

**ZANICHELLI**

James E. Brady  
Neil D. Jespersen  
Alison Hyslop  
Maria Cristina Pignocchino

# Chimica.blu

seconda edizione

**ZANICHELLI**

## Capitolo 10

# I legami e la forma delle molecole

**ZANICHELLI**

# Sommario

1. La forma delle molecole: le strutture di Lewis
2. La forma delle molecole: la teoria VSEPR
3. Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole
4. Gli orbitali ibridi e la formazione dei legami
5. Le strutture di risonanza
6. La polarità delle molecole

# La forma delle molecole: le strutture di Lewis

Per ricavare la **geometria molecolare** partendo dalla formula grezza, occorre conoscere:

1. come sono concatenati gli atomi;
2. il tipo di legami coinvolti (semplici o multipli, v o r);
3. la presenza di coppie elettroniche non condivise;
4. gli angoli fra i legami;
5. la polarità dei legami e quella della molecola stessa;
6. l'eventuale delocalizzazione degli elettroni.

# La forma delle molecole: le strutture di Lewis

Passaggi da seguire per scrivere una struttura di Lewis:

1. individuare quali atomi devono legarsi;
2. contare tutti gli elettroni di valenza;
3. disporre due elettroni per ciascun legame;
4. completare l'ottetto di ciascun atomo sistemandovi le coppie elettroniche di non legame;
5. disporre gli elettroni rimanenti sull'atomo centrale;
6. se l'atomo centrale non raggiunge l'ottetto, disegnare i doppi o tripli legami.

# La forma delle molecole: la teoria VSEPR

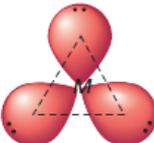
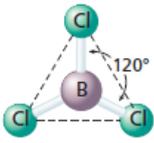
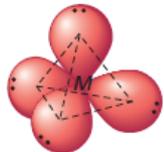
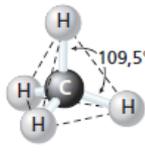
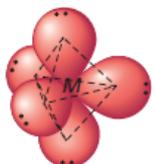
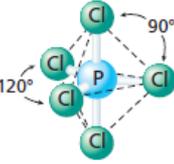
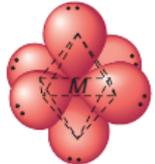
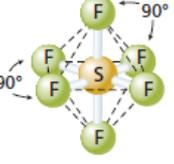
**Teoria VSEPR** (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*): le coppie di elettroni dello strato di valenza dell'atomo centrale di una molecola (sia di legame sia non condivise) si respingono reciprocamente e si dispongono nello spazio così da trovarsi il più lontano possibile fra loro.

# La forma delle molecole: la teoria VSEPR

Esistono due tipi **dominio elettronico**, cioè la regione di spazio in cui si possono trovare gli elettroni:

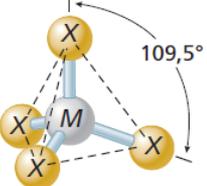
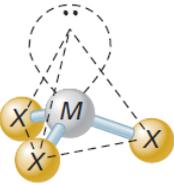
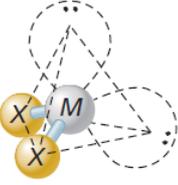
- **domini di legame** → contengono coppie di elettroni *condivise fra due atomi* che formano un legame;
- **domini di non legame** → contengono elettroni di valenza che *appartengono a un singolo atomo* (una coppia solitaria o un elettrone spaiato).

# La forma delle molecole: la teoria VSEPR

Numero di domini	Forma	Esempio
2	 Lineare	$\text{BeCl}_2$ 
3	 Triangolare planare	$\text{BCl}_3$ 
4	 Tetraedrica	$\text{CH}_4$ 
5	 Bipiramidale trigonale	$\text{PCl}_5$ 
6	 Ottaedrica	$\text{SF}_6$ 

Forme geometriche previste in funzione del diverso numero di domini di legame intorno all'atomo centrale.

# La forma delle molecole: la teoria VSEPR

Numero di domini di legame	Numero di domini di non legame	Struttura
4	0	 <p><b>Tetraedrica</b> (per esempio <math>\text{CH}_4</math>) tutti gli angoli di legame sono di <math>109,5^\circ</math></p>
3	1	 <p><b>Piramidale trigonale</b> (per esempio <math>\text{NH}_3</math>)</p>
2	2	 <p><b>Non lineare, piegata</b> (per esempio <math>\text{H}_2\text{O}</math>)</p>

Forme geometriche delle molecole con quattro domini intorno all'atomo centrale, a seconda di quanti domini siano di non legame.

# LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si ricostruisce la struttura di Lewis di un composto molecolare?**

Qual è la struttura di Lewis della molecola di acido carbonico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ?

- ▶ **Come si ricostruisce la struttura di Lewis di uno ione poliatomico?**

Ricostruisci la geometria molecolare dello ione nitrato,  $\text{NO}_3^-$ .

