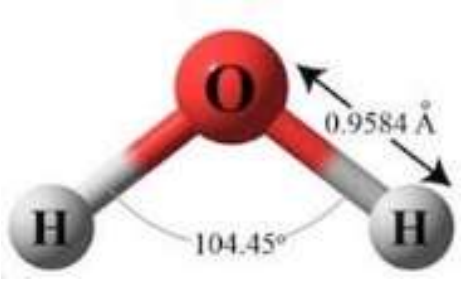
Geometria, lunghezze e angoli di legame

Per definire la geometria della molecola, è necessario specificare come i suoi atomi sono disposti nello spazio. Questa informazione non è presente nella struttura di Lewis, ma può essere ricavata a partire dalla disposizione delle coppie elettroniche attorno all'atomo centrale.

Sperimentalmente, si possono misurare lunghezze e angoli di legame:



Lunghezza di legame: distanza tra i nuclei dei 2 atomi che formano il legame.

Angolo di legame: angolo compreso tra 2 legami adiacenti; è definito da 3 atomi.

La **geometria della molecola** è la figura geometrica tridimensionale che si ottiene connettendo i nuclei degli atomi più esterni della molecola.

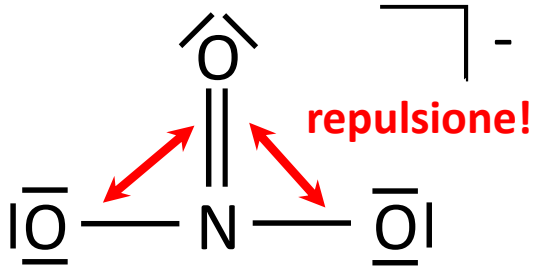
Anche la geometria può essere determinata sperimentalmente, oppure può essere predetta attraverso l'applicazione di teorie.

La forma delle molecole è connessa al loro comportamento chimico-fisico.

Teoria VSEPR (Valency Shell Electron Pair Repulsion)

Valency Shell Electron Pair Repulsion = Repulsione delle coppie di elettroni nel guscio di valenza

La teoria VSEPR si basa sull'idea che le coppie elettroniche presenti nel guscio di valenza dell'atomo centrale esercitino una **repulsione** le une sulle altre e si dispongano perciò in maniera da massimizzare le distanze.



A partire dalla struttura di Lewis e in base alle considerazioni della teoria VSEPR, possiamo definire la geometria delle molecole in base al numero e al tipo di coppie elettroniche che si trovano attorno all'atomo centrale della struttura di Lewis.

ATTENZIONE! Nel contare le coppie elettroniche consideriamo solo le COPPIE STRUTTURALI, cioè quelle che formano legami singoli e le coppie solitarie. Per legami multipli, si considera solo la coppia che forma il primo legame.

Nel caso di legami multipli, infatti, c'è un'unica regione di spazio con un'elevata densità elettronica.

Qual è la disposizione delle coppie di elettroni presenti attorno all'atomo centrale che garantisce che abbiano la massima distanza tra loro?

Per prima cosa dobbiamo identificare il NUMERO di coppie elettroniche strutturali attorno all'atomo centrale e definirne la geometria.

GEOMETRIA DELLE COPPIE STRUTTURALI:

2

Se sono presenti solo **due coppie** di elettroni, la disposizione in cui hanno la massima distanza è una disposizione **lineare**.



Lineare



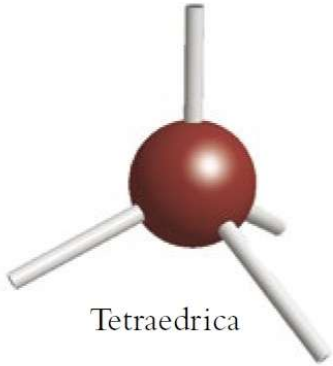
Triangolare planare

Se sono presenti **tre coppie** di elettroni, la disposizione in cui hanno la massima distanza è una disposizione **planare**.

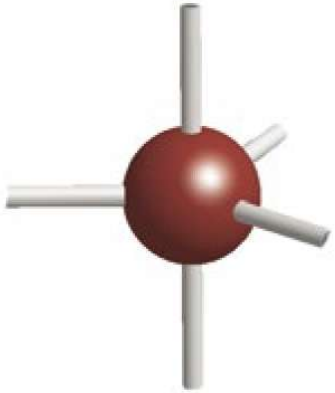
3

4

Se sono presenti **quattro coppie** di elettroni, la disposizione in cui hanno la massima distanza è una disposizione **tetraedrica**, così definita perchè ricorda le direzioni che dal centro portano ai vertici di un tetraedro.



Tetraedrica



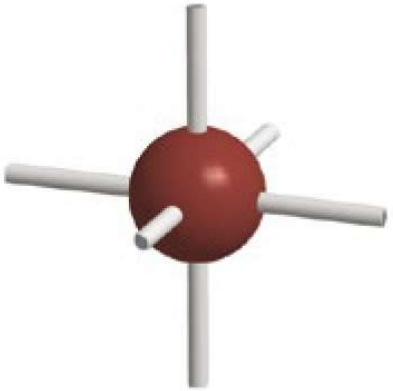
Bipiramidale triangolare

5

Se sono presenti **cinque coppie** di elettroni, la disposizione in cui hanno la massima distanza è una disposizione che ricorda le direzioni di una **bipiramide a base triangolare**.

