



POLITECNICO
MILANO 1863

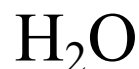
Corsa di Chimica Generale

Ing. Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Esercitazione 3 – A.A. 2024/2025

✦ *Geometria Molecolare*

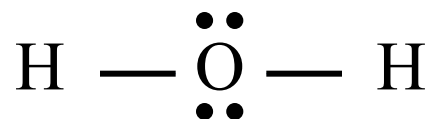
Formula bruta: indica il numero e la natura chimica degli atomi che costituiscono una molecola, non indica il modo in cui gli atomi sono legati tra loro



Formula di struttura: indica la natura degli atomi che compongono una molecola, descrivendone la disposizione spaziale e come essi sono legati tra loro.



Formula di struttura di Lewis: rappresentazione bidimensionale delle formule di struttura. Mostra esplicitamente tutti gli elettroni di valenza, sia le coppie leganti che quelle non leganti. Il simbolo dell'elemento rappresenta invece il nucleo atomico con i suoi elettroni di core.



✦ *Geometria Molecolare*

Come prevedere la geometria di una molecola?

STADIO 1: Scrivere lo scheletro molecolare

1. I composti poliatomici, sono costituiti da un **atomo centrale** che è quello a più **bassa elettronegatività**, attorno al quale sono legati atomi più elettronegativi.
2. Nelle strutture di Lewis gli atomi di **H** e di **F** sono sempre **terminali** (legati ad un solo atomo) perché esistono solo nel loro stato di ossidazione 1 ($H \pm 1$; $F -1$)
3. Gli atomi di ossigeno generalmente non si legano tra loro tranne che nelle seguenti eccezioni: O_2 , O_3 , H_2O_2
4. Nel caso di **ossiacidi** gli idrogeni sono legati all'ossigeno



✦ Geometria Molecolare

STADIO 2: Determinare il numero di legami da formare.

1. Considerare la configurazione elettronica esterna degli atomi presenti nella molecola

| 1A | | | | | | | 8A |
|--------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 H $1s^1$ | | | | | | | 2 He $1s^2$ |
| | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | |
| 3 Li $2s^1$ | 4 Be $2s^2$ | 5 B $2s^2 2p^1$ | 6 C $2s^2 2p^2$ | 7 N $2s^2 2p^3$ | 8 O $2s^2 2p^4$ | 9 F $2s^2 2p^5$ | 10 Ne $2s^2 2p^6$ |
| 11 Na $3s^1$ | 12 Mg $3s^2$ | 13 Al $3s^2 3p^1$ | 14 Si $3s^2 3p^2$ | 15 P $3s^2 3p^3$ | 16 S $3s^2 3p^4$ | 17 Cl $3s^2 3p^5$ | 18 Ar $3s^2 3p^6$ |

1. Determinare il **numero totale di elettroni disponibili** (somma degli elettroni di valenza di ciascun atomo)
2. Determinare il **numero totale di elettroni necessari** affinché ciascun atomo completi l'ottetto (NOTA: per la maggior parte degli atomi sono necessari 8 elettroni, fatta eccezione per l'idrogeno che ha bisogno solo di 2 elettroni e per gli atomi con l'ottetto espanso).

3. Numero di legami = $\frac{1}{2}(\text{elettroni necessari} - \text{elettroni disponibili})$

STADIO 3: disegnare la molecola. Rappresentare ogni legame con due punti (o un trattino) e

distribuire gli elettroni rimanenti tra i vari atomi fino al completamento dell'ottetto di ciascuno



✦ *Geometria Elettronica vs Geometria Molecolare*

La geometria elettronica è la geometria di tutte le coppie di elettroni di valenza attorno all'atomo centrale di una molecola (sia leganti che non leganti).

La geometria molecolare descrive la disposizione nello spazio degli atomi della molecola. Per predirla, si parte dalla teoria VSEPR e si tiene poi conto degli eventuali lone pairs presenti sull'atomo centrale.