- ▶ **Come si prevede la forma delle molecole secondo la teoria VSEPR?**

Il tetracloruro di carbonio è stato a lungo impiegato come solvente, fino a quando non si è scoperta la sua tossicità per l'organismo umano. Qual è la forma della molecola  $\text{CCl}_4$ ?

- ▶ **Come si può prevedere la forma degli ioni poliatomici?**

Quale forma dobbiamo attenderci per lo ione  $\text{ClO}_2^-$ ?

# Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole

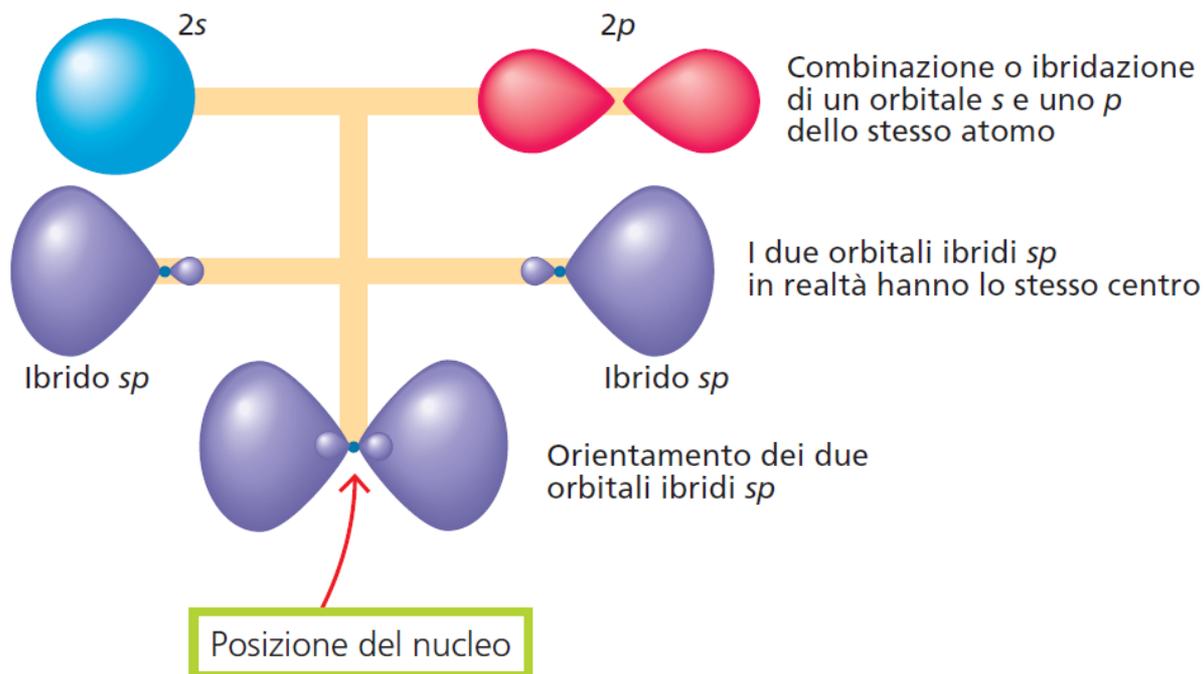
La geometria molecolare si può spiegare con la formazione di orbitali atomici ibridi.

Gli **orbitali atomici ibridi** sono orbitali che si formano per rimescolamento di due o più orbitali atomici puri nello stesso atomo. Hanno forme e proprietà energetiche e direzionali nuove.

Gli orbitali ibridi consentono agli atomi di formare legami più forti e più stabili rispetto agli orbitali atomici puri.

# Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole

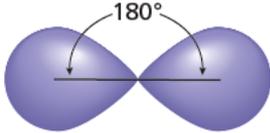
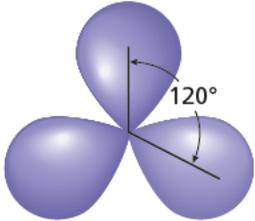
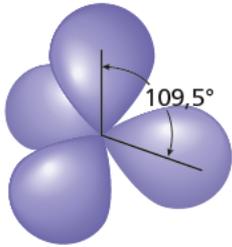
Dalla combinazione di un orbitale  $2s$  e un orbitale  $2p$  di uno stesso atomo si ottengono due **orbitali ibridi  $sp$**  con la stessa forma, aventi un lobo più grande dell'altro.



# Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole

orbitale  $s$  + 2 orbitali  $p$  = 3 **orbitali ibridi  $sp^2$**

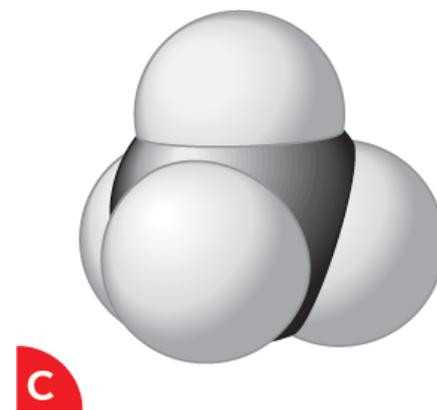
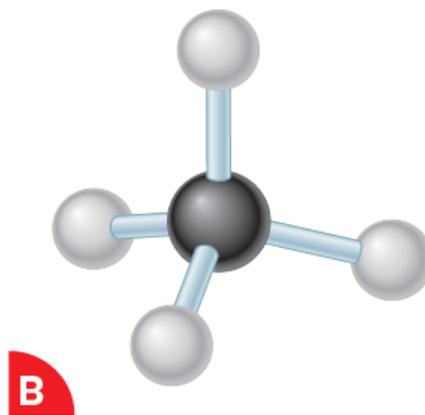
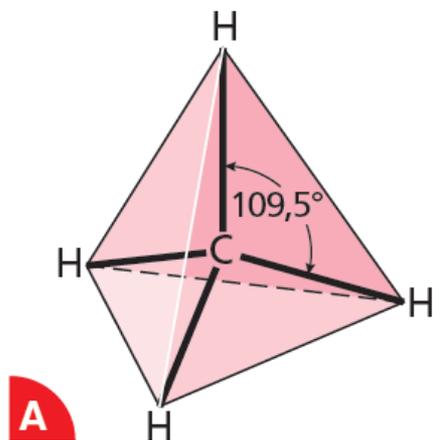
orbitale  $s$  + 3 orbitali  $p$  = 4 **orbitali ibridi  $sp^3$**

Orbitali ibridi	Strutture
A. Due ibridi $sp$	 Lineare
B. Tre ibridi $sp^2$ (tutti gli orbitali giacciono sul piano della pagina)	 Triangolare planare
C. Quattro ibridi $sp^3$	 Tetraedrica

# Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole

Il carbonio utilizza orbitali ibridi  $sp^3$  in tutti i composti in cui è legato con altri quattro atomi attraverso legami singoli.

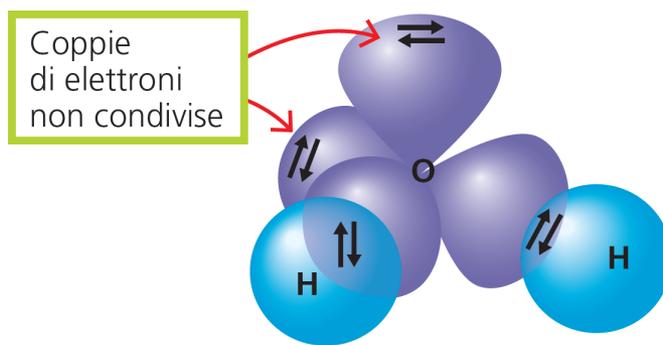
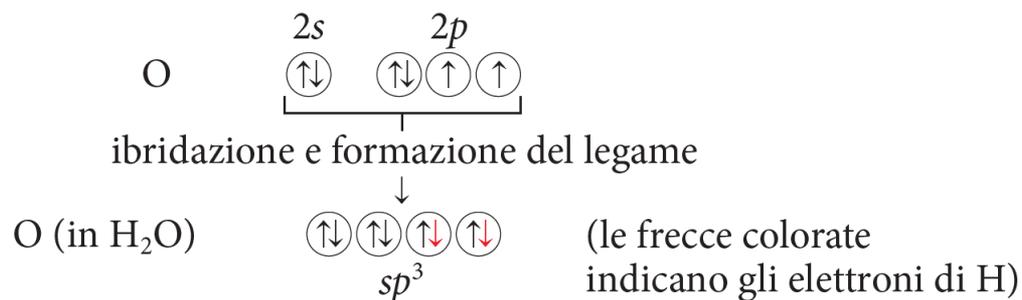
Ha quindi una caratteristica geometria tetraedrica.



# Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole

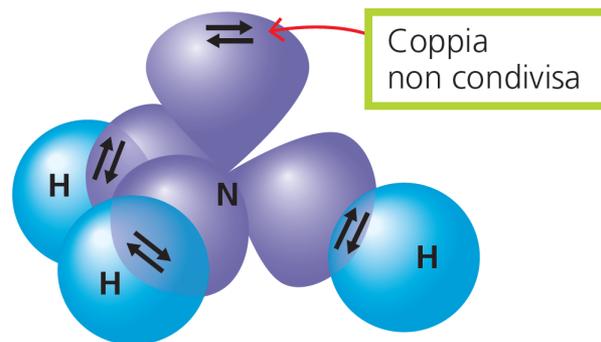
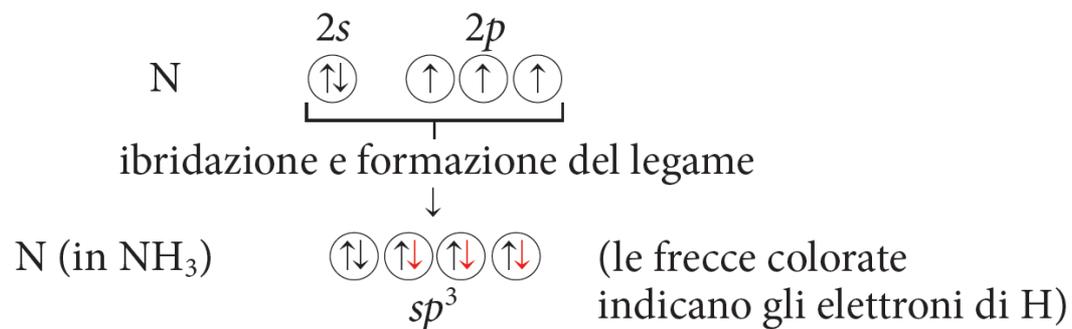
La teoria degli orbitali ibridi si applica anche alle molecole che hanno coppie di elettroni non condivise.

Molecola  $\text{H}_2\text{O}$ :



# Gli orbitali ibridi e la forma delle molecole

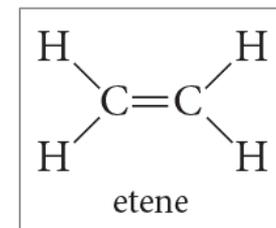
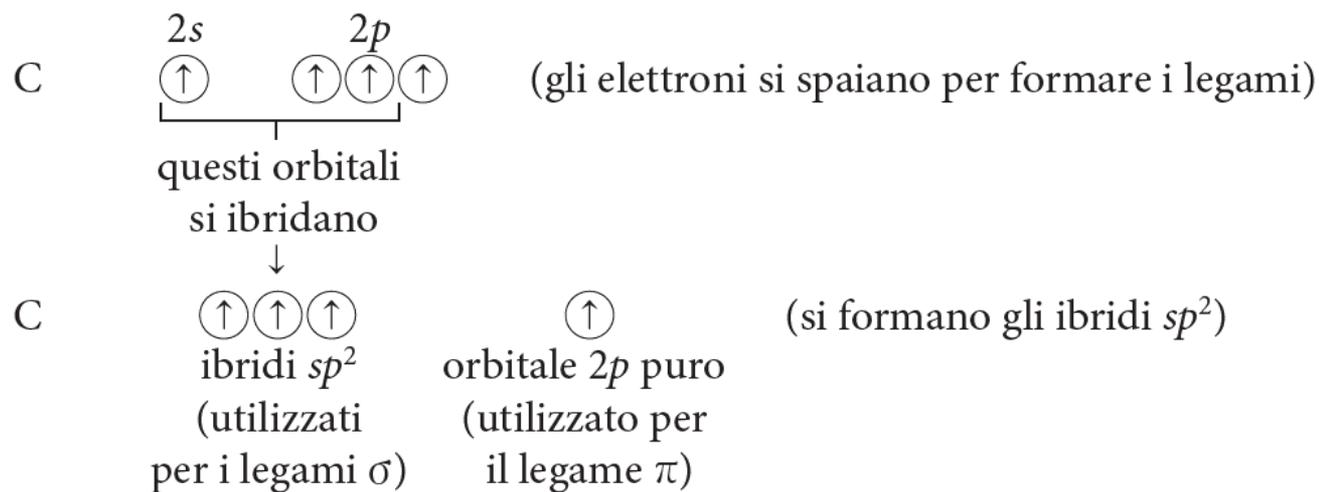
Molecola  $\text{NH}_3$ :