6

Se sono presenti **sei coppie** di elettroni, la disposizione in cui hanno la massima distanza è una disposizione lungo le direzioni di un ottaedro (**ottaedrica**).



Ottaedrica

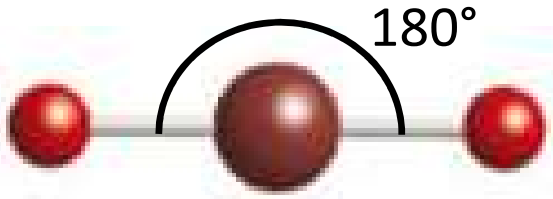
GEOMETRIA DELLA MOLECOLA

A partire dalla geometria delle coppie strutturali e considerando il TIPO di coppie attorno all'atomo centrale, possiamo definire la geometria della molecola, tenendo conto di come si dispongono gli atomi.

Per 2 coppie strutturali, le coppie di dispongono linearmente:

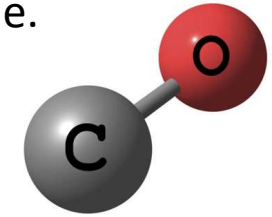


- Se entrambe le coppie sono coppie di legame (= corrispondono ad altrettanti atomi), la molecola assume una **geometria lineare**, con un angolo di 180°



- Se una delle due coppie è una coppia solitaria, la molecola è biatomica e può essere descritta indicando solo la lunghezza di legame.

|C≡O|



Distanza C-O: 112.8 pm

Esempio: BeF_2 *$Ne^- = 2 + (2 \times 7) = 16 \rightarrow$ 8 coppie di valenza*

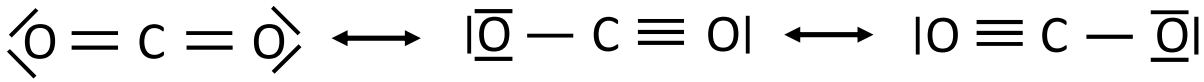




2 coppie corrispondenti a legami singoli →
<u>Geometria coppie strutturali = lineare</u>

Non sono presenti coppie solitarie →
<u>Geometria della molecola = lineare</u>

Esempio: CO_2 *$Ne^- = 4 + (2 \times 6) = 16 \rightarrow$ 8 coppie di valenza*



2 coppie corrispondenti a legami singoli (i legami doppi e tripli non si contano) →
<u>Geometria coppie strutturali = lineare</u>

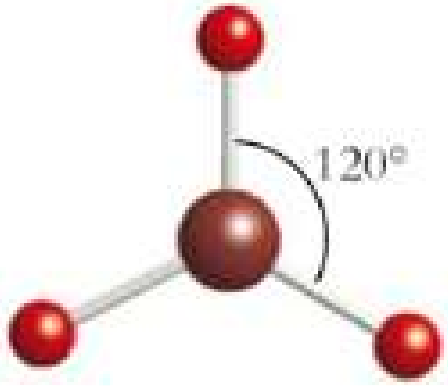
Non sono presenti coppie solitarie →
<u>Geometria della molecola = lineare</u>



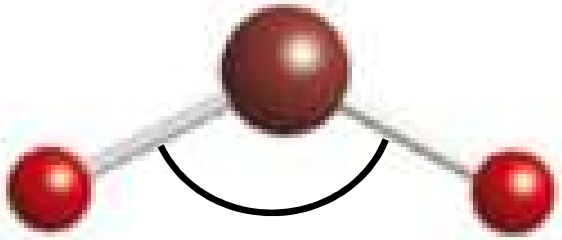
3 coppie strutturali si dispongono su un piano:



- Se tutte 3 le coppie sono coppie di legame, la molecola assume una geometria **planare trigonale** con angoli di legame di 120°.



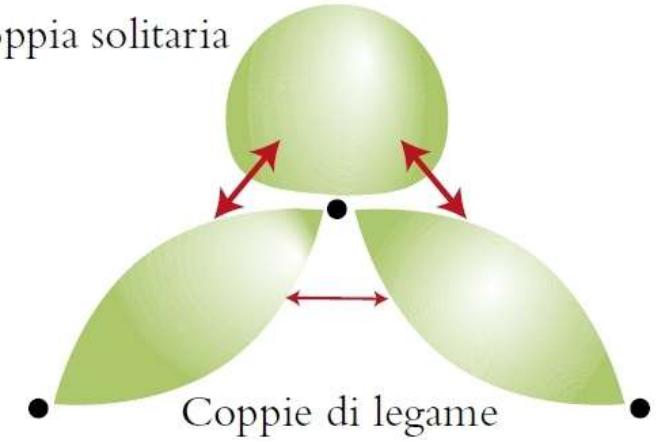
- Se nella molecola è presente una coppia solitaria e 2 coppie di legame, la geometria è **angolata**, con un angolo minore di 120°.



ATTENZIONE! Per una molecola triatomica non ha senso dire che è planare: per 3 atomi passa sempre un piano, tranne nel caso in cui siano allineati (molecola lineare).

Effetto delle coppie solitarie sull'angolo di legame

Sperimentalmente si osserva che, in presenza di una coppia solitaria, gli angoli di legame si riducono rispetto a quelli previsti dalla teoria VSEPR.

