

Struttura molecolare

Nella nostra discussione sulle teorie del legame covalente dobbiamo tener presente che le teorie rappresentano un tentativo di spiegare e organizzare quello che conosciamo.

Affinché le teorie del legame siano valide queste devono essere consistenti con la grande quantità di osservazioni sperimentali relative alla struttura delle molecole.

Teoria della repulsione delle coppie

(VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion)

I gruppi dello strato di valenza sull'atomo centrale si respingono tra di loro. Sono disposti attorno all'atomo centrale in maniera che le repulsioni fra loro siano le più piccole possibili.

Le molecole o lo ione hanno la massima stabilità quando gli elettroni si trovano alla massima distanza tra di loro sull'atomo centrale.

TABELLA 8-1 Numero di regioni ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale

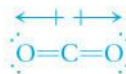
Numero regioni ad alta densità elettronica	Geometria elettronica*		
	descrizione; angoli [†]	disegno a linee [‡]	Modello Ball-and-Stick
2	lineare; 180°		
3	planare trigonale; 120°		
4	tetraedrica; 109,5°		
5	bipiramidale trigonale; 90°, 120°, 180°		
6	ottaedrica; 90°, 180°		

*Le geometrie elettroniche sono qui illustrate usando unicamente coppie elettroniche singole; quali regioni ad elevata densità elettronica. Ogni figura di colore grigio corrisponde ad una regione ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale (figura grigia) e può rappresentare sia un atomo legato all'atomo centrale che una coppia solitaria sull'atomo centrale.

[†] Angoli definiti da linee immaginarie passanti attraverso i nuclei ed i centri delle regioni ad elevata densità elettronica.

[‡] Convenzionalmente, una linea nel piano del disegno è rappresentata da una linea continua —, una linea al di sopra di questo piano viene rappresentata con una linea tratteggiata —, ed una linea al di sotto del piano viene rappresentata con un arco — avente l'estremità larga rivolta verso l'osservatore.

Geometria elettronica



molecola lineare;
i dipoli di legame si cancellano;
la molecola è apolare.



molecola angolare;
i dipoli di legame non si cancellano;
la molecola è polare.

Molecole polari

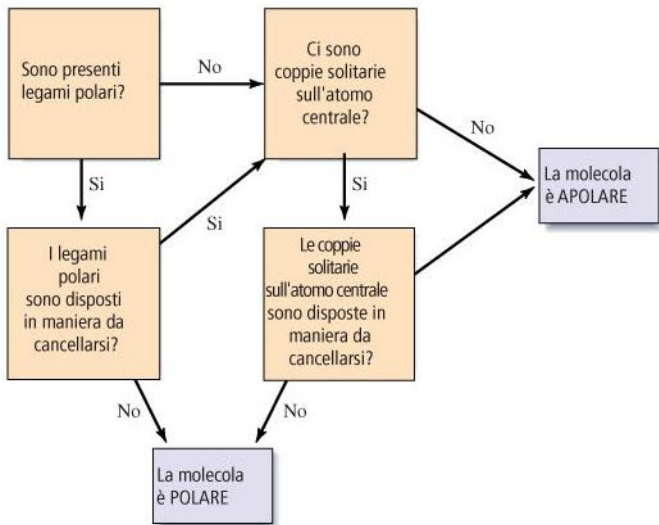


Figura 8-1 Una guida per stabilire se una molecola è polare o apolare. Studia l'illustrazione riportata nel testo in forma più dettagliata.

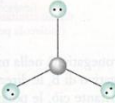
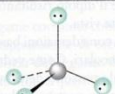
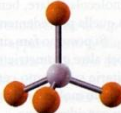
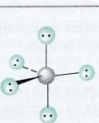
Teoria del legame di valenza (VB)

La teoria del legame di valenza descrive come si forma il legame.

Affinché si possa formare un legame chimico tra atomi è necessario che il sistema formato (molecola) abbia una energia minore dello stato di atomi separati.

Quindi dagli orbitali atomici si formano gli orbitali ibridi mediante un processo detto ibridazione. Questi orbitali ibridi si sovrappongono con gli orbitali di altri atomi per condividere gli elettroni e formare i legami.

TABELLA 8-1 Numero di regioni ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale

Numero regioni ad alta densità elettronica	Geometria elettronica*		
	descrizione; angoli†	disegno a linea‡	Modello Ball-and-Stick
2	lineare; 180°		
3	planare trigonale; 120°		
4	tetraedrica; 109,5°		
5	bipiramidale trigonale; 90°, 120°, 180°		
6	ottaedrica; 90°, 180°		

*Le geometrie elettroniche sono qui illustrate usando unicamente coppie elettroniche singole quali regioni ad elevata densità elettronica. Ogni sfera di colore arancione corrisponde ad una regione ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale (sfera grigia) e può rappresentare sia un atomo legato all'atomo centrale che una coppia solitaria sull'atomo centrale.

† Angoli definiti da linee immaginarie passanti attraverso i nuclei ed i centri delle regioni ad elevata densità elettronica.