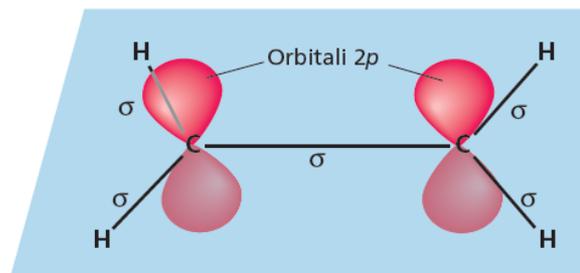
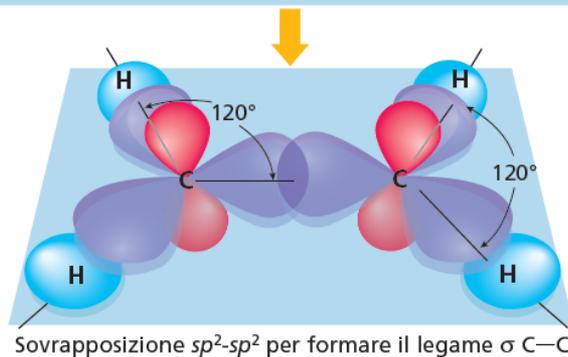
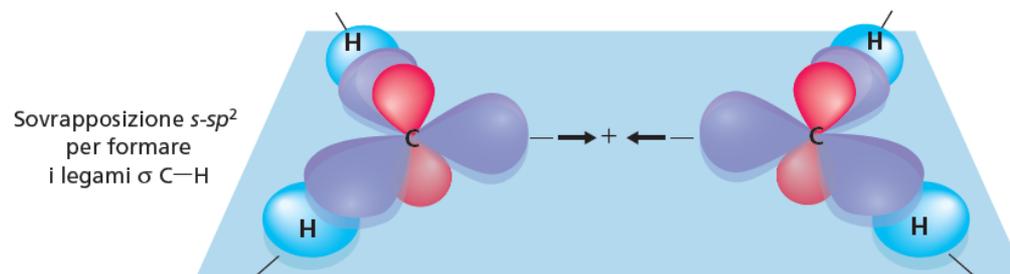
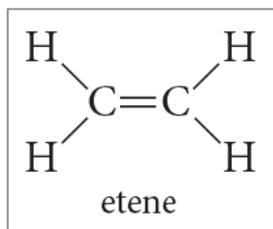
# Gli orbitali ibridi e la formazione dei legami

Gli orbitali ibridi partecipano esclusivamente alla formazione dei legami  $\sigma$ , sia nel legame semplice sia nei legami multipli.

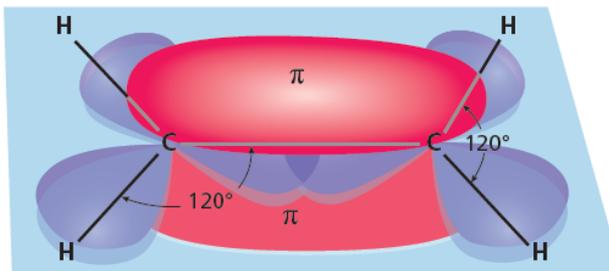
Doppio legame: analizziamo la distribuzione degli elettroni di valenza del carbonio nella molecola di etene,  $C_2H_4$ :



# Gli orbitali ibridi e la formazione dei legami



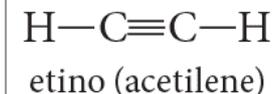
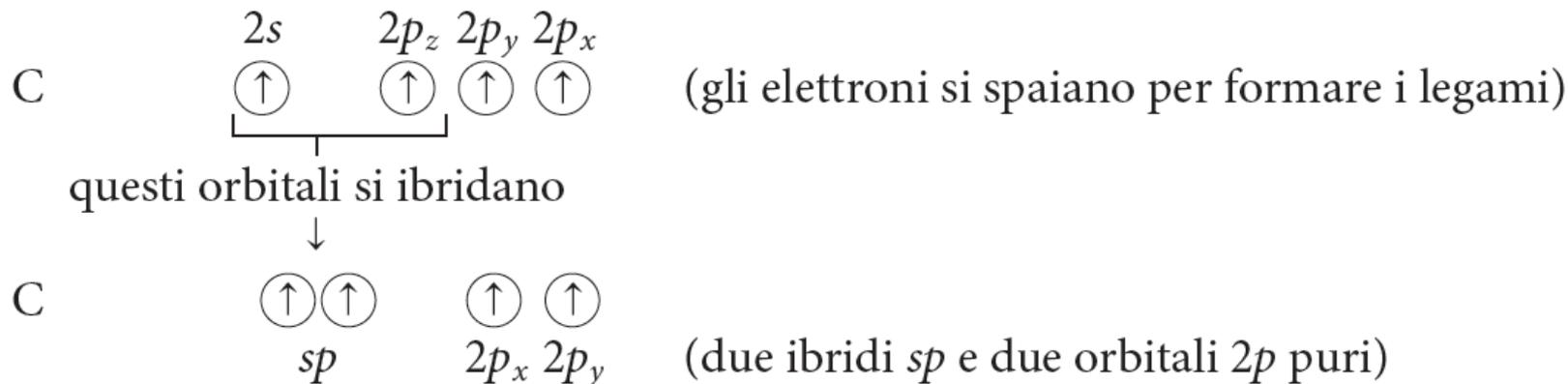
Sovrapposizione  $p-p$  con formazione del legame  $\pi$  nell'etene