N.B. la presenza di lone pairs riduce gli angoli di legame (bending) rispetto al valore teorico derivante dalla VSEPR. Questi infatti occupano un volume maggiore rispetto alle coppie di elettroni leganti.



✦ *Geometria Molecolare*

Per determinare la geometria molecolare, si usa la notazione $\mathbf{AX}_n\mathbf{E}_n$, dove \mathbf{A} è l'atomo centrale, \mathbf{X}_n il numero n di coppie di legame e \mathbf{E}_n il numero n di coppie solitarie. Un altro approccio si basa sul **numero sterico** dell'atomo centrale di una molecola, che è la somma tra il numero di atomi ad esso legati e il numero delle sue coppie di elettroni non leganti.

$$\mathbf{SN} = \left(\begin{array}{c} \text{numero di atomi} \\ \text{legati all'atomo centrale} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{numero di coppie solitarie} \\ \text{sull'atomo centrale} \end{array} \right)$$



È direttamente collegato alla geometria della molecola e all'ibridazione degli orbitali dell'atomo centrale

$\mathbf{SN}=2$ geometria lineare, ibridazione sp ;

$\mathbf{SN}=3$ geometria trigonale planare, ibridazione sp^2 ;

$\mathbf{SN}=4$ geometria tetraedrica, ibridazione sp^3 ;

$\mathbf{SN}=5$ geometria bipyramidale trigonale, ibridazione sp^3d ;

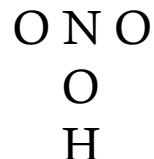
$\mathbf{SN}=6$ geometria ottaedrica, ibridazione sp^3d^2



HNO₃ - ossiacido

STADIO 1

Scrivere lo scheletro molecolare



STADIO 2

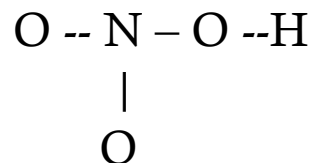
Determinare il numero di legami da formare

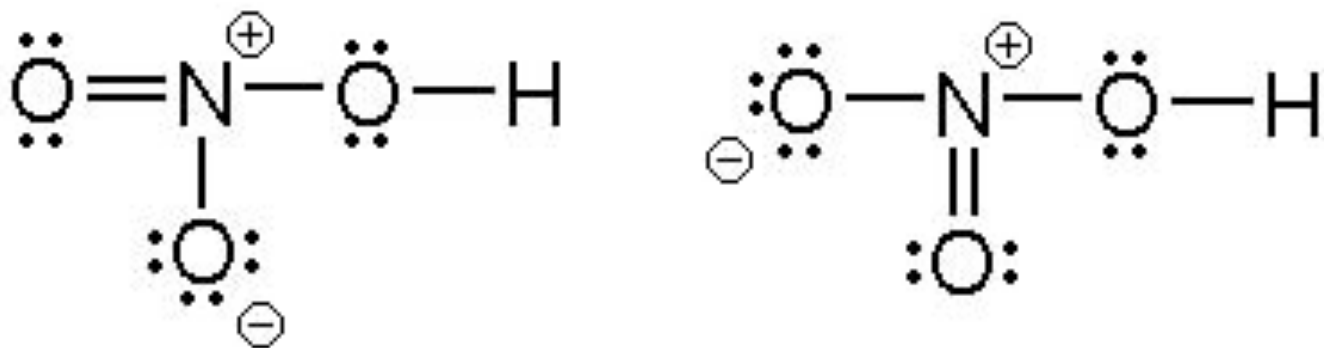
| Atomo | Elettroni di valenza | N° atomi | Elettroni disponibili | Elettroni necessari |
|---------------|----------------------|----------|-----------------------|---------------------|
| N | 5 | 1 | 5 | 8 |
| O | 6 | 3 | 18 | 24 |
| H | 1 | 1 | 1 | 2 |
| totale | | | 24 | 34 |

Numero di legami (non solo atomo centrale) = $\frac{1}{2}(\text{elettroni necessari} - \text{elettroni disponibili}) = 5$