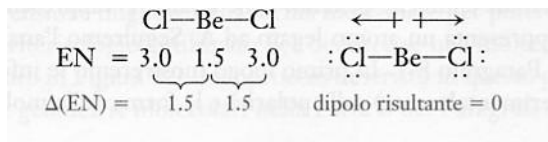
‡ Convenzionalmente, una linea nel piano del disegno è rappresentata da una linea continua —, una linea al di sotto di questo piano viene rappresentata con una linea tratteggiata ----, ed una linea al di sopra del piano viene rappresentata con un cuneo — avente l'estremità larga rivolta verso l'osservatore.

Geometria elettronica e ibridazione

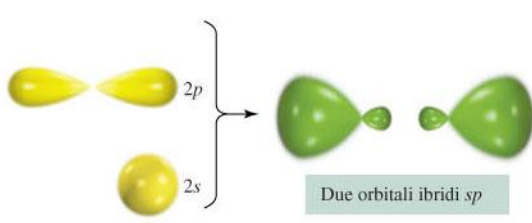
TABELLA 8-2 Relazione fra geometria elettronica e ibridazione

Regioni ad elevata densità elettronica	Geometria elettronica	Orbitali atomici dello strato di valenza dell'atomo centrale utilizzati per l'ibridazione	Ibridazione
2	lineare	un s , un p	sp
3	planare trigonale	un s , due p	sp^2
4	tetraedrica	un s , tre p	sp^3
5	bipiramidale trigonale	un s , tre p , un d	sp^3d
6	ottaedrica	un s , tre p , due d	sp^3d^2

Orbitali ibridi sp



Un modello di BeCl_2 , una molecola AB_2 lineare.



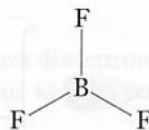
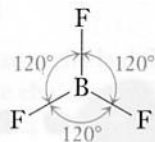
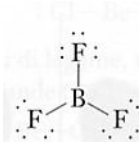
Come abbiamo fatto per gli orbitali atomici puri, spesso disegniamo gli orbitali ibridi meno ampi di quanto realmente sono. Questi disegni servono a ricordare le orientazioni e le forme generali degli orbitali.



Orbitali ibridi sp^2

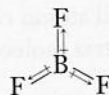


Un modello di BF_3 , una molecola AB_3 planare trigonale.

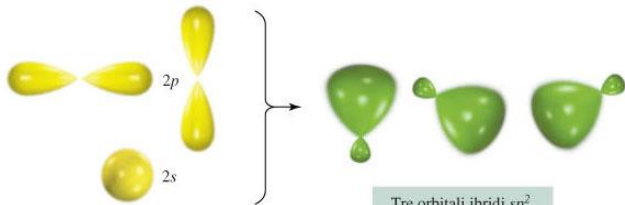


$$\text{EN} = \frac{\text{B}-\text{F}}{2.0 \quad 4.0}$$

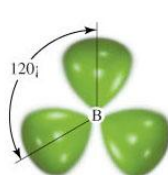
$$\Delta(\text{EN}) = \frac{\quad}{2.0}$$



dipolo molecolare risultante = 0

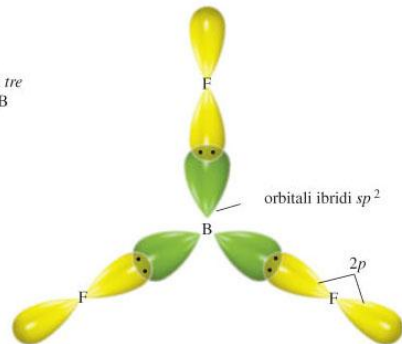


Tre orbitali ibridi sp^2

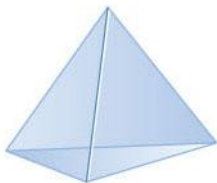


Rappresentazione semplificata di tre orbitali ibridi sp^2 su un atomo B

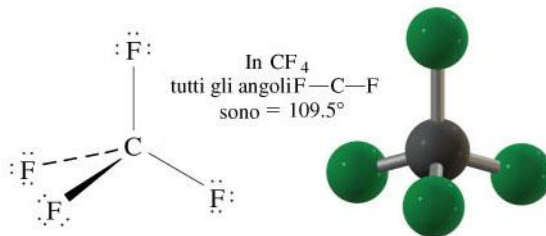
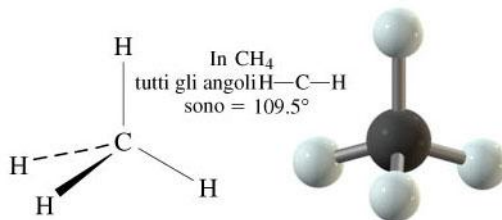
Le coppie solitarie degli atomi di F non sono riportate.