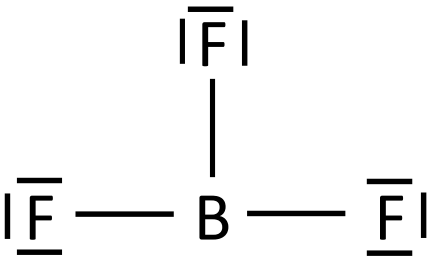


Le coppie solitarie, più vicine al nucleo dell'atomo centrale, esercitano una maggiore repulsione verso gli elettroni delle coppie di legame. Per questa ragione, le coppie solitarie "occupano più spazio" attorno all'atomo centrale e causano una riduzione degli angoli di legame.

Di conseguenza, la presenza di coppie solitarie in una molecola o uno ione ha l'effetto di ridurre i valori degli angoli di legame rispetto a quelli previsti dalla geometria delle coppie strutturali.

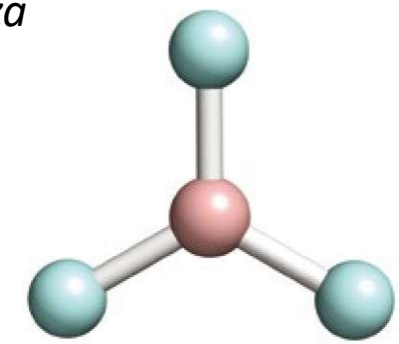
Esempio: BF_3

$Ne^- = 3 + (3 \times 7) = 24 \rightarrow$ 12 coppie di valenza



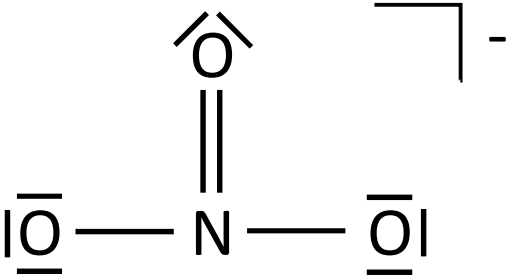
3 coppie corrispondenti a legami singoli →
<u>Geometria coppie strutturali = trigonale planare</u>

Non sono presenti coppie solitarie →
<u>Geometria della molecola = trigonale planare</u>



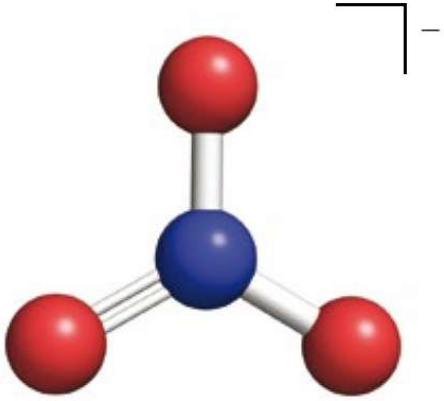
Esempio: NO_3^-

$Ne^- = 5 + (3 \times 6) + 1 = 24 \rightarrow$ 12 coppie di valenza



3 coppie corrispondenti a legami singoli →
<u>Geometria coppie strutturali = trigonale planare</u>

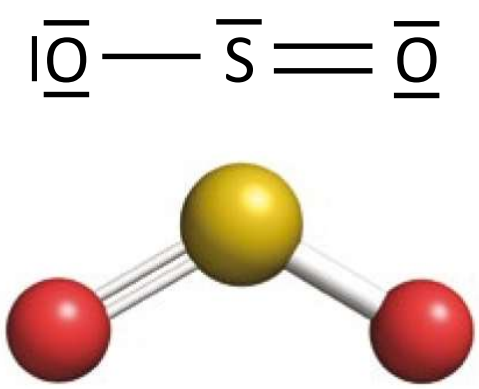
Non sono presenti coppie solitarie →
<u>Geometria della molecola = trigonale planare</u>



Esempio: SO_2 *$Ne^- = 6 + (2 \times 6) = 18 \rightarrow$ 9 coppie di valenza*

2 coppie corrispondenti a legami singoli + 1 coppia solitaria = 3 coppie strutturali →
<u>Geometria coppie strutturali = trigonale planare</u>

1 coppia solitaria →
<u>Geometria della molecola = angolata con angolo <120°</u>

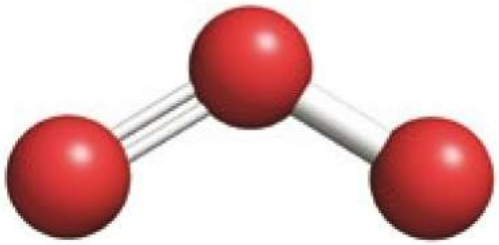


Esempio: O_3 *$Ne^- = 3 \times 6 = 18 \rightarrow$ 9 coppie di valenza*

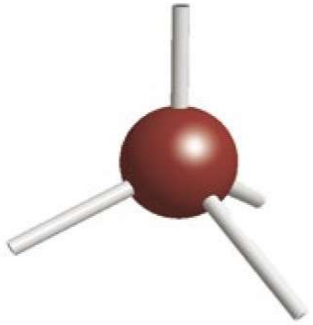


2 coppie corrispondenti a legami singoli + 1 coppia solitaria = 3 coppie strutturali →
<u>Geometria coppie strutturali = trigonale planare</u>

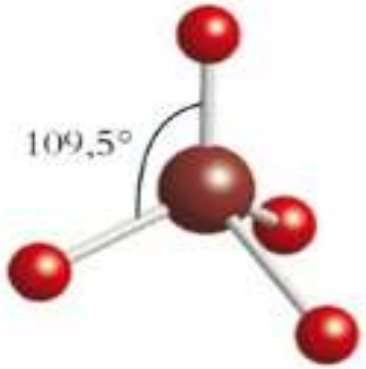
1 coppia solitaria →
<u>Geometria della molecola = angolata con angolo <120°</u>