STADIO 3

Disegnare la molecola



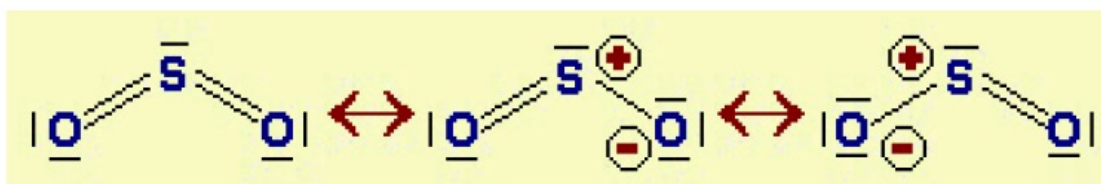


Più possibili strutture => RISONANZA!

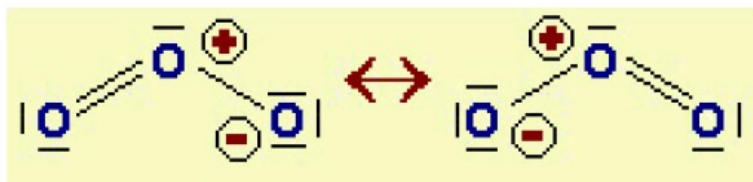


✓ Strutture di risonanza

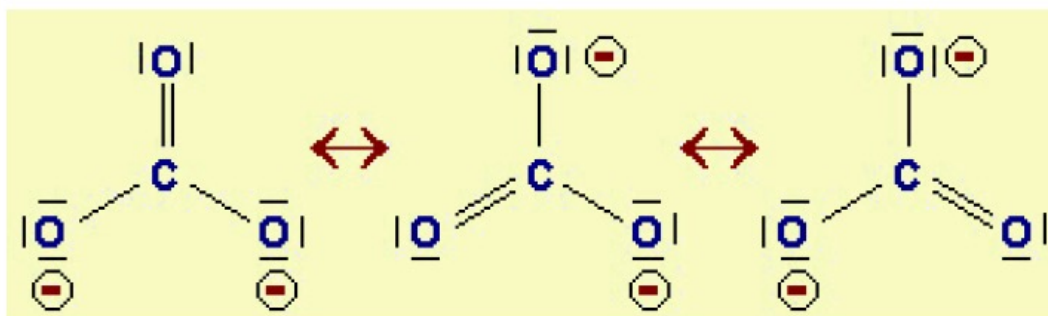
La **risonanza chimica** è il fenomeno per cui la struttura reale di una molecola è definita da più strutture limite. Un primo esempio ci è fornito dalla molecola SO_2 , dove la lunghezza dei legami è inferiore a quella di un legame singolo, ma superiore a quella del legame doppio. Questo perchè sono possibile tre diverse strutture e la molecola è un ibrido tra le tre.



ALTRI ESEMPI



Ozono (O_3): due legami O-O uguali. Struttura reale è data dall'ibrido di due strutture di risonanza.



Carbonato (CO_3^{2-}): anione con tre legami C-O uguali. Struttura reale è data dall'ibrido di tre strutture di risonanza.



HNO₃ - ossiacido

Geometria molecolare

- Numero sterico: n di atomi legati all'atomo centrale: 3
- $AX_nE_n \Rightarrow AX_3$

La geometria è trigonale planare!

IBRIDAZIONE atomo centrale : SP²

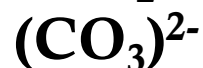
Polarità: molecola polare

Nomenclatura: Acido Nitrico



✦ *Geometria Molecolare*

Disegnare le strutture delle seguenti molecole, indicando il tipo di ibridazione degli orbitali dell'atomo centrale e la geometria assunta dalla molecola:



✦ *Geometria Molecolare*

Disegnare le strutture delle seguenti molecole, indicando il tipo di ibridazione degli orbitali dell'atomo centrale e la geometria assunta dalla molecola:

CHCl_3 : tetraedrica, sp^3 , polare
 $(\text{CO}_3)^{2-}$: trigonale planare, sp^2 , polare
 HNO_3 : trigonale planare, sp^2 , polare
 H_2CO_3 : trigonale planare, sp^2 , polare
 SF_4 : altalena, sp^3d , polare
 $(\text{SO}_4)^{2-}$: tetraedrica, sp^3 , polare
 HCN : lineare, sp , polare
 NO^+ : lineare, sp , polare



✓ Carica formale

La carica su atomo in una molecola o ione calcolata assumendo uguale condivisione degli elettroni di legame → strutture di Lewis

$$e^- \text{ di valenza} - [e^- \text{ di non legame} + \frac{1}{2} e^- \text{ di legame}]$$

Esempio:

[O-H]⁻ ione idrossido

Si assumono gli e⁻ di legame equamente divisi fra O e H:

$$\text{C.F. (O): } -1 = 6 - [6 + \frac{1}{2}(2)]$$

$$\text{C.F. (H): } 0 = 1 - [0 + \frac{1}{2}(2)]$$



La somma delle cariche qui è -1,
in una molecola neutra è zero!



H_2CO_3 - ossiacido

1) Disegnare la formula di struttura dell'acido carbonico.

L'acido carbonico ha formula chimica H_2CO_3 . Per disegnare la formula di struttura occorre:
(i) determinare le coppie di elettroni presenti all'interno della stessa andando a contare gli elettroni di valenza degli elementi che compongono la molecola.

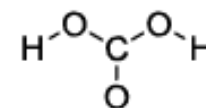
$$\begin{array}{rcl} \text{H} & 2 \cdot 1\text{e}^- & + \\ \text{C} & 4\text{e}^- & + \\ \text{O} & 3 \cdot 6\text{e}^- & = \\ \hline & 24 \text{e}^- & \end{array}$$

Dovendo sistemare 24e- significa che dobbiamo sistemare 12 coppie di elettroni.

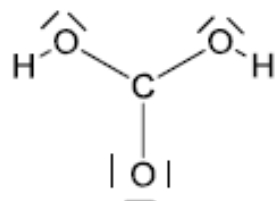
(ii) scegliere l'atomo centrale, che in questo caso è l'atomo di carbonio.

(iii) sistemare l'atomo centrale e collegare gli atomi periferici a questo con un legame singolo.

N.B. gli atomi di idrogeno negli ossiacidi si trovano *sempre* (a parte rarissime eccezioni) legati agli atomi di ossigeno.

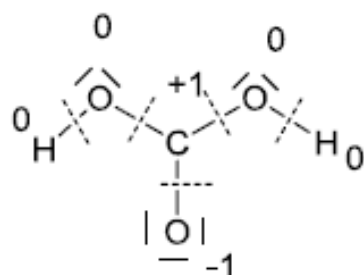


(iv) completare l'ottetto degli atomi periferici e, se avanzano doppietti di elettroni, sistamarli sull'atomo centrale.

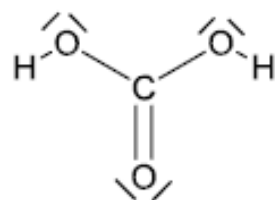


Controllo e osservo che ho sistemato le 12 coppie richieste.

(v) vedo se è possibile raffinare la struttura considerando due criteri: la minimizzazione delle cariche formali e il rispetto della regola dell'ottetto.



Osservo che in questa formula le cariche formali sono per tutti gli atomi pari a 0, eccetto che per il C, che ha +1, e uno degli atomi di ossigeno, che ha -1. (N.B. = Controllare che la somma delle cariche formali sia uguale alla carica della molecola o dello ione che ci viene chiesto di rappresentare). Mi accorgo anche che l'atomo centrale non rispetta la regola dell'ottetto, perché gli sono stati attribuiti tramite i legami soltanto 6e⁻. Per ovviare a questo problema devo porre un doppio legame sul C. Questo potrà realizzarsi solo con l'atomo di O che non porta atomi di idrogeno legati, in quanto l'ossigeno può dare al massimo due legami! Ottengo quindi:



Adesso gli atomi rispettano tutti la regola dell'ottetto (e l'idrogeno ha attribuiti i suoi due elettroni) e le cariche formali degli atomi sono tutte pari a zero. Sono quindi nella situazione ottimale.



