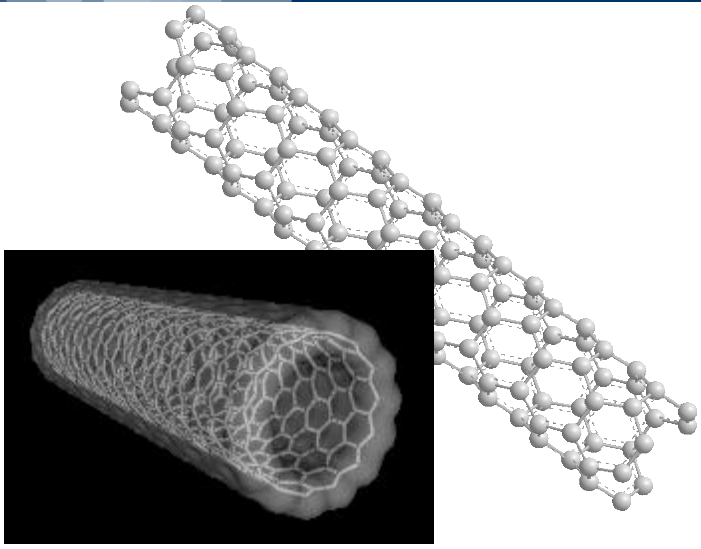
60

Molecola e angolo di legame	Lunghezza di legame	Molecola e angolo di legame	Lunghezza di legame	Molecola e angolo di legame	Lunghezza di legame	Molecola e angolo di legame	Lunghezza di legame	Molecola e angolo di legame	Lunghezza di legame
H₂O		OF₂							
104.5°	97	103.3°							
H₂S		SF₂		SCI₂					
92°	135	98°	159	100°	200				
H₂Se									
91°	146								
H₂Te									
90°	169								
NH₃		NF₃		NCI₃					
106.6°	101.5	102.2°	137	106.8°	175				
PH₃		PF₃		PCI₃		PBr₃		PI₃	
93.8°	142	97.8	157	100.3°	204	101°	220	102°	243
AsH₃		AsF₃		AsCl₃		AsBr₃		AsI₃	
91.8°	151.9	96.2°	170.6	97.7°	217	97.7°	236	99.1°	259
SbH₃		SbF₃		SbCl₃		SbBr₃		SbI₃	
91.3°	170.7	87.3°	192	97.2°	233	95	249	99.1°	272

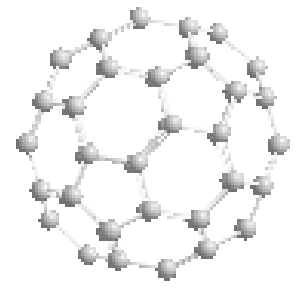
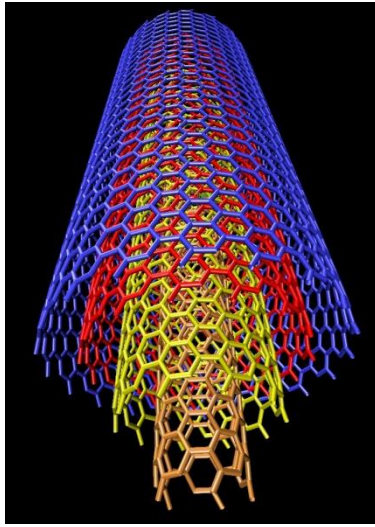
Dati da N.N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth, Oxford, 1997, pp. 557, 767; A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5° Ed. Oxford University Press, Oxford, 1987, pp. 705, 793, 846 and 879.