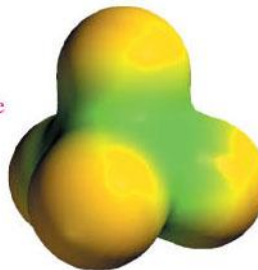
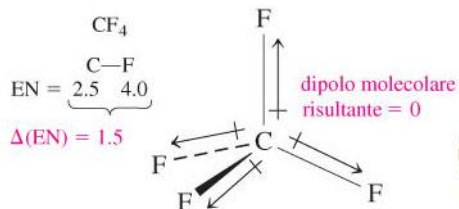
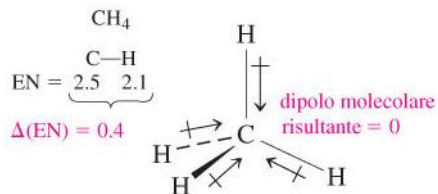
Orbitali ibridi sp^3

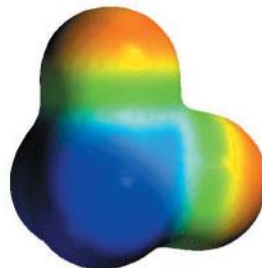
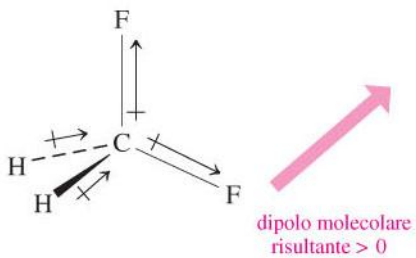
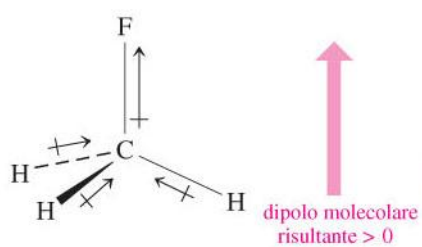


Il nome di molte figure solide deriva dal numero delle loro facce piane. Un tetraedro *regolare* è una figura tridimensionale con quattro facce triangolari equilateri della stessa dimensione (il prefisso *tetra-* significa "quattro").

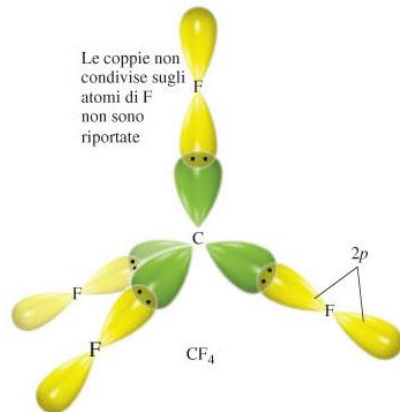
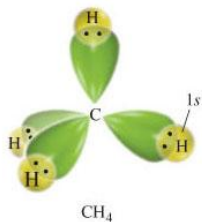
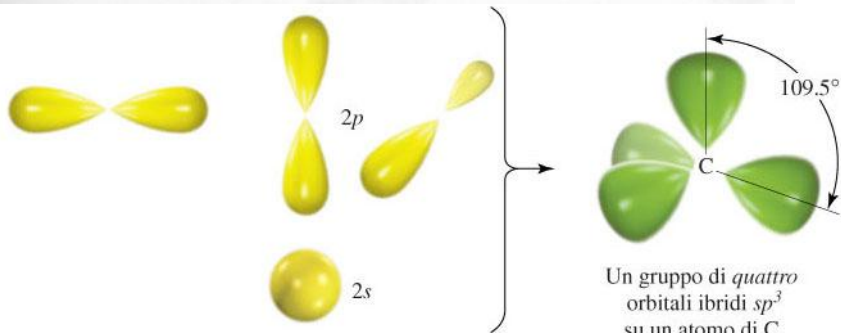
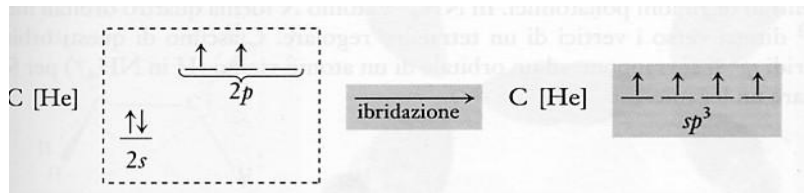


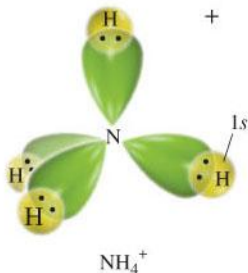
Dipolo molecolare





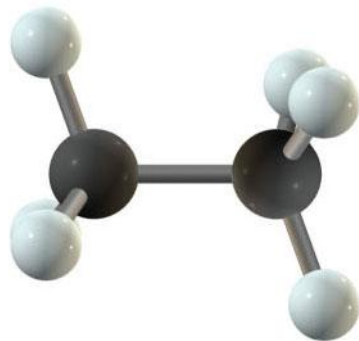
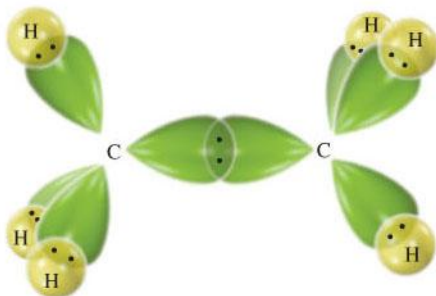
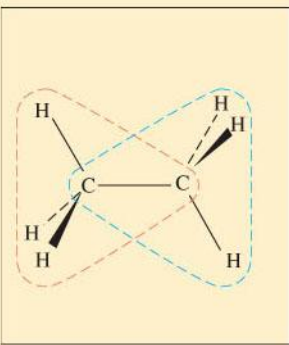
Ibridazione CH_4 , CF_4