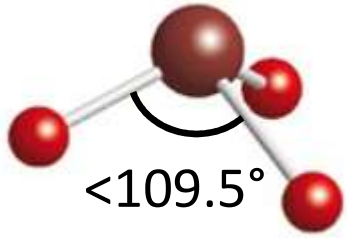
4 coppie strutturali si dispongono nello spazio ai vertici di un immaginario tetraedro:



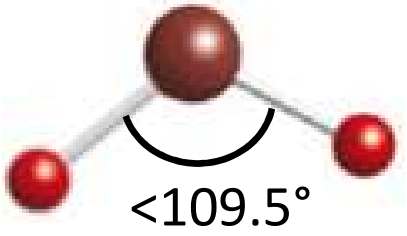
- Se tutte le 4 coppie sono coppie di legame, la molecola assume una geometria **tetraedrica**, con angoli di legame di 109.5°.



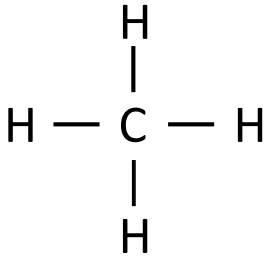
- Se nella molecola è presente una coppia solitaria e 3 coppie di legame, la geometria è **piramidale a base trigonale**, con un angolo minore di 109.5°.



- Se la molecola presenta 2 coppie solitarie e 2 coppie di legame, la geometria è **angolata**, con un angolo minore di 109.5°.



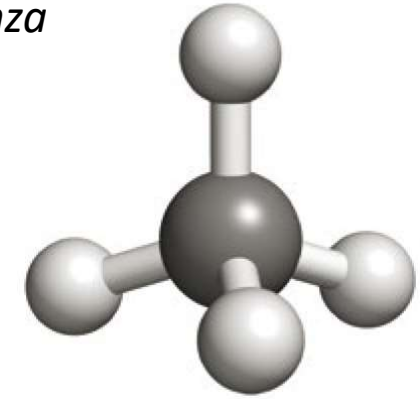
Esempio: CH_4



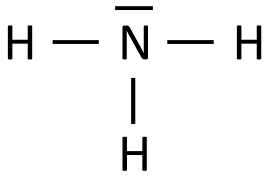
$Ne^- = 4 + (4 \times 1) = 8$ → 4 coppie di valenza

4 coppie corrispondenti a legami singoli →
<u>Geometria coppie strutturali = tetraedrica</u>

Non sono presenti coppie solitarie →
<u>Geometria della molecola = tetraedrica</u>



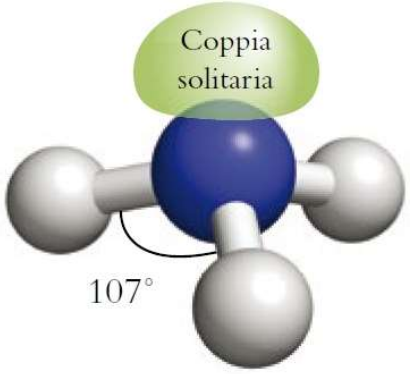
Esempio: NH_3



$Ne^- = 5 + (3 \times 1) = 8$ → 4 coppie di valenza

4 coppie corrispondenti a legami singoli →
<u>Geometria coppie strutturali = tetraedrica</u>

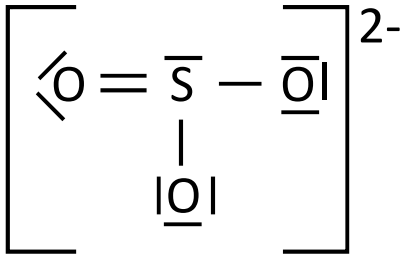
1 coppia solitaria →
<u>Geometria della molecola = piramide trigonale</u>



Angolo di NH_3: 107°
(minore di 109.5°!)

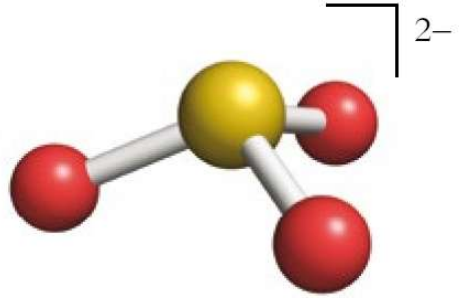
Esempio: SO_3^{2-}

$Ne^- = 6 + (3 \times 6) + 2 = 26$ → 13 coppie di valenza



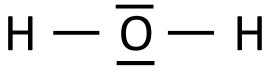
3 coppie corrispondenti a legami singoli + 1 coppia solitaria → <u>Geometria coppie strutturali = tetraedrica</u>

1 coppia solitaria → <u>Geometria della molecola = piramide trigonale</u>



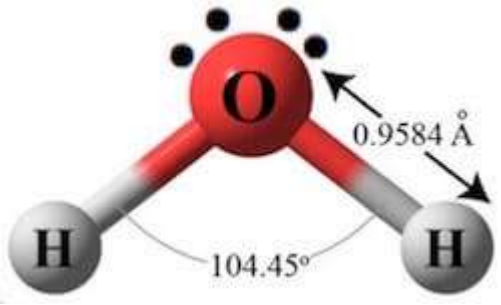
Esempio: H_2O

$Ne^- = 6 + (2 \times 1) = 8$ → 4 coppie di valenza



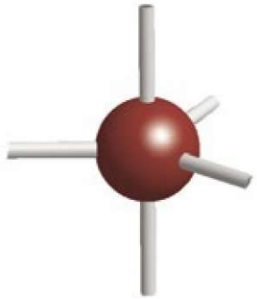
2 coppie corrispondenti a legami singoli + 2 coppie solitarie → <u>Geometria coppie strutturali = tetraedrica</u>