Numero sterico	Numero di legami con carattere di legame multiplo			
	1	2	3	4
2		O=C=O		
3				
4				
5				
6				

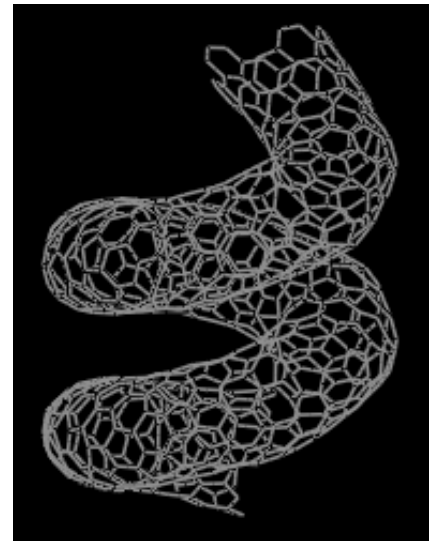
Nanotubi, Fullereni, Nanospirali e Grafite (C trigonale planare)



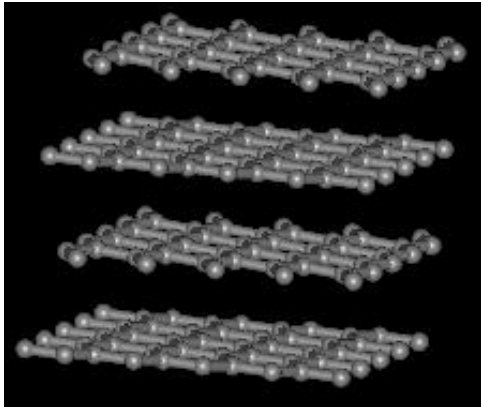
Nanotubo 3,3



C-60

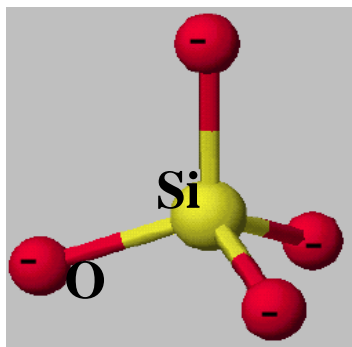


Nanospirale



Grafite

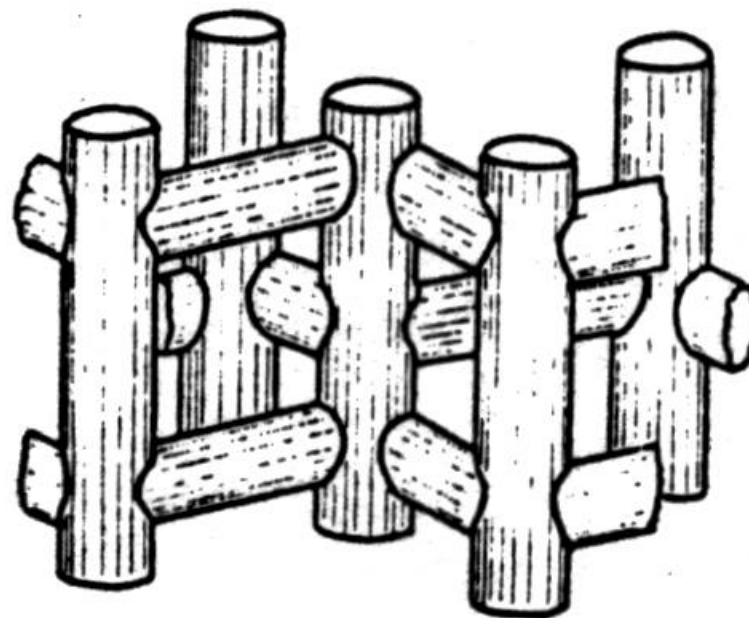
Materiali Silicei Nanostrutturati: Zeoliti