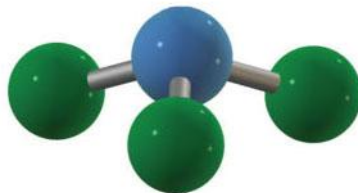
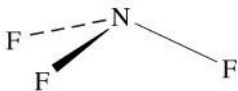
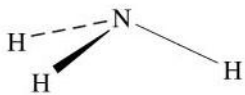
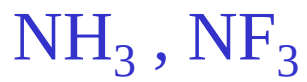




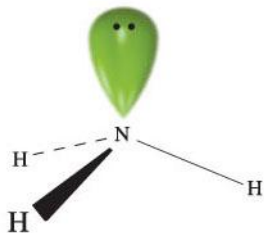
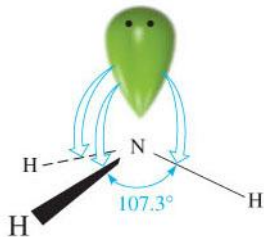
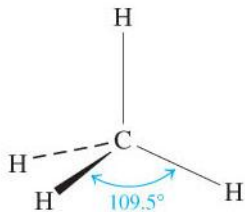
Ibridazione NH_4^+ , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Vediamo che si ha ibridazione sp^3 sull'atomo centrale ogni qualvolta ci sono quattro regioni ad elevata densità elettronica attorno a questo atomo. Molecole e ioni AB_4 senza coppie non condivise sull'atomo centrale hanno geometria elettronica tetraedrica, geometria molecolare tetraedrica, e ibridazione sp^3 sull'atomo centrale.





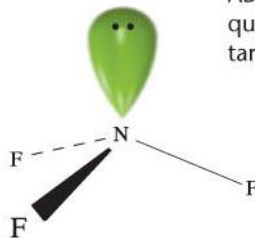
Coppie solitarie



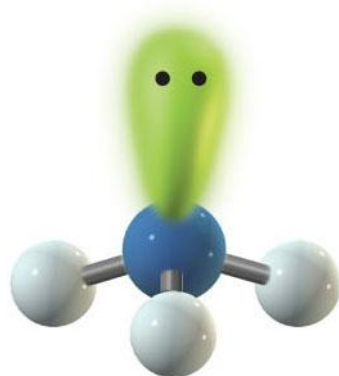
In NH_3 gli angoli H-N-H sono 107.3°

Geometria
elettronica tetraedrica

Geometria molecolare
piramidale trigonale

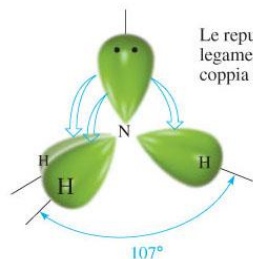
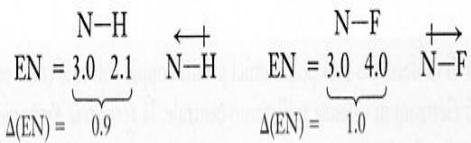
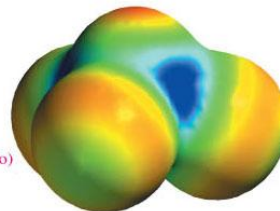
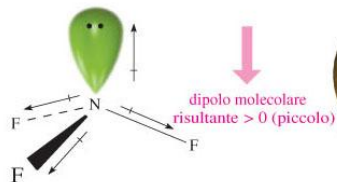
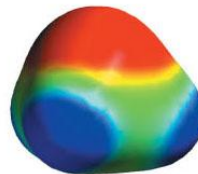
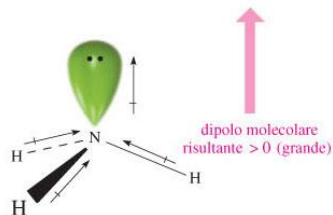


In NF_3 gli angoli F-N-F sono 102.1°

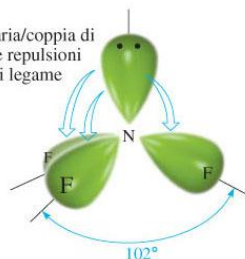


Un modello di NH_3 , una molecola AB_3U piramidale trigonale, nel quale è rappresentata la coppia solitaria.

In NH_3 i dipoli di legame rafforzano l'effetto della coppia solitaria, e quindi NH_3 è molto polare ($m = 1.47 \text{ D}$). In NF_3 i dipoli di legame *contrastano* l'effetto della coppia solitaria, per cui NF_3 è solo debolmente polare ($m = 0.23 \text{ D}$).