2 coppie solitarie → <u>Geometria della molecola = angolata con angolo <109.5°</u>

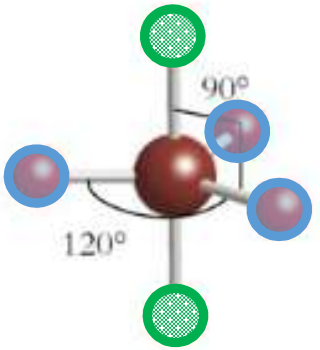


Angolo di H_2O: 104.5° (minore di 109.5° e dell'angolo di NH_3!)

5 coppie strutturali si dispongono nello spazio ai vertici di una bipiramide a base triangolare:



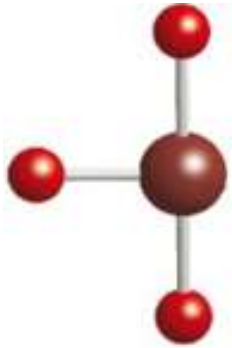
- Se tutte le 5 coppie sono coppie di legame, la molecola assume una geometria **bipiramidale trigonale**, con angoli di legame di 90° per le <u>posizioni assiali</u> e di 120° per quelle <u>equatoriali</u>.



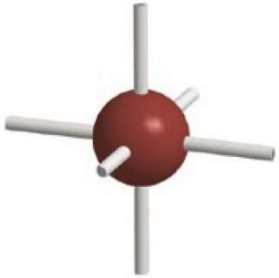


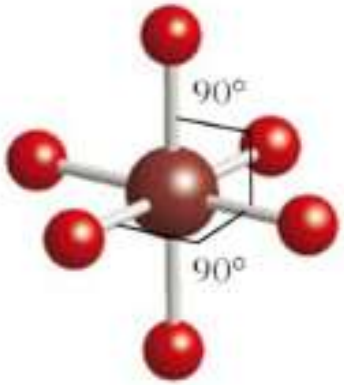
- Se nella molecola è presente una coppia solitaria e 4 coppie di legame, la geometria è detta **ad altalena (o a cavalletto)**.

- Se la molecola presenta 2 coppie solitarie e 3 coppie di legame, la geometria è **a T**.



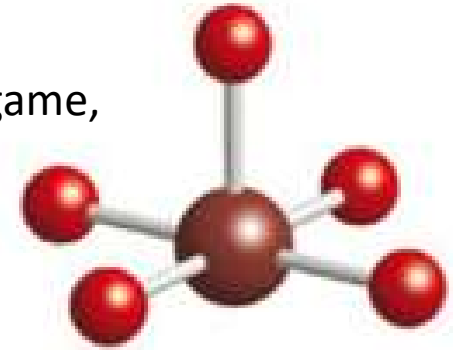
6 coppie strutturali si dispongono nello spazio ai vertici di un ottaedro:





- Se tutte le 6 coppie sono coppie di legame, la molecola assume una geometria **ottaedrica**, con angoli di legame pari a 90°.

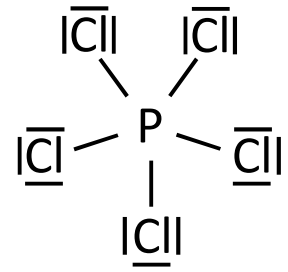
- Se la molecola presenta una coppia solitaria e 5 coppie di legame, la geometria è **piramidale quadrata**.





- Se la molecola presenta 2 coppie solitarie e 4 coppie di legame, la geometria è **planare quadrata**.

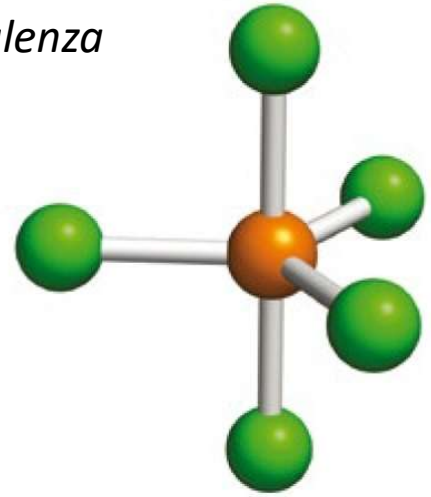
Esempio: PCl_5



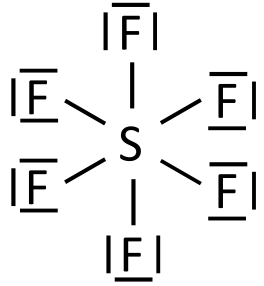
$Ne^- = 5 + (5 \times 7) = 40$ → 20 coppie di valenza

5 coppie corrispondenti a legami singoli →
Geometria coppie strutturali = bipiramide trigonale

Non sono presenti coppie solitarie →
Geometria della molecola = bipiramide trigonale



