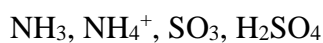


Esercitazione 5 del 16/10/2020

1) Scrivere la struttura secondo Lewis delle seguenti molecole



R: Per determinare la struttura secondo Lewis bisogna per prima cosa calcolare il numero di elettroni di legame, che corrispondono per ciascun atomo al numero di elettroni del guscio più esterno

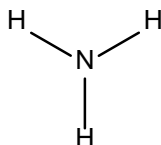


N ha 5 elettroni nel guscio più esterno, mentre H ha un elettrone nel guscio esterno

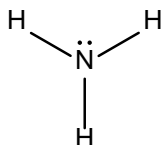
ntotale elettroni: $5 + 3 \times 1 = 8 e^-$

Dividendo per due si identificano le coppie elettroniche, che potranno partecipare al legame tra gli atomi (coppie di legame) o no (coppia di non legame). NH_3 avrà quindi 4 coppie elettroniche

Posizioniamo al centro l'atomo centrale (in questo caso N) ed intorno gli atomi periferici, connettendoli all'atomo centrale tramite coppie di legame

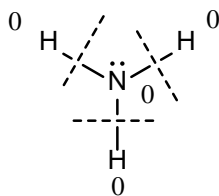


Vediamo che avanza una coppia elettronica, che posizioneremo sull'atomo centrale come coppia di non legame (N.B. Posizioniamo la coppia di non legame direttamente sull'atomo centrale perchè gli idrogeni hanno già raggiunto l'"ottetto")

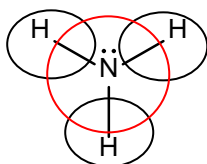


Per verificare se la struttura è corretta, calcoliamo le cariche formali, "dividendo" formalmente per due i legami chimici ed attribuendo a ciascun atomo un elettrone per ogni legame chimico che forma (N.B. Il doppietto di non legame varrà 2 elettroni). La carica formale risulterà dalla differenza tra gli elettroni attribuiti in questo modo e gli elettroni di valenza "teorici" dell'atomo.

La somma totale delle cariche formali deve essere pari alla carica del composto. Un composto è tanto più stabile quanto più è bassa la separazione tra le cariche (cariche formali residue uguali a zero è la situazione ideale)



Notiamo che in questo caso le cariche formali sono tutte pari a zero, quindi lo step successivo consiste nel verificare che gli atomi rispettino la regola dell'ottetto. Per far ciò attribuiamo formalmente tutti gli elettroni (di legame e non, se presenti) a ciascun atomo. Il risultato deve fare 8.



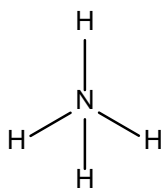
Noteremo che la regola dell'ottetto è rispettata per ciascun atomo (8 per N e 2 per H, in quanto l'idrogeno completa il suo guscio esterno con 2 elettroni). La struttura è corretta.



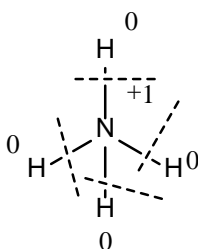
Seguiamo lo stesso approccio usato per NH_3 .

$N_{\text{totale elettroni}} = 5 + 4 \times 1 - 1$ (la molecola ha una carica positiva) = 8 e^-

Scriviamo al centro l'atomo centrale e disponiamo intorno gli atomi periferici, connettendoli tramite doppietti elettronici (che saranno di legame).

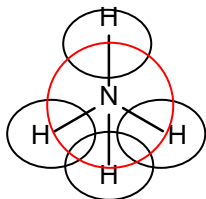


Calcoliamo le cariche formali, “dividendo” per due i legami ed attribuendo a ciascun atomo un elettrone per ogni legame chimico che forma.



Sull'azoto risulta una carica formale di +1, che corrisponde alla carica totale del composto.

Controlliamo se ciascun atomo rispetta la regola dell'ottetto.



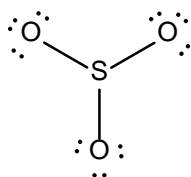
Tutti gli atomi rispettano la regola dell'ottetto, quindi la struttura è corretta.