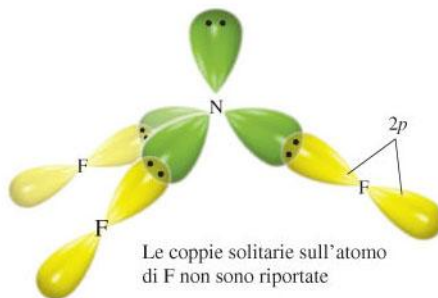
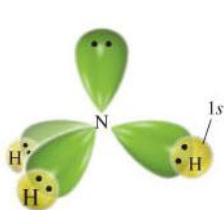
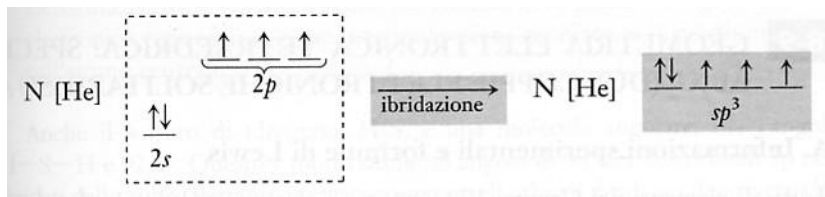


Le repulsioni coppia solitaria/coppia di legame sono più forti delle repulsioni coppia di legame/coppia di legame

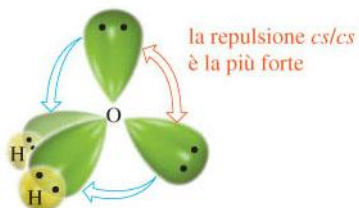


Le repulsioni coppia di legame/coppia di legame sono più deboli in NF_3 che in NH_3 a causa del più lungo legame N-F

Ci potremmo attendere che gli atomi di F, essendo più grandi ($r = 0.72 \text{ \AA}$), si respingano fra loro più degli atomi di idrogeno ($r = 0.37 \text{ \AA}$), conducendo ad angoli di legame più ampi in NF_3 che in NH_3 . Ma non è così, poiché il legame N-F è più lungo di quello N-H . La densità elettronica del legame N-F è più distante dall'atomo di N di quanto lo sia la densità elettronica del legame N-H .



Ibridazione H₂O



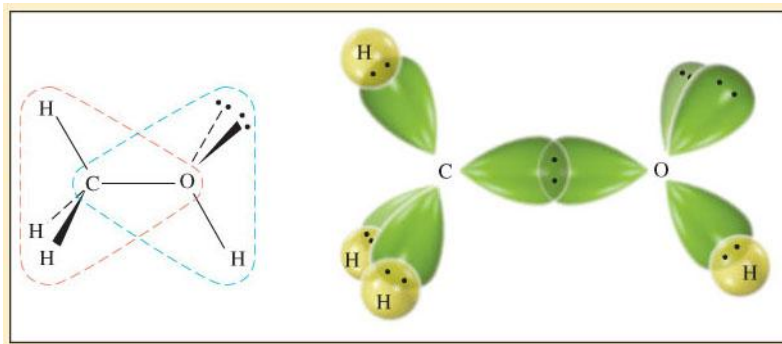
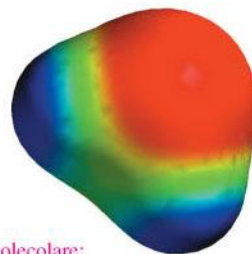
Ci sono *due*
coppie solitarie che respingono
le coppie di legame

$$\text{EN} = \begin{matrix} \text{O} - \text{H} \\ \underbrace{3.5 \quad 2.1} \end{matrix}$$

$$\Delta(\text{EN}) = 1.4$$



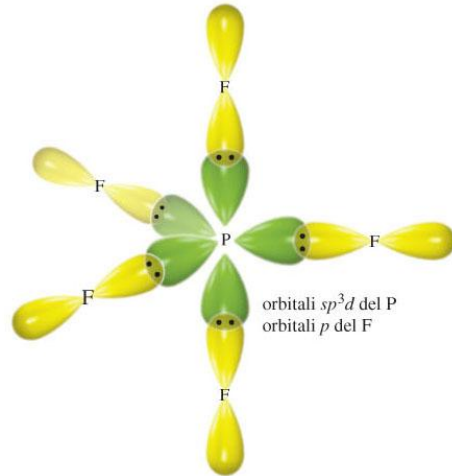
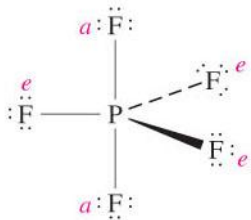
Dipolo molecolare;
include l'effetto dovuto alle
due coppie elettroniche solitarie