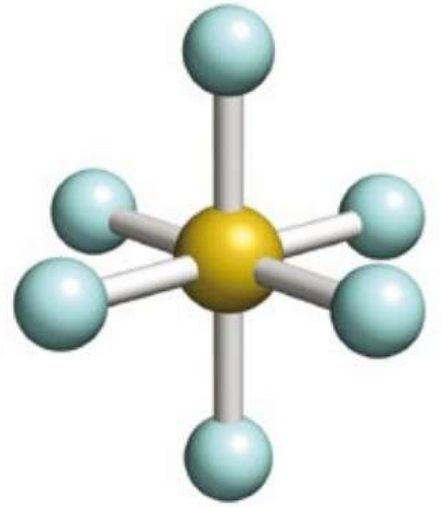
Esempio: SF_6



$Ne^- = 6 + (6 \times 7) = 48$ → 24 coppie di valenza

6 coppie corrispondenti a legami singoli →
Geometria coppie strutturali = ottaedrica

Non sono presenti coppie solitarie →
Geometria della molecola = ottaedrica

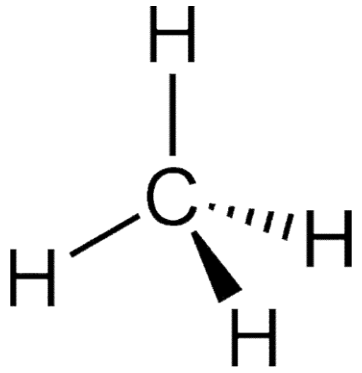


Simboli per indicare la geometria 3D

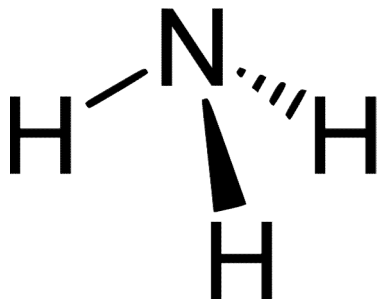
Per indicare legami nel piano della figura si usa una linea;

per indicare legami che di trovano **davanti** al piano della figura, si usa un cuneo pieno;

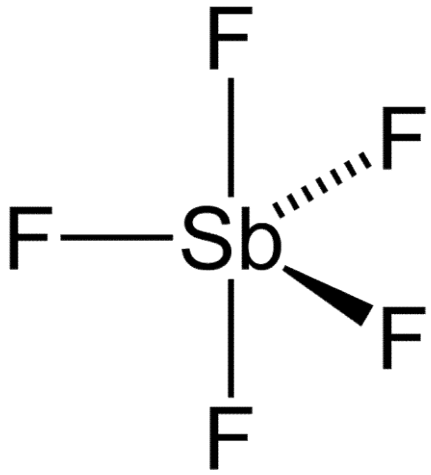
per indicare legami che si trovano **dietro** il piano della figura, si usa un cuneo tratteggiato.



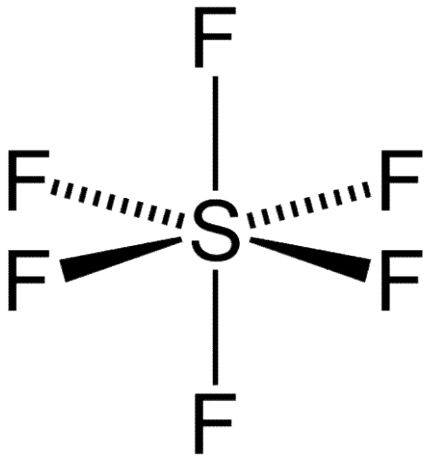
Geometria tetraedrica



Geometria piramidale trigonale



Geometria bipiramidale trigonale

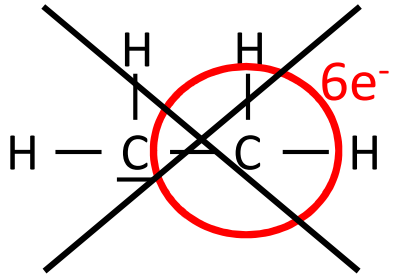


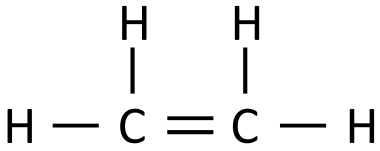
Geometria ottaedrica

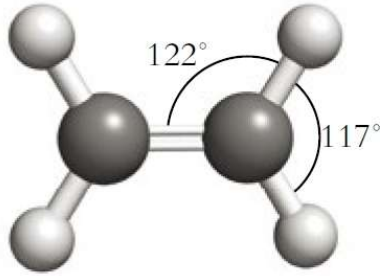
Altri esempi

Esempio: C_2H_4

$Ne^- = (2 \times 4) + (4 \times 1) = 12 \rightarrow$ 6 coppie di valenza





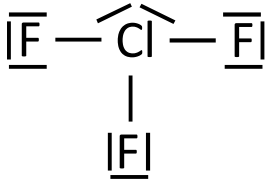


3 legami singoli, 0 coppie solitarie = 3 coppie strutturali → Geometria coppie strutturali = planare triangolare

Non sono presenti coppie solitarie → Geometria attorno a ciascun atomo di carbonio = planare... Ma la geometria complessiva della molecola è più complessa da prevedere