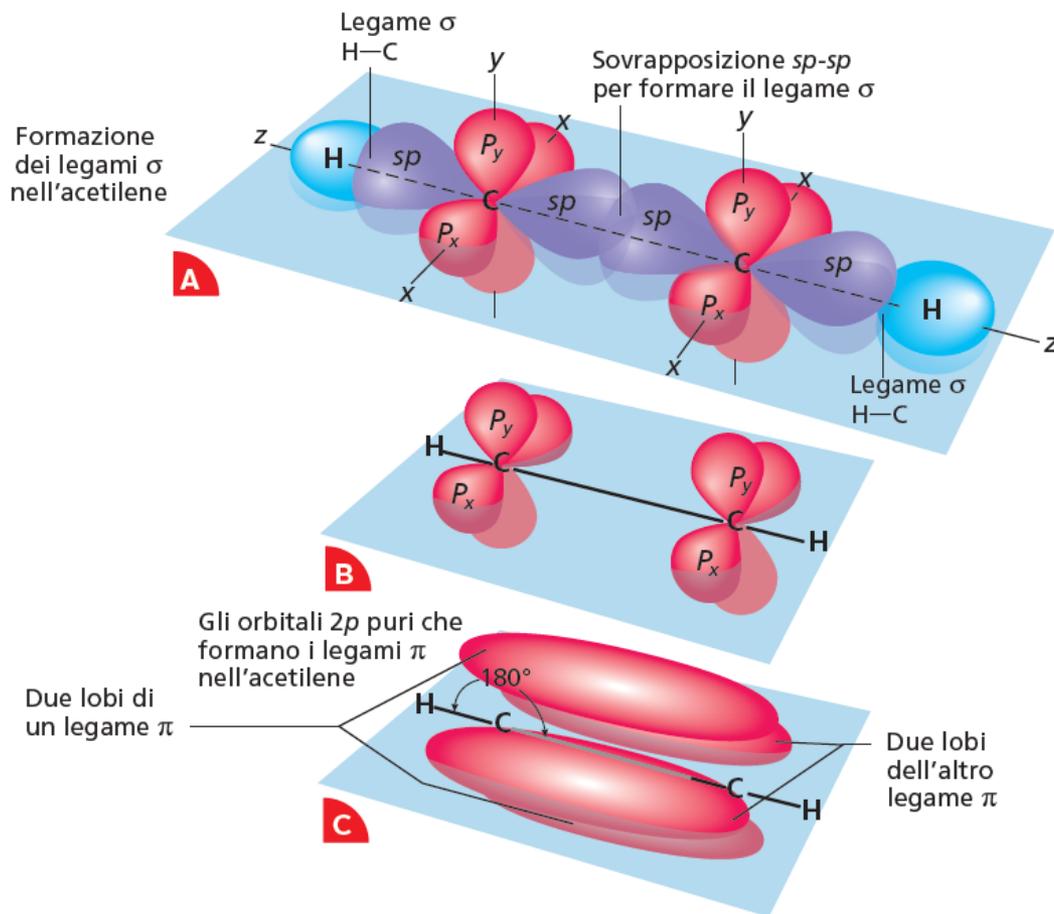
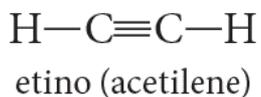
Il doppio legame carbonio-carbonio nell'etene.

# Gli orbitali ibridi e la formazione dei legami

Triplo legame: analizziamo la distribuzione degli elettroni di valenza del carbonio nella molecola di etino,  $C_2H_2$ :



# Gli orbitali ibridi e la formazione dei legami



Il triplo legame carbonio-carbonio nell'etino.

# Gli orbitali ibridi e la formazione dei legami

Legami  $\sigma$   $\rightarrow$  libera rotazione dei due atomi legati.

Legami  $\pi$   $\rightarrow$  non vi è libera rotazione dei due atomi legati.

Poiché il doppio legame è molto comune tra le molecole biologiche, la limitata rotazione intorno a esso ha importanti conseguenze in chimica organica e biochimica.

# Le strutture di risonanza

I parametri importanti per definire i legami chimici sono tre:

- la **lunghezza di legame**, cioè la distanza fra i nuclei di due atomi legati;
- l'**energia di legame**, cioè l'energia richiesta per separare due atomi legati;
- l'**ordine di legame**, cioè il numero di coppie di elettroni condivise fra due atomi, che misura la quantità di densità elettronica tra essi.

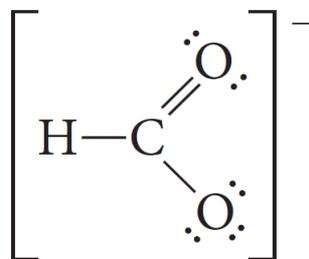
# Le strutture di risonanza

Nei legami fra atomi dello stesso elemento, la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame, mentre l'energia di legame aumenta.