Orbitali sp^3d

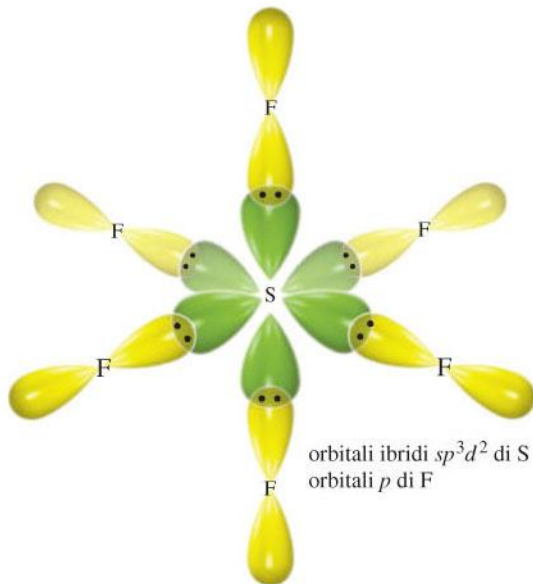
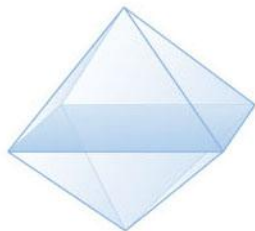
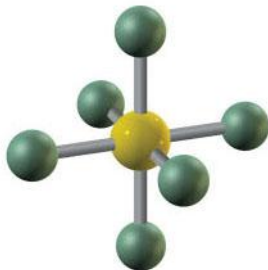
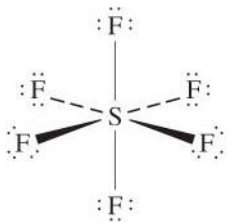
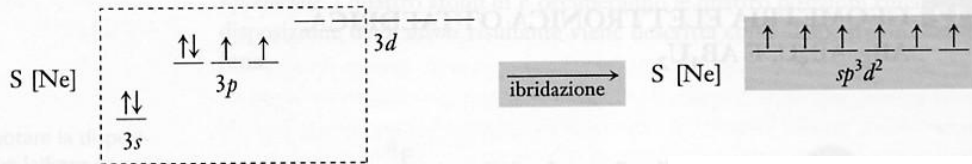


Una bipiramide trigonale.



Sia ha ibridazione sp^3d sull'atomo centrale ogni qualvolta ci sono cinque regioni ad alta densità elettronica attorno a questo atomo. Le molecole e gli ioni AB_5 senza coppie solitarie sull'atomo centrale hanno geometria elettronica bipiramidale trigonale, geometria molecolare bipiramidale trigonale, e ibridazione sp^3d sull'atomo centrale.

Orbitali sp^3d^2



In un ottaedro regolare, ciascuna delle otto facce è un triangolo equilatero.

Geometria elettronica ottaedrica

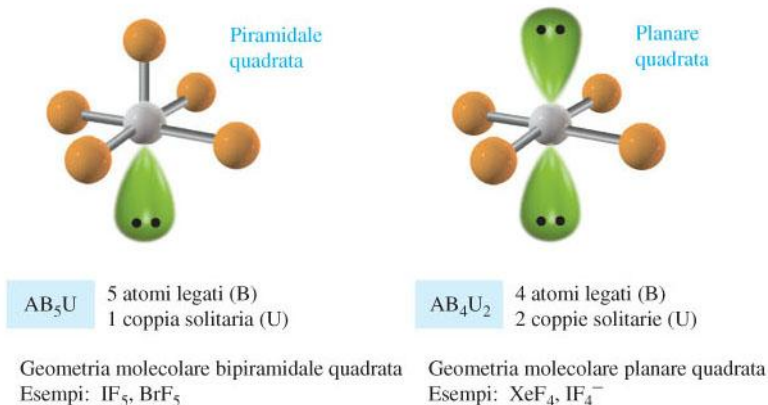


Figura 8-3 Disposizione degli atomi legati e delle coppie solitarie (sei regioni ad elevata densità elettronica—geometria elettronica ottaedrica).

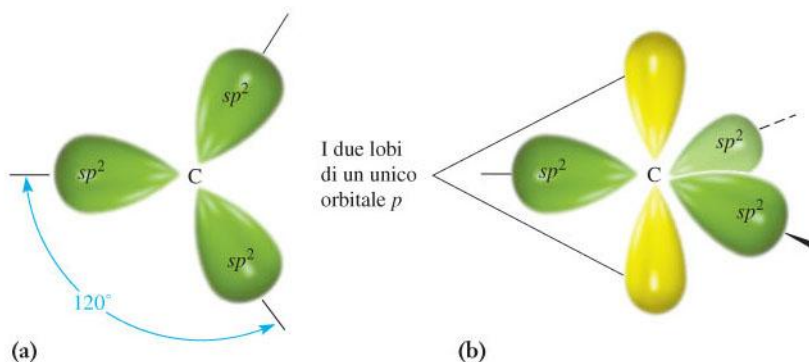


Figura 8-4 (a) Vista dall'alto dei tre orbitali ibridi sp^2 (verdi). Il restante orbitale p non ibridato (non mostrato in questa vista) è perpendicolare al piano del disegno. (b) Vista laterale di un atomo di carbonio in un intorno planare trigonale (ibridazione sp^2), nella quale è mostrato il restante orbitale p (giallo). Questo orbitale p è perpendicolare al piano dei tre orbitali ibridi sp^2 .