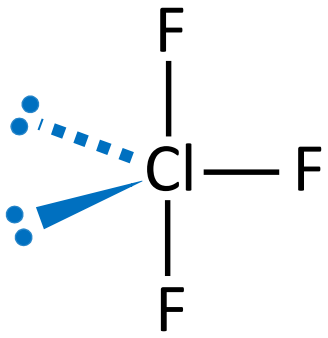
Esempio: ClF_3

$Ne^- = 7 + (3 \times 7) = 28 \rightarrow$ 14 coppie di valenza



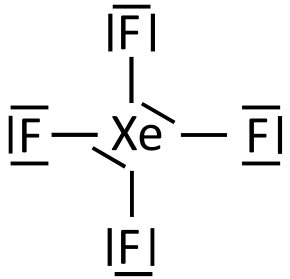
3 legami singoli, 2 coppie solitarie = 5 coppie strutturali → Geometria coppie strutturali = bipiramidale triangolare

Sono presenti 2 coppie solitarie → Geometria della molecola = a T



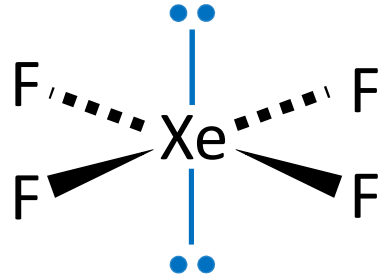
Esempio: XeF_4

$Ne^- = 8 + (4 \times 7) = 36$ → 18 coppie di valenza



4 legami singoli, 2 coppie solitarie = 6 coppie strutturali → Geometria coppie strutturali = ottaedrica

Sono presenti 2 coppie solitarie → Geometria della molecola = quadrata planare



Le coppie solitarie si dispongono più distanti possibili l'una dall'altra, in modo da ridurre al massimo la repulsione.

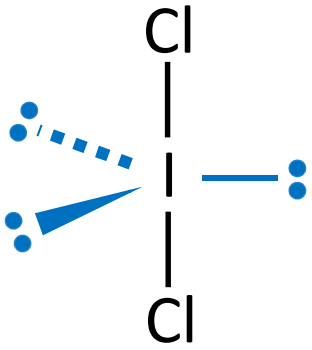
Esempio: ICl_2^-

$Ne^- = 7 + (2 \times 7) + 1 = 22$ → 11 coppie di valenza



2 legami singoli, 3 coppie solitarie = 5 coppie strutturali → Geometria coppie strutturali = bipiramidale triangolare

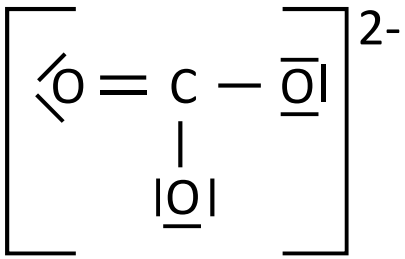
Sono presenti 3 coppie solitarie → Geometria della molecola = lineare



Anche in questo caso, le coppie solitarie si dispongono più distanti possibili l'una dall'altra, occupando le posizioni in cui gli angoli sono maggiori (equatoriali).

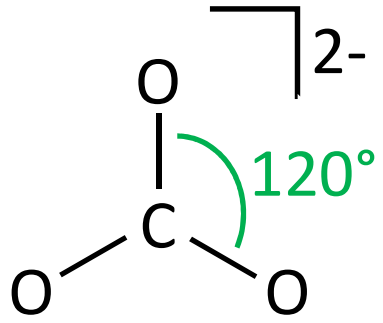
Esempio: CO_3^{2-}

$Ne^- = 4 + (3 \times 6) + 2 = 24$ → 12 coppie di valenza



3 legami singoli, 0 coppie solitarie =
3 coppie strutturali → Geometria
coppie strutturali = trigonale planare

Non sono presenti coppie solitarie
→ Geometria della molecola =
trigonale planare

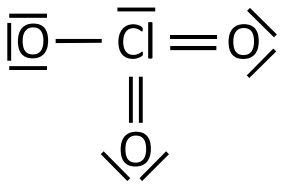


3 forme limite di risonanza possibili. L'ibrido di risonanza presenta legami uguali per tutti gli atomi di ossigeno.

$$O.L. = \frac{4}{3}$$

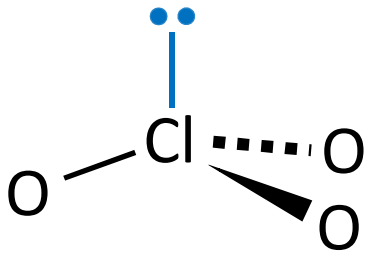
Esempio: ClO_3^-

$Ne^- = 7 + (3 \times 6) + 1 = 26$ → 13 coppie di valenza



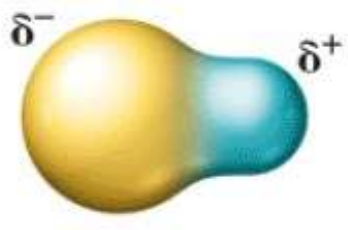
+ altre 2 forme
limite di risonanza
equivalenti

3 legami singoli, 1 coppia solitaria =
4 coppie strutturali → Geometria
coppie strutturali = tetraedrica
E' presente 1 coppia solitaria →
Geometria della molecola =
piramide trigonale



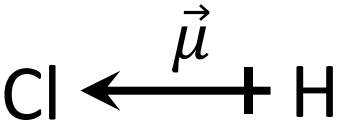
Polarità della molecola

Nei legami covalenti polari, gli elettroni non sono equamente condivisi dai due atomi. Si crea un **dipolo**, il cui polo negativo è sull'atomo più elettronegativo e il polo positivo su quello meno elettronegativo.