SO₃

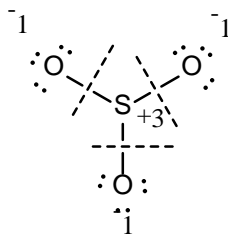
Calcoliamo il numero di elettroni e di coppie elettroniche presenti nella molecola di SO₃

N_{totale} elettroni: $6 + 3 \times 6 = 24$ elettroni \rightarrow 12 coppie elettroniche

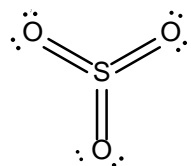
Disponiamo al centro lo zolfo ed intorno gli ossigeni come atomi periferici in modo da fare loro raggiungere l'ottetto. Se avanzano coppie di non legame, le disporremo prima intorno agli atomi periferici ed infine sull'atomo centrale.



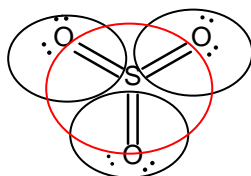
Calcoliamo le cariche formali su ciascun atomo.



La carica formale di ciascun atomo di ossigeno è -1, mentre sullo zolfo permane una carica formale di +3. Come detto in precedenza, la struttura è tanto più stabile quanto più bassa è la separazione della carica formale tra gli atomi. Per compensare questa separazione, le coppie di non legame sugli atomi di ossigeno possono essere “promosse” a coppie di legame, generando doppi legami.



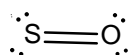
Controlliamo se ciascun atomo rispetta la regola dell'ottetto.



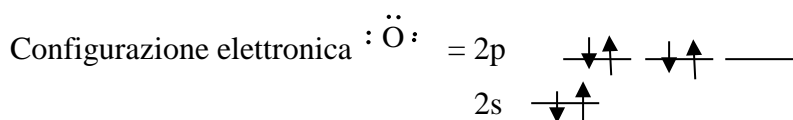
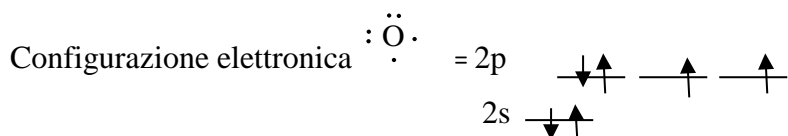
Ciascun ossigeno rispetta la regola dell'ottetto, mentre lo zolfo ha intorno a sé 12 elettroni. Essendo lo zolfo appartenente al terzo periodo può, in linea teorica, violare la regola dell'ottetto in quanto ha orbitali d vuoti ad energia sufficientemente bassa per essere impiegati. Considerando l'espansione dell'ottetto, quindi, la struttura è corretta.

Una seconda interpretazione, in pieno rispetto della regola dell'ottetto, prevede di considerare la formazione di legami dativi tra lo zolfo e l'ossigeno.

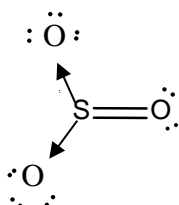
Consideriamo la molecola SO. Questa presenta 12 elettroni di valenza, corrispondenti a 6 coppie elettroniche. Possiamo scrivere, quindi, la sua struttura di Lewis come segue.



Lo zolfo presenta quindi due coppie di non legame. Consideriamo di voler “aggiungere” un atomo di ossigeno alla molecola. Considerando che il legame dativo prevede che il donatore doni una coppia di elettroni, l'ossigeno dovrà disporre di un orbitale vuoto per accettarla. Gli elettroni p spaiati, quindi, si accoppieranno al fine di “liberare” il terzo orbitale p



Ora l'ossigeno ha un orbitale p vuoto pronto ad ospitare un doppietto di non legame dello zolfo, ricevendo un legame dativo. Replicando lo stesso ragionamento per il secondo atomo di ossigeno, otteniamo la molecola di SO₃, scritta in modo tale da rispettare la regola dell'ottetto.