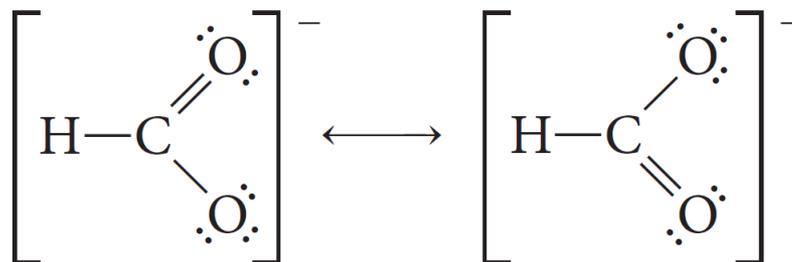
Legame	Lunghezza di legame (pm)	Energia di legame (kJ mol <sup>-1</sup> )
C—C	154	348
C=C	134	615
C≡C	120	812

# Le strutture di risonanza

La struttura di Lewis dello ione formiato suggerirebbe che uno dei legami ossigeno-carbonio sia più lungo dell'altro:



I dati sperimentali, invece, indicano che i due legami C—O sono identici e hanno una lunghezza intermedia fra i valori attesi per un legame singolo e uno doppio.



# Le strutture di risonanza

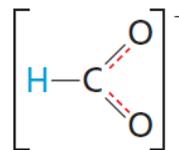
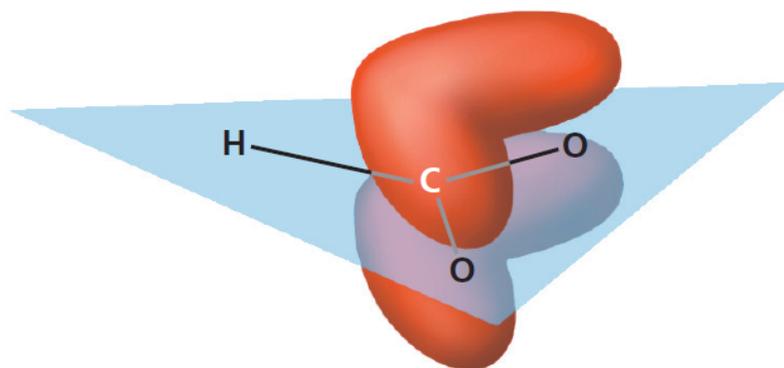
La struttura della molecola o dello ione che non si può rappresentare con una sola formula è data dall'insieme (o dalla media) delle strutture possibili.

Queste due strutture di Lewis si dicono **strutture di risonanza** o **strutture limite**, mentre la struttura reale dello ione, derivato dalle due precedenti, si dice **ibrido di risonanza**.

# Le strutture di risonanza

La teoria dell'orbitale molecolare risolve il problema della risonanza ammettendo che le coppie di elettroni possano essere condivise fra tre o più atomi.

Poiché gli elettroni  $\pi$  di questo orbitale molecolare non devono necessariamente rimanere «localizzati» fra due soli nuclei, possiamo affermare che il legame è **delocalizzato**.



legame  $\pi$  delocalizzato su tutti e tre gli atomi del gruppo —  $\text{CO}_2^-$

# Le strutture di risonanza

Per capire se una molecola è interessata dalla delocalizzazione elettronica, si valuta se un legame multiplo può disporsi indifferentemente in posizioni diverse senza alterare lo scheletro  $\sigma$  della molecola.

**Il numero delle strutture di risonanza** è pari al numero delle possibili alternative per la disposizione dei doppi legami.

La delocalizzazione elettronica è associata a una maggiore stabilità, chiamata **energia di delocalizzazione**.

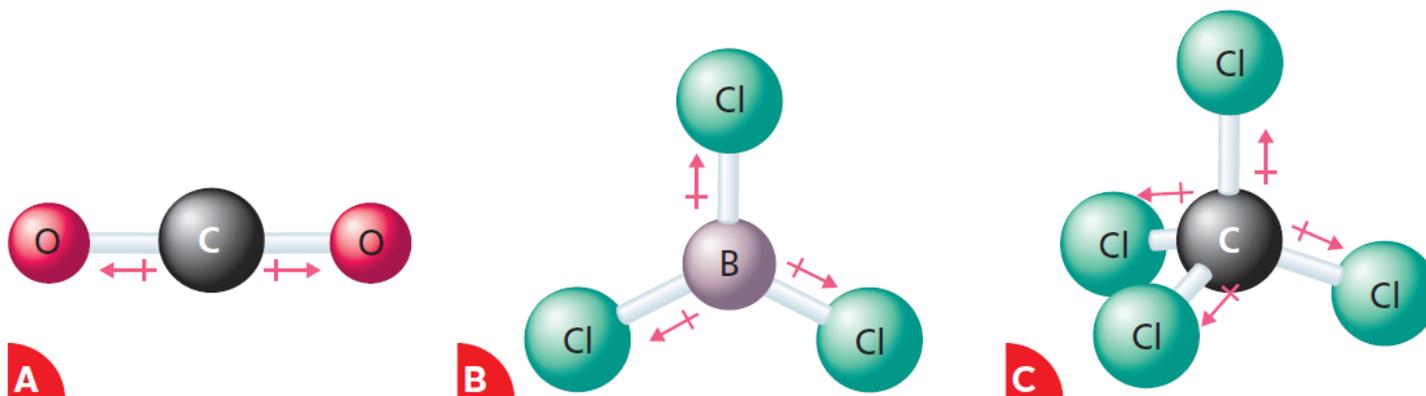
# La polarità delle molecole

Il grado di **polarità elettrica delle molecole** si esprime con il **momento di dipolo** ( $\mu$ ), che si ricava moltiplicando la carica parziale ai due estremi del legame per la distanza fra le cariche.