SiO_4^{4-}
lone silicato

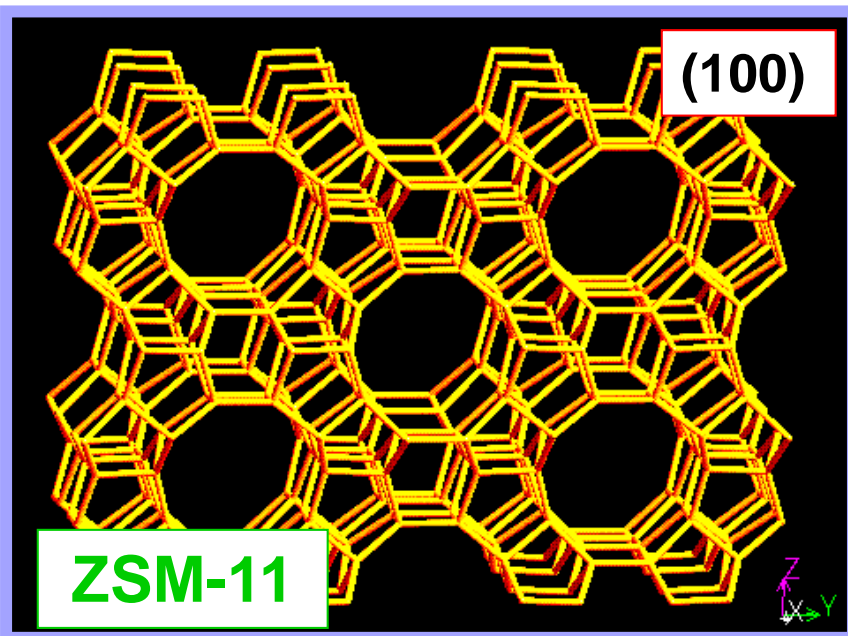
Poli-silicati porosi = zeoliti

ZSM-5



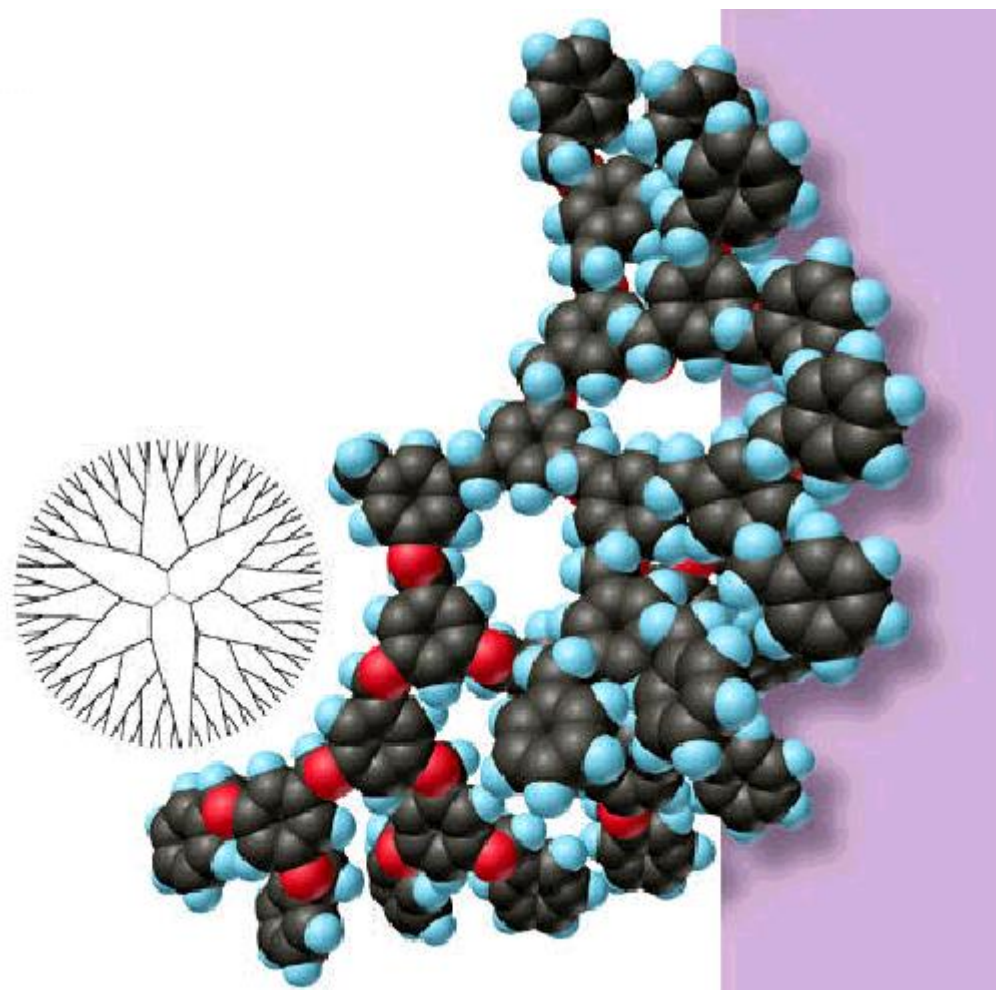
Canale lineare: $0.54 \times 0.56 \text{ nm}$