Doppio legame del Carbonio

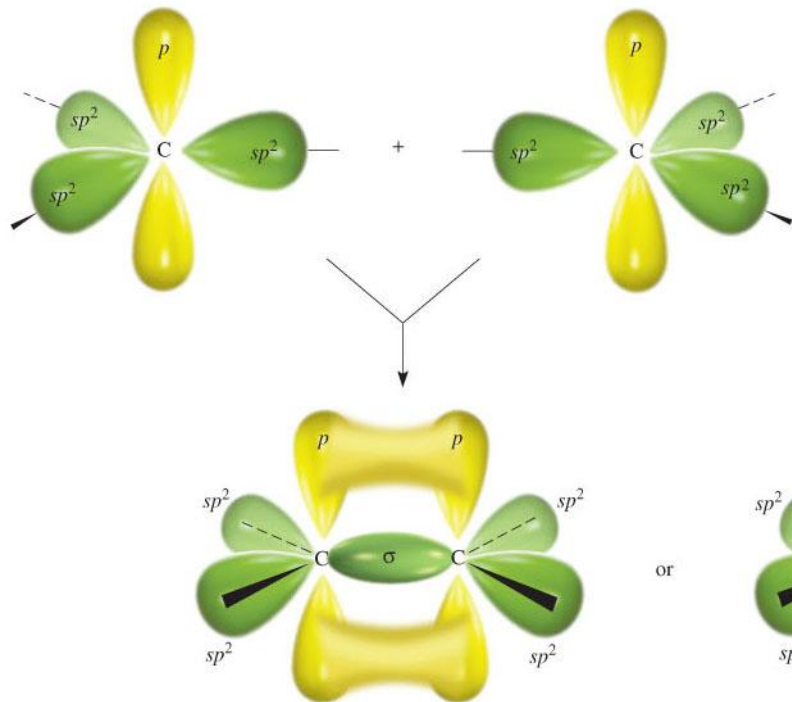
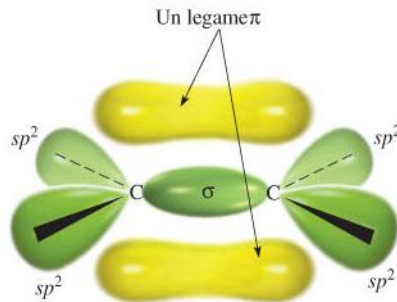


Figura 8-5 Rappresentazione schematica della formazione di un legame doppio carbonio-carbonio. Due atomi di carbonio ibridati sp^2 formano un legame sigma (σ) mediante sovrapposizione di due orbitali sp^2 (verdi) ed un legame pi greco (π) mediante sovrapposizione di orbitali p (gialli) adeguatamente allineati. Tutti gli orbitali sono più voluminosi di come vengono mostrati qui.

or



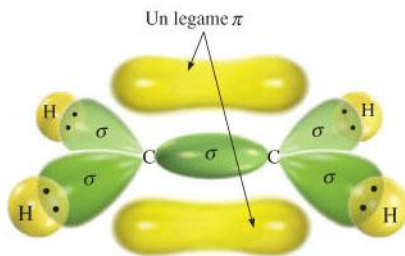
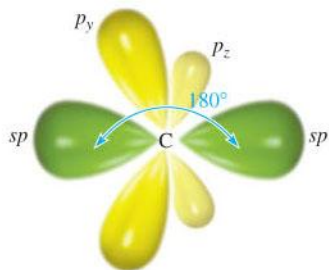
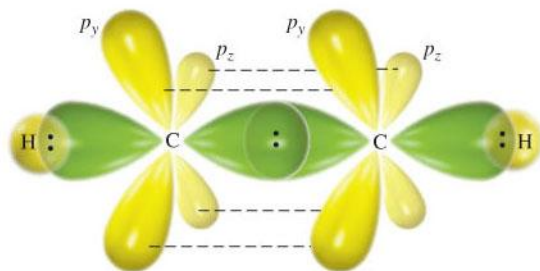


Figura 8-6 Quattro legami σ C—H, un legame σ C—C (verdi), un legame π C—C (giallo) nella molecola planare C_2H_4 .