# La polarità delle molecole

Una molecola è **apolare** quando:

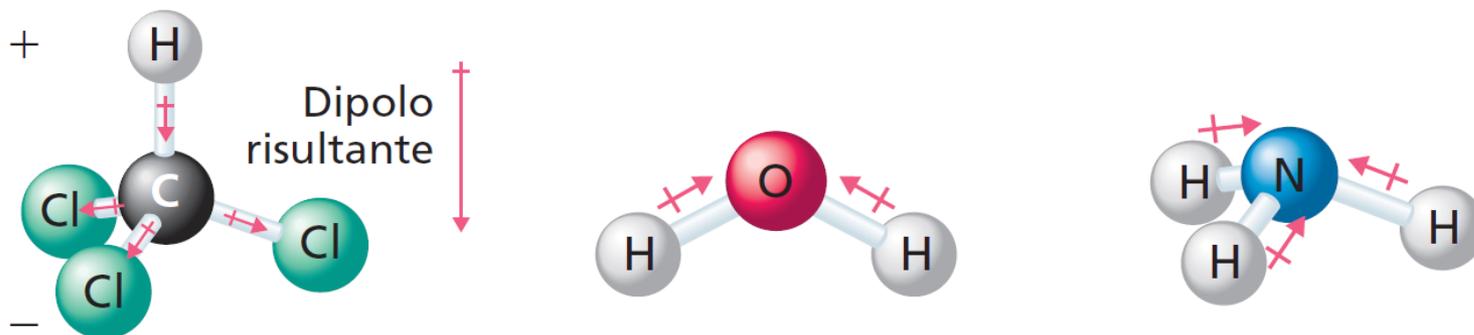
- tutti i suoi legami sono non polari;
- l'atomo centrale non ha coppie di elettroni non condivise;
- gli atomi periferici sono tutti uguali fra loro.



# La polarità delle molecole

Una molecola è **polare** quando:

- è formata da due soli atomi con elettronegatività diversa;
- l'atomo centrale ha almeno una coppia di elettroni non condivisa;
- nella molecola sono presenti legami di polarità diversa;
- la distribuzione dei legami e degli atomi è asimmetrica.



# LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si formano i legami con gli orbitali ibridi?**  
Il metano,  $\text{CH}_4$ , è una molecola tetraedrica. Come si spiega questa forma?
- ▶ **Come si prevede la polarità di una molecola?**  
Ci attendiamo che la molecola  $\text{SO}_3$  sia polare o apolare?



## La chimica in Agenda

Tra i gas presenti nell'atmosfera, solo alcuni contribuiscono all'effetto serra e si dicono per questo *gas serra*. Questi si distinguono per:

1. la capacità delle molecole di intrappolare e rilasciare l'energia trasmessa dalle radiazioni infrarosse;
2. il tempo che le molecole dei gas rimangono in atmosfera prima di trasformarsi in altre sostanze o di essere assorbite da un ciclo biogeofisico.

Per confrontare diversi gas, è stato messo a punto un indice chiamato Global Warming Potential (GWP). Ponendo uguale a 1 il GWP di  $\text{CO}_2$ , si ottengono i valori relativi agli altri gas. Moltiplicando le quantità di ogni gas serra per il corrispondente GWP, si ottiene una misura in  $\text{CO}_2e$  (ovvero  $\text{CO}_2$  *equivalente*), che indica la quantità di  $\text{CO}_2$  che avrebbe lo stesso effetto riscaldante del gas preso in esame.



## Chemistry in English

### The greenhouse effect

«Roughly one-third of the solar energy that reaches the top of Earth's atmosphere is reflected directly back to space. The remaining two-thirds is absorbed by the surface. To balance the absorbed incoming energy, the Earth must radiate the same amount of energy back to space. Much of this thermal radiation emitted by the land and ocean is absorbed by the atmosphere and reradiated back to Earth. This is called the greenhouse effect. Without the natural greenhouse effect, the average temperature at Earth's surface would be below the freezing point of water. [...] However, human activities, primarily the burning of fossil fuels and clearing of forests, have greatly intensified the natural greenhouse effect, causing global warming.»

*(Adapted by: Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)*