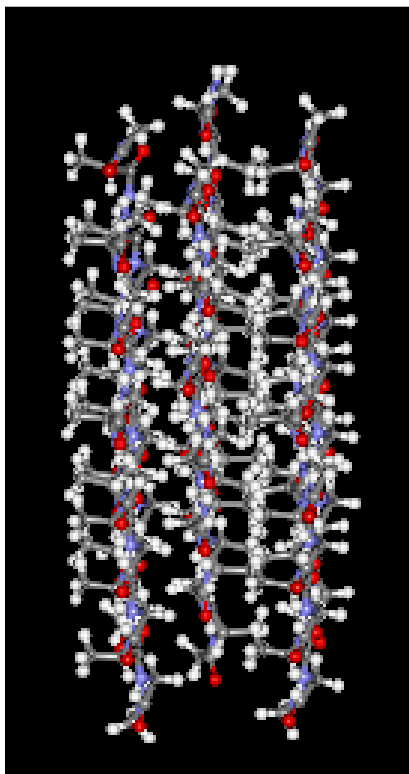
Canale a Zig-zag : $0.51 \times 0.56 \text{ nm}$



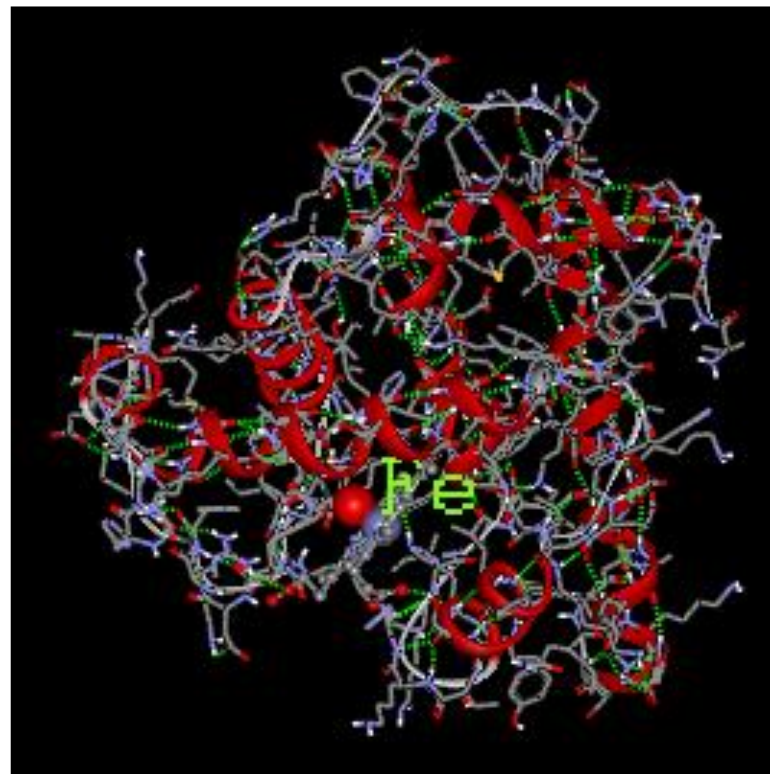


Composti Organici Sintetici: Dendrimeri





Fibroina

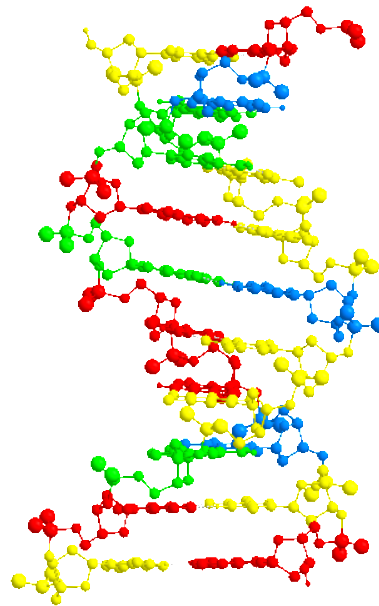


Emoglobina



Il materiale strutturato più complesso

- Codifica gigabyte di dati
- Può Auto-Replicarsi
- Correzione insita degli Errori
- E' la base della vita