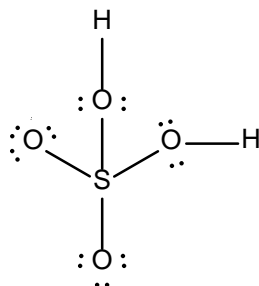


H₂SO₄

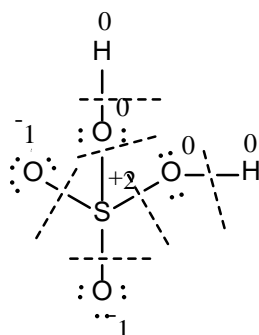
Calcoliamo il numero di elettroni totali

N elettroni totali: $2 \times 1 + 6 + 4 \times 6 = 32$ elettroni \rightarrow 16 coppie elettroniche

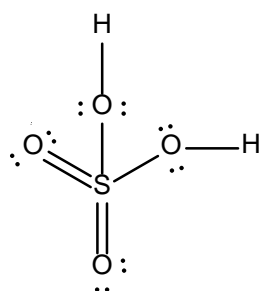
Disponiamo al centro l'atomo centrale, lo zolfo, ed intorno gli atomi periferici. Negli ossiacidi, gli idrogeni sono legati agli atomi di ossigeno. Connettiamo tutti gli atomi con coppie di legame e disponiamo le rimanenti prima attorno agli atomi periferici per far loro raggiungere l'ottetto e, se avanzano, attorno all'atomo centrale.



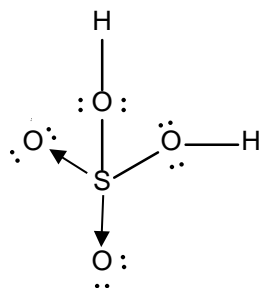
Calcoliamo le cariche formali di ciascun atomo.



Due ossigeni hanno una carica formale di -1, mentre lo zolfo ha una carica formale di +2. Per rimuovere questa separazione di carica formale, “promuoviamo” due coppie di non legame degli ossigeni a coppie di legame zolfo-ossigeno, generando dei doppi legami.



Si nota che lo zolfo non rispetta la regola dell'ottetto. Se consideriamo valida l'espansione dell'ottetto (dato che lo zolfo appartiene al terzo periodo), allora la struttura è corretta. Se volessimo rigorosamente rispettare la regola dell'ottetto, dovremmo scrivere i due doppi legami come legami dativi.

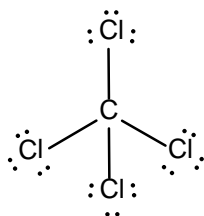


2) Determinare le possibili strutture dei seguenti composti, indicando qual è la geometria, la struttura più stabile, l'ibridazione dell'atomo centrale e se la molecola è polare. Indicare inoltre quanti legami sigma e pi greco forma l'atomo centrale.

CCl_4 , SO_2 , PF_6^- , H_2O , NO_2^- , CO , PO_3^{3-} , BF_3 , I_3^- , SF_4 , SF_6 , NO_3^- , PO_4^{3-} , PBr_3 , ICl_4^-

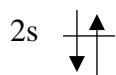
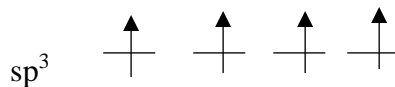
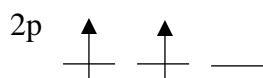
R: La struttura viene determinata utilizzando le regole descritte nell'esercizio 1

CCl_4



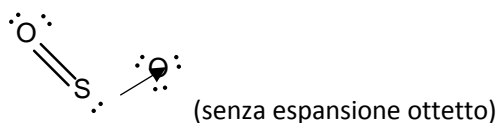
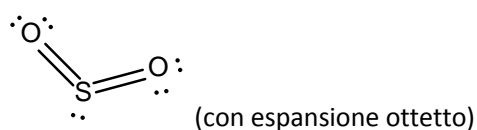
Ciascun atomo ha carica formale 0 e rispetta la regola dell'ottetto, quindi la struttura è scritta correttamente.

Il C forma 4 legami semplici (σ) con i 4 Cl e non presenta nessuna coppia di non legame. L'assetto elettronico e la geometria molecolare corrispondono e sono tetraedrici. Secondo la teoria del legame di valenza (VB) per formare i 4 legami semplici il carbonio deve possedere 4 elettroni spaiati in altrettanti orbitali. I suoi orbitali saranno quindi ibridizzati sp^3 .

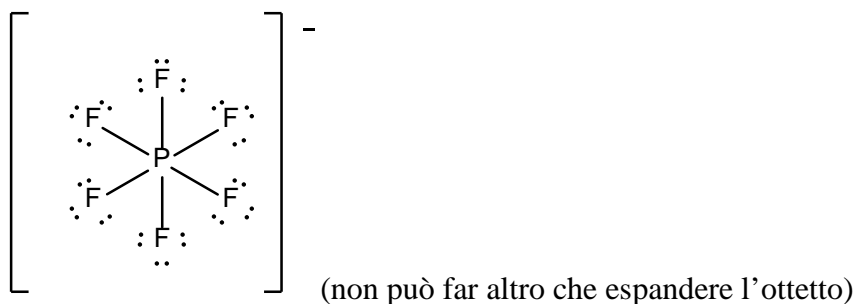


La molecola è un tetraedro perfetto, quindi tutti i momento di dipolo si annullano tra di loro \rightarrow NON POLARE.

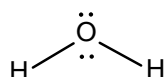
SO_2



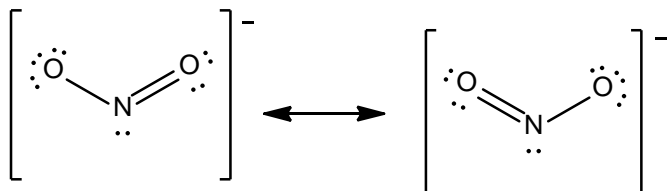
Ibridazione S = sp^2 ; Assetto elettronico = Trigonale; Geometria = angolare; POLARE



Ibridazione P= sp³d², Assetto elettronico=geometria=ottaedrica; NON POLARE



Ibridazione O: sp³; Assetto elettronico: tetraedrico, Geometria: angolare, POLARE



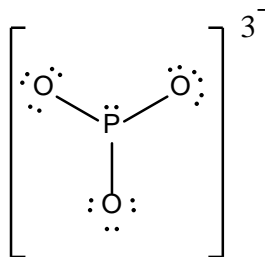
La molecola esiste come due formule limite di risonanza, identiche tra di loro. La realtà è rappresentata dalla media esatta tra le due formule limite.

Ibridazione N= sp²; Assetto elettronico: Trigonale; Geometria molecolare: angolare, POLARE

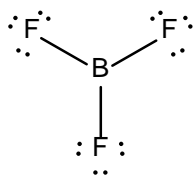


:C≡O: (L'ottetto vince sulla separazione di cariche formali, anche se sembra strano che la formale carica negativa sia rimasta sull'atomo di carbonio)

Ibridazione C: sp; Assetto elettronico: lineare; Geometria: Lineare; POLARE

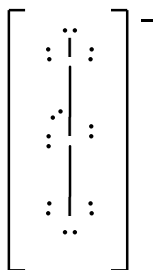


Ibridazione P: sp³; Assetto elettronico= tetraedrico; Geometria= piramide trigonale; POLARE

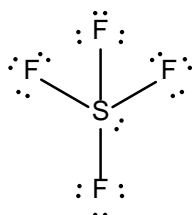


N.B. Il boro rappresenta un caso particolare. La struttura è stabile anche se lui non raggiunge l'ottetto.

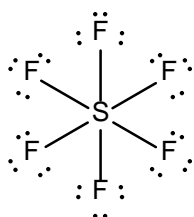
Ibridazione B: sp^2 ; Assetto elettronico=geometria=trigonale(planare); NON POLARE



Ibridazione I(Centrale): sp^3d ; Assetto elettronico: bipiramide trigonale; Geometria: Lineare; NON POLARE



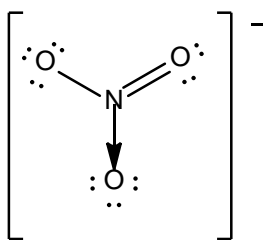
Ibridazione S: sp^3d ; Assetto elettronico: Bipiramide trigonale; Geometria: tetraedro irregolare; POLARE



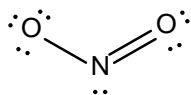
Ibridazione S: sp^3d^2 ; Assetto elettronico=geometria=ottaedrico; NON POLARE



Considerando la possibilità di formare un legame dativo.



