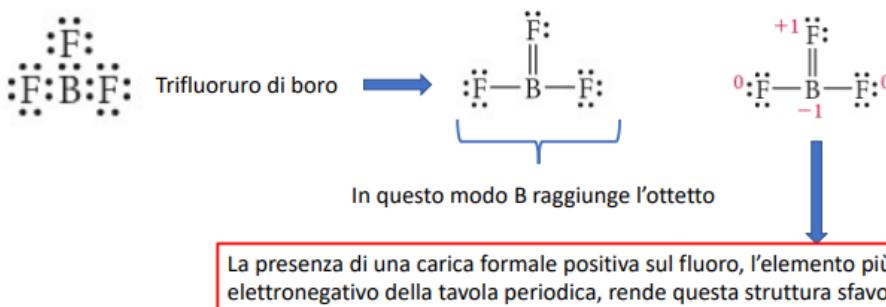


Anche in questo caso l'atomo di azoto non raggiunge l'ottetto e la struttura di Lewis non soddisfa la regola.

### Ottetti incompleti

Si tratta di molecole o ioni con meno di otto elettroni intorno ad un atomo. Sono molto comuni nei composti con il boro e l'esempio più eclatante è il borano  $\text{BH}_3$ :



Nel composto H ha completato l'ottetto mentre il boro no, arriva infatti a sei elettroni ma è comunque altamente stabile.

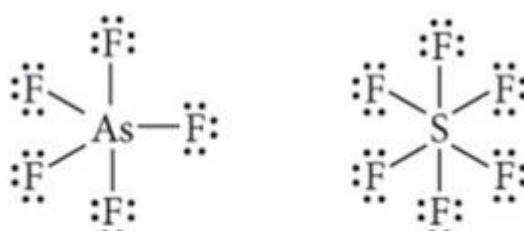
Stesso discorso lo si può fare con il trifluoruro di boro, analogo al borano.

### Ottetti espansi

Questo fenomeno avviene quando sono coinvolti gli elementi del terzo periodo della tavola periodica come il Si, P, S e Cl. Esso fa riferimento a quelle molecole che presentano più di otto elettroni intorno ad un atomo.

Può avvenire perché dal terzo periodo in poi oltre a orbitali p ed s sono disponibili (energeticamente accessibili) anche quelli d.

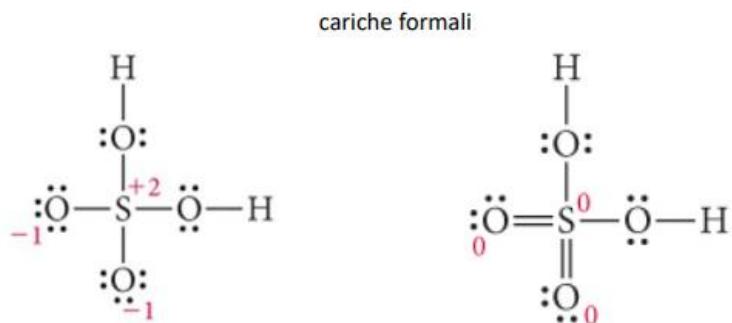
Lo zolfo S (che nella tavola periodica si trova al di sotto dell'ossigeno O) ha sei elettroni di valenza e dunque gliene mancherebbero solamente due per soddisfare la regola dell'ottetto. Tuttavia fa composti come quello proposto a destra, che nello spazio forma una bipiramide a base quadrata.



Pentafluoruro di arsenico

esafluoruro di zolfo

Si consideri l'acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , un acido forte:



la carica formale negativa si trova sull'atomo più elettronegativo

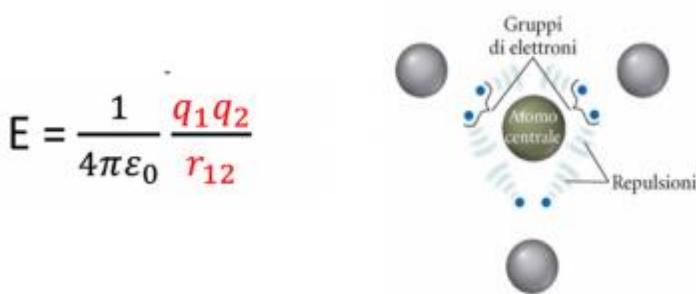
Questa forma è in accordo con le evidenze sperimentali sulle **lunghezze di legame zolfo-ossigeno**

La struttura a sinistra è chimicamente sfavorita, mentre quella a destra è favorita in quanto la carica formale sui singoli atomi di O ed S risulta essere più bassa della precedente.

## TEORIA VSEPR

VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion

La teoria VSEPR consiste nel determinare la repulsione delle coppie di elettroni di valenza. Ciò ci porta alla teoria secondo cui le coppie di elettroni esterni si respingono le une con le altre il più lontano possibile a causa della carica negativa (FORZA DI COULOMB).



Secondo tale teoria le repulsioni tra i gruppi di elettroni sugli atomi interni di una molecola determinano la geometria della molecola.

La geometria preferita di una molecola è quella in cui i gruppi di elettroni sono alla massima distanza (e quindi hanno la minima energia di repulsione). Poi le molecole avranno solo un atomo interno, che viene definito atomo centrale e la sua geometria è costruita su di esso , dipendendo da due componenti:

- Il numero di gruppi di elettroni ( $e^-$ ) attorno all'atomo centrale;
- Quanti sono i doppietti solitari e quanti sono i gruppi di  $e^-$  che formano i gruppi di legame.

## GEOMETRIA LINEARE

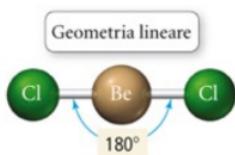
È la geometria più basilare, poiché ci sono solo due atomi attorno all'atomo centrale.

### ESEMPIO 1:

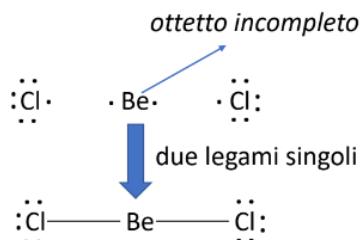
Si consideri la struttura di Lewis di  $\text{BeCl}_2$

1)  $\text{BeCl}_2$

2) Numero di elettroni =  $2 + 2(7) = 14$



angolo di **180°**: la repulsione tra le coppie di **elettroni di legame** è minima e, quindi, secondo la teoria **VSEPR** la geometria di  $\text{BeCl}_2$  è **lineare**

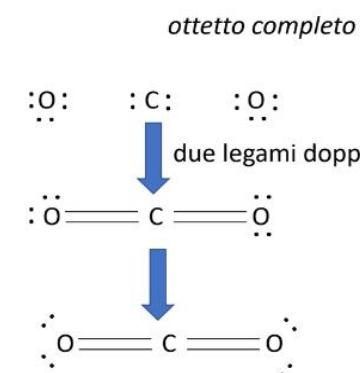