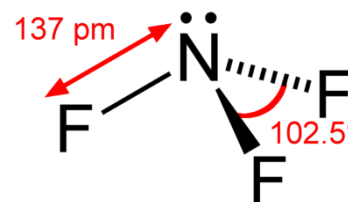
Watson & Crick, 1953



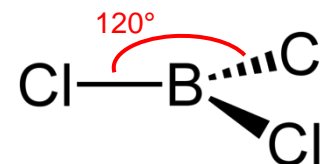
- Determinare se le seguenti molecole sono polari o nonpolari:
(a) NF_3 , (b) BCl_3

Risposta:

- a) polare in quanto i legami polari sono disposti in una geometria piramidale trigonale ($\mu = 0.234 D$; non basico perché la coppia di non-legame è fortemente attratta dai tre atomi di F fortemente elettronegativi).



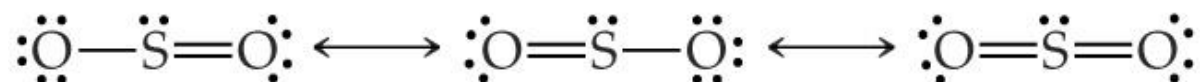
- b) non polare perché i legami polari sono disposti in una geometria trigonale-planare ($\mu = 0 D$; acido perché il Boro possiede un orbitale p vuoto che può accettare una coppia elettronica).



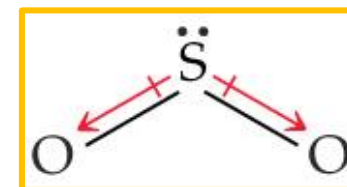
- Determinare se le seguenti molecole sono polari o nonpolari:
(a) SO_2 , (b) SF_6 .

Risposta:

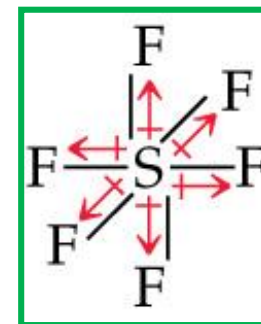
- a) polare ($\mu = 1.63 D$) in quanto l'ossigeno è più elettronegativo dello zolfo, la molecola ha legami polari ed è angolata. Possiede tre forme di risonanza:



Per ognuna di queste, il modello VSEPR prevede una geometria angolata.



- b) Non polare ($\mu = 0 D$). F è più elettronegativo di S, per cui i dipoli di legame puntano verso il fluoro. Ma i sei legami S—F sono disposti ottaedricamente attorno allo zolfo centrale (molecola simmetrica).





Esercizio 3

Lo zolfo elementare è un solido giallo costituito da molecole S_8 . Predire la struttura e la polarità di questa molecola.

Risposta:

Lo zolfo è un elemento del gruppo 6A (16) con una configurazione elettronica $[Ne]3s^23p^4$. E' in parte simile all'ossigeno ($[He]2s^22p^4$), che è sopra nella tabella periodica. La struttura di Lewis prevede che ci sia un legame semplice tra ogni coppia di atomi e due coppie elettroniche di non legame per ogni atomo S. La molecola è ciclica.

Attorno ad ogni atomo S ci sono 4 coppie elettroniche e la geometria attesa è tetraedrica (ibridizzazione sp^3) con angoli S—S—S un po' inferiori al 109° tetraedrico a causa della repulsione delle coppie di non legame. La struttura è perciò prevista non planare ma a corona per rispettare l'angolo S-S-S (sperimentale 108°).