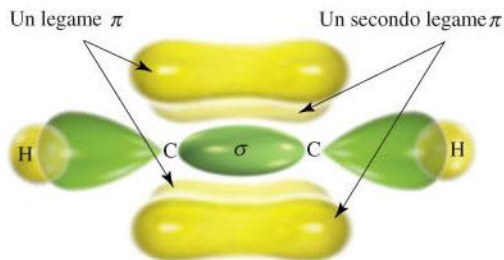


Triple legame del Carbonio

Figura 8-7 Rappresentazione dei due orbitali ibridi sp (verdi) di un atomo. Questi giacciono su una linea retta, mentre i due orbitali p non ibridi-



(a)



(b)

Figura 8-8 La molecola di acetilene, C_2H_2 . (a) Diagramma di sovrapposizione di due atomi di carbonio ibridati sp e di due orbitali s di due atomi di idrogeno. Gli orbitali ibridi sp di ciascun atomo di C sono disegnati di colore verde, mentre gli orbitali p non ibridati sono disegnati in giallo. Le linee tratteggiate, ciascuna delle quali collega due lobi, indicano la sovrapposizione fianco a fianco dei quattro orbitali p non ibridati che porta alla formazione di due legami π . Ci sono due legami σ C—H, un legame σ C—C (verde), e due legami π C—C. Per questo il legame carbonio-carbonio è un legame triplo. (b) La disposizione degli orbitali di legame π (gialli) è tale che uno si trova sopra e sotto la linea dei legami σ (verdi) e l'altro si trova davanti e dietro a questa linea.

TABELLA 8-3 Geometria molecolare di specie con coppie solitarie (U) sull'atomo centrale

Formula generale	Regioni ad elevata densità elettronica	Geometria elettronica	Ibridazione sull'atomo centrale	Coppie solitarie	Geometria molecolare	Esempi
AB_2U	3	planare trigonale	sp^2	1	Angolare	O_3 , NO_2^- , SO_2
AB_3U	4	tetraedrica	sp^3	1	Piramidale trigonale	NH_3 , SO_3^{2-}
AB_2U_2	4	tetraedrica	sp^3	2	Angolare	H_2O , NH_2^-
AB_4U	5	bipiramidale trigonale	sp^3d	1	Altaleana	SF_4

Geometria molecolare di specie con coppie solitarie

TABELLA 8-3 (continuazione)

Formula generale	Regioni ad elevata densità elettronica	Geometria elettronica	Ibridazione sull'atomo centrale	Coppie solitarie	Geometria molecolare	Esempi
AB_3U_2	5	bipiramidale trigonale	sp^3d	2	A forma di T 	ICl_3 , ClF_3
AB_2U_3	5	bipiramidale trigonale	sp^3d	3	Lineare 	XeF_2 , I_3^-
AB_4U	6	ottaedrica	sp^3d^2	1	Piramidale quadrata 	IF_5 , BrF_5
AB_4U_2	6	ottaedrica	sp^3d^2	2	Pianare quadrata 	XeF_4 , IF_4^-

TABELLA 8-4 *Summary di geometrie elettroniche e molecolari di molecole e ioni poliatomici*

Regioni ad elevata densità elettronica ^a	Geometria elettronica	Ibridazione sull'atomo centrale (Angoli)	Orientazione degli orbitali ibridati	Esempi	Geometria molecolare
2	 lineare	sp (180°)		BeCl ₂ HgBr ₂ CdI ₂ CO ₂ ^b C ₂ H ₂ ^c	lineare lineare lineare lineare lineare
3	 planare trigonale	sp^2 (120°)		BF ₃ BCl ₃ NO ₂ ^{-d} SO ₂ ^{e,f} NO ₂ ^{-d,f} C ₂ H ₃ ^f	planare trigonale planare trigonale planare trigonale angolare (AB ₂ U) angolare (AB ₂ U) planare (planare trig. per entrambi i C)
4	 tetraedrica	sp^3 (109.5°)		CH ₄ CCl ₄ NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ CHCl ₃ NH ₃ ^g SO ₃ ²⁻ ^d H ₃ O ⁺ ^d H ₂ O ^d	tetraedrica tetraedrica tetraedrica tetraedrica tet. distorta piramidale (AB ₃ U) piramidale (AB ₃ U) piramidale (AB ₃ U) angolare (AB ₂ U ₂)
5	 bipiramidale trigonale	sp^3d (90°, 120°, 180°)		PF ₅ SbCl ₅ SF ₆ ^d ClF ₃ ^d XeF ₂ ^d I ₃ ^{-d}	bipiramidale trigonale bipiramidale trigonale altalena (AB ₅ U) a forma di T (AB ₃ U ₂) lineare (AB ₂ U ₃) lineare (AB ₂ U ₃)
6	 ottaedrica	sp^3d^2 (90°, 180°)		SF ₆ SeF ₆ PF ₆ ⁻ BrF ₃ ^d XeF ₄ ^d	ottaedrica ottaedrica ottaedrica piramidale quadrata (AB ₅ U) planare quadrata (AB ₄ U ₂)

^a Numero di siti ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale. Una regione ad elevata densità elettronica può essere un legame singolo, un legame doppio, un legame triplo o una coppia solitaria. Questi determinano la geometria elettronica, e conseguentemente l'ibridazione dell'atomo centrale.

^b Contiene due legami doppi.

^c Contiene un legame triplo.

^d L'atomo centrale ha una o più coppie di elettroni di legame non condivise.

^e I legami danno risonanza.

^f Contiene un legame doppio.

Geometrie elettroniche e molecolari