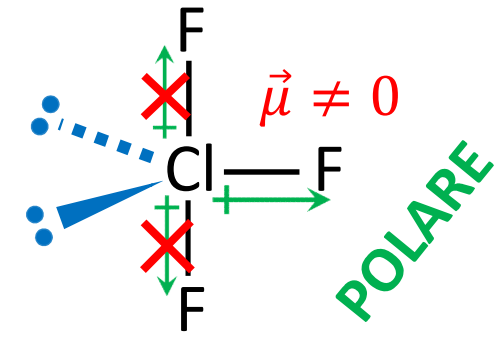


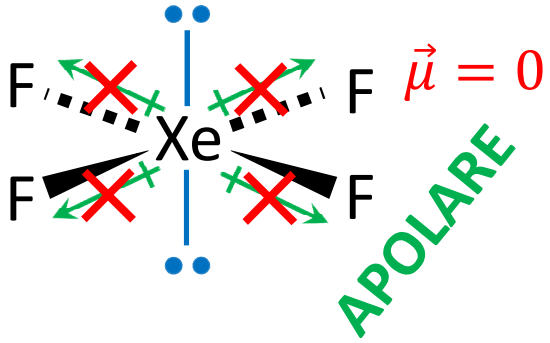
Il **momento di dipolo** del legame è definito dalla separazione di carica e dalla distanza tra i poli positivo e negativo: $\vec{\mu} = q \cdot \vec{d}$

Il vettore momento di dipolo viene indicato con la punta verso il polo negativo. Il polo positivo è indicato da un segno +.



Unità di misura: debye (D)





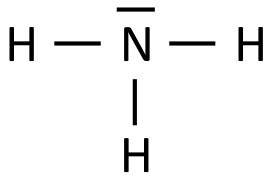
Per valutare se una molecola è polare, non basta valutare la polarità dei legami, ma bisogna considerare anche la geometria.

Prima di tutto individuiamo i dipoli formati dai legami. I vettori di questi dipoli vengono sommati considerando la geometria della molecola.

Se la risultante è un vettore non nullo, la molecola è polare. Se la risultante è pari a zero, la molecola è apolare.

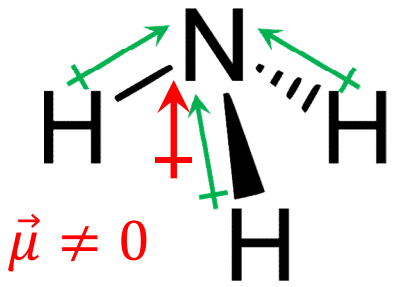
Esempio: NH_3

$Ne^- = 5 + (3 \times 1) = 8 \rightarrow$ 4 coppie di valenza



Geometria coppie strutturali = tetraedrica
Geometria della molecola = piramidale trigonale

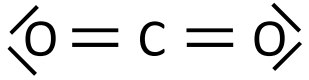
Elettronegatività: N > H



A causa della geometria a piramide a base triangolare della molecola di NH_3, i vettori dipolo non si annullano nella molecola. L'ammoniaca è una molecola polare.

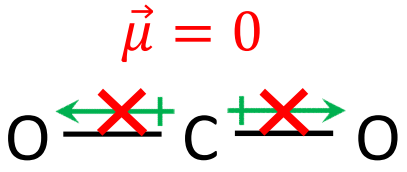
Esempio: CO_2

$Ne^- = 4 + (2 \times 6) = 16 \rightarrow$ 8 coppie di valenza



Geometria coppie strutturali = lineare
Geometria della molecola = lineare

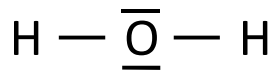
Elettronegatività: O > C



I vettori dipolo dei due legami presenti nella molecola, sono uguali, in direzioni parallele, ma in verso contrario. Perciò si annullano. La molecola di diossido di carbonio è apolare.

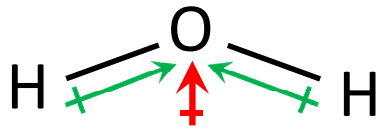
Esempio: H_2O

$Ne^- = 6 + (2 \times 1) = 8$ → 4 coppie di valenza



Geometria coppie strutturali = tetraedrica
Geometria della molecola = angolata, con angoli minori di 109.5° (104.5°)

Elettronegatività: O > H

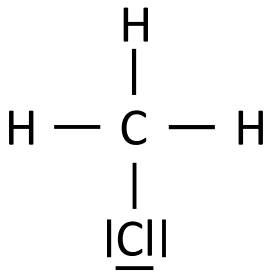


$\vec{\mu} \neq 0$

La molecola di acqua è polare.

Esempio: CH_3Cl

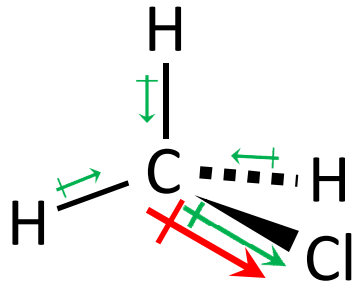
$Ne^- = 4 + (3 \times 1) + 7 = 14$ → 7 coppie di valenza



Geometria coppie strutturali = tetraedrica
Geometria della molecola = tetraedrica

Elettronegatività: Cl > > C > H

$\vec{\mu} \neq 0$



La molecola di clorometano (CH_3Cl) è polare.