SF₄

2) Disegnare la formula molecolare di SF₄

Procediamo esattamente come negli esempi precedenti:

(i) Troviamo il numero di elettroni di valenza.

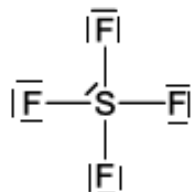
| | | |
|-------------------------|-----------------------|---|
| S | 6e ⁻ + | Dovendo sistemare 34e ⁻ significa che dobbiamo sistemare 17 coppie di elettroni. |
| F | 4 · 7e ⁻ = | |
| <hr/> 34 e ⁻ | | |

(ii) scegliere l'atomo centrale, che in questo caso è l'atomo di zolfo.

(iii) sistemare l'atomo centrale e collegare gli atomi periferici a questo con un legame singolo.



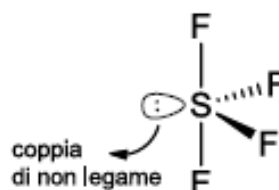
(iv) completare l'ottetto degli atomi periferici e, se avanzano doppietti di elettroni, sistamarli sull'atomo centrale.



Controllo e osservo che ho sistemato le 17 coppie richieste



(v) Adesso devo vedere se è possibile raffinare la struttura. Intanto mi accorgo che tutti gli atomi di fluoro rispettano la regola dell'ottetto, mentre lo zolfo eccede tale regola (ma, poiché appartiene al 3° gruppo gli è concesso). Controllo anche le cariche formali e verifico che tutti gli atomi hanno carica formale zero. Sono quindi nella situazione ottimale già così. Si tratta adesso di disegnare nello spazio la molecola in modo più corretto. Il numero sterico dell'atomo centrale è $NS_S = 4 + 1 = 5$. Questo significa che la geometria dell'intorno elettronico sarà bipiramidale trigonale, mentre la geometria molecolare sarà ad altalena.



Possiamo dire anche che l'ibridazione dell'atomo centrale è sp^3d e che la molecola è polare; infatti i momenti di dipolo degli atomi di F posti sulla verticali si annullano, ma quelli posti sul piano della base della bipiramide hanno una risultante non nulla.





3) SO_4^{2-}

Proviamo a disegnare la formula di struttura di un anione. Ricordo che se lo ione è negativo dovrò aggiungere al computo degli elettroni un numero di elettroni pari alla sua carica.

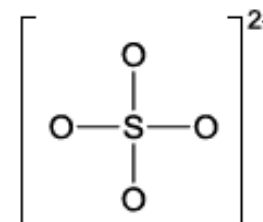
(i) Troviamo il numero di elettroni di valenza.

$$\begin{array}{rcl} \text{S} & 6\text{e}^- & + \\ \text{O} & 4 \cdot 6\text{e}^- & + \\ \text{carica} & \underline{2\text{e}^-} & = \\ & 32\text{e}^- & \end{array}$$

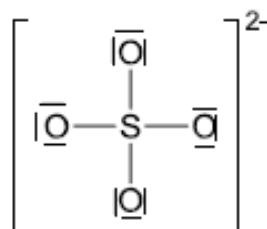
Dovendo sistemare 32e⁻ significa che dobbiamo sistemare 16 coppie di elettroni.

(ii) scegliere l'atomo entrante, che in questo caso è l'atomo di zolfo.

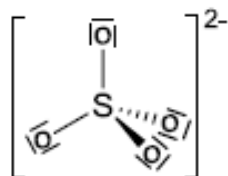
(iii) sistemare l'atomo centrale e collegare gli atomi periferici a questo con un legame singolo.



(iv) completare l'ottetto degli atomi periferici e, se avanzano doppietti di elettroni, sistamarli sull'atomo centrale.



(v) Adesso devo vedere se è possibile raffinare la struttura. Intanto mi accorgo che tutti gli atomi rispettano la regola dell'ottetto. Significa che ho già scritto una struttura ragionevole. Rappresento quindi la molecola con la giusta geometria:



La geometria dell'intorno elettronico è tetraedrica ($NS_s = 4 + 0 = 4$), la geometria molecolare è anche essa tetraedrica e l'ibridazione dell'atomo centrale è sp^3 .



(NO)⁺

4) NO⁺

Proviamo a disegnare la formula di struttura di un catione. Ricordo che se lo ione è positivo dovrò sottrarre al computo degli elettroni un numero di elettroni pari alla sua carica.

(i) Troviamo il numero di elettroni di valenza.

$$\begin{array}{rcl} \text{N} & 5e^- & + \\ \text{O} & 6e^- & + \\ \text{carica} & \underline{-1 e^-} & = \\ & 10 e^- & \end{array}$$

Dovendo sistemare 10e⁻ significa che dobbiamo sistemare 5 coppie di elettroni.

(ii) Essendo la molecola costituita solo da due elementi non posso scegliere l'atomo centrale.

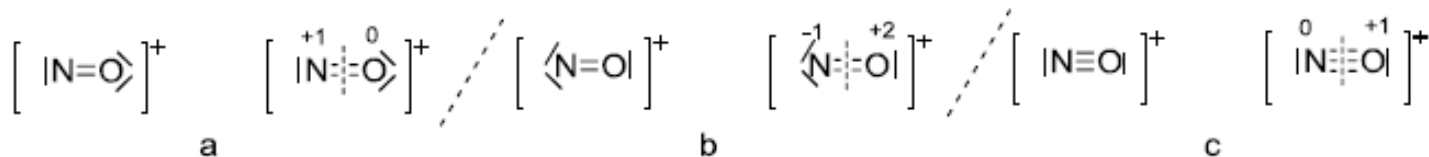
(iii) connetto quindi i due atomi tra loro con un legame singolo. → N—O

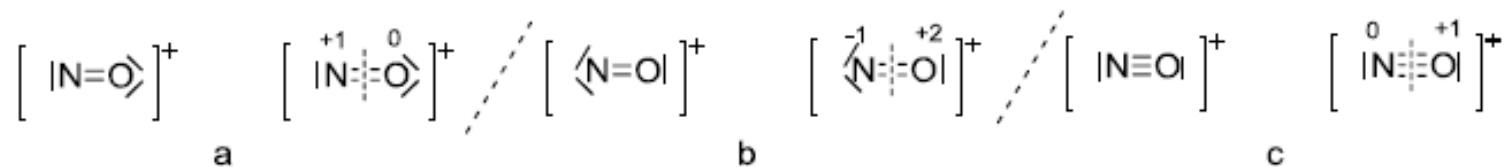
(iv) completare l'ottetto degli atomi.



(v) Adesso devo vedere se è possibile raffinare la struttura. Intanto mi accorgo che nessuno dei due atomi rispetta la regola dell'ottetto, inoltre la carica formale dell'atomo di ossigeno è positiva (+1), mentre quella dell'atomo di azoto è nulla. Questo non è molto ragionevole perché l'atomo di ossigeno è il più elettronegativo.

Sistemo quindi le coppie di elettroni in modo diverso ottenendo queste due varianti:





Nella proposta *a* ho un doppio legame tra N e O, solo O raggiunge l'ottetto, e le cariche formali adesso sono più ragionevoli. Nella proposta *b* solo N raggiunge l'ottetto, ma le cariche formali non vanno per niente bene poiché trovo una carica +2 sull'atomo più elettronegativo e una carica -1 sull'atomo meno elettronegativo. Nella proposta *c*, tutti gli atomi raggiungono l'ottetto e, anche se le cariche formali fanno sì che ci sia una carica positiva sull'atomo di ossigeno, questa è la formula da preferire.

Considerando la formula *c*, qualsiasi sia l'atomo che prendo come riferimento ho un numero sterico pari a 2 (1 doppietto di non legame + l'altro atomo legato). La geometria dell'intorno elettronico è quindi lineare, così come la geometria molecolare, mentre l'ibridazione di entrambi gli atomi è di tipo *sp*. La molecola è, ovviamente, polare.



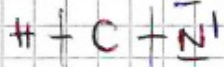
HCN

H 1e⁻C 4e⁻N 5e⁻10e⁻ → 5 coppie

HCN

L'atomo centrale è C

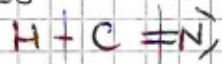
CF=0 CF=+2 CF=-2



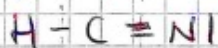
Mi accorgo che, mentre N rispetta la regola dell'ottetto, C ha solo 4e⁻ in questa configurazione. Sistema quindi le coppie in maniera diversa.

Ancora non ci siamo...

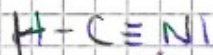
CF=0 CF=+1 CF=-1



CF=0 CF=0 CF=0



Adesso entrambi gli atomi di C e N soddisfanno la regola dell'ottetto.



ibridazione sp
ibridazione sp

$$S_{\text{NC}} = 2$$

geom. intorno elettronico lineare
geom. molecolare lineare



✦ *Composti ionici e molecolari*

Tra le seguenti sostanze: SrBr_2 , PBr_3 , CF_4 , Li_2O , CH_3OH , NCl_3 , CF_3Cl , CsI , PCl_5 , SO_2 , CS_2 , SF_6 quali sono sicuramente costituite da ioni e quali da molecole?

Ioni: Sr^{2+} Br^- , Li^+ O^{2-} , Cs^+ I^-

SrBr_2 CsI , Li_2O , solidi ionici

PBr_3 , NCl_3 , SO_2 , CF_3Cl , solidi molecolari

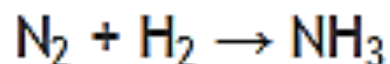
CH_3OH , solido molecolare

CS_2 , SF_6 , CF_4 , PCl_5 solido molecolare



★ *Resa reazione*

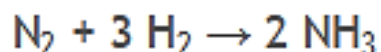
Data la seguente reazione (da bilanciare):



Determinare la resa percentuale della reazione se facendo reagire 2 moli di N_2 con 3 moli di H_2 si formano 25,0 g di NH_3 .



La reazione bilanciata è la seguente:



Come è possibile notare dai coefficienti stechiometrici della reazione, azoto e idrogeno reagiscono nel rapporto di 1 : 3.

Ciò significa che soltanto una delle due moli di azoto reagirà e che comunque, il **reagente limitante** è l'idrogeno.

Dai coefficienti stechiometrici della reazione è possibile inoltre notare che da tre moli di idrogeno si formano due moli di ammoniaca.

Pertanto, visto che nel nostro caso il numero di moli di H_2 messi a reagire sono proprio tre, le moli di NH_3 che si formano dalla reazione sono esattamente due.

Quindi dalla reazione si dovrebbero formare (con resa del 100%) 2 moli di NH_3 .

Determiniamo la massa molare di NH_3 :

$$M_m (\text{NH}_3) = 14,01 + (3 \cdot 1,008) = 17,034 \text{ g/mol}$$



Per determinare i grammi teorici (con resa del 100%) di NH_3 prodotti dalla reazione bisogna moltiplicare il numero di moli prodotte per il valore della massa molare:

$$g(\text{NH}_3) = n \cdot M_m = 2 \text{ mol} \cdot 17,034 \text{ g/mol} = 34,068 \text{ g}$$

Nella reazione, in realtà, si formano "soltanto" 25,0 g di NH_3 .

Per determinare la resa percentuale, impostiamo la seguente proporzione:

$$34,068 : 100 = 25,0 : X$$

da cui:

$$X = 25,0 \cdot 100 / 34,068 = 73,38\%$$

Quindi la resa della reazione è 73,38%.