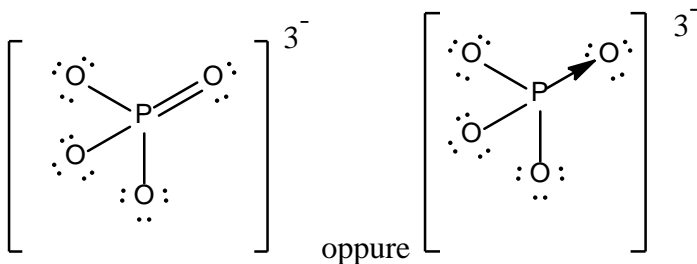
N.B. Possiamo fare un ragionamento analogo a SO_3 . Consideriamo la molecola NO_2^- .



L'azoto presenta un doppietto di non legame che può essere donato all'ossigeno, il quale, in seguito ad accoppiamento dei due elettroni spaiati in p avrà un orbitale p vuoto, generando un legame dativo.

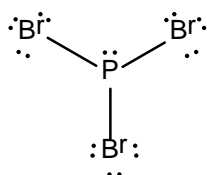
Ibridazione N: sp^2 , assetto elettronico = geometria = trigonale; NON POLARE.

PO_4^{3-}



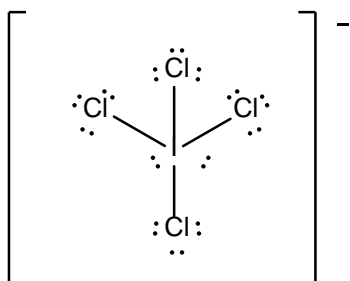
Ibridazione P: sp^3 , Assetto elettronico = geometria = tetraedrico; NON POLARE

PBr_3



Ibridazione P: sp^3 ; Assetto elettronico: tetraedrico; Geometria: piramide trigonale; POLARE

ICl_4^-

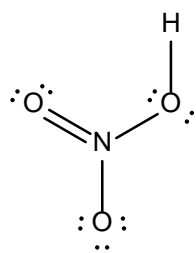


Ibridazione I: sp^3d^2 ; Assetto elettronico: ottaedrico; Geometria: planare quadrata; NON POLARE

(le due coppie di non legame sono assiali (sull'asse dell'ottaedro) e si annullano tra di loro).

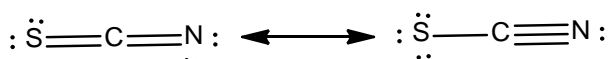
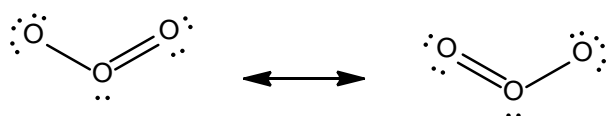
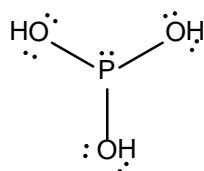
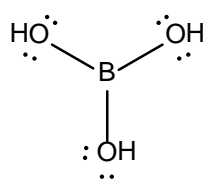
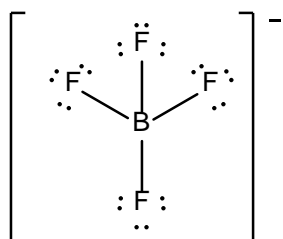
3) Determinare le possibili strutture dei seguenti composti

HNO_3 , BF_4^- , $\text{B}(\text{OH})_3$, H_3PO_3 , O_3 , SCN^- , NO , NCO^- .

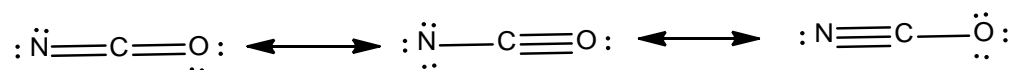


+ IBRIDI DI RISONANZA

Oppure con legame dativo! (V. NO₃⁻)



La molecola esiste come due ibridi di risonanza non equivalenti. Nel primo caso, la carica formale negativa è portata dall'azoto, mentre nel secondo caso è portata dallo zolfo. La formula limite di risonanza di maggior peso sarà quindi la prima, in quanto la carica negativa è meglio sopportata dalla maggior elettronegatività dell'azoto.



La molecola esiste come tre formule limite di risonanza, che differiscono come separazione di carica e quindi non sono energeticamente equivalenti. La più stabile sarà la 3 (una sola carica formale negativa su O), poi ci sarà la 1 (1 carica formale negativa su N) ed infine la 2 (2 cariche formali negative su N ed una formale carica positiva su O → grossa separazione di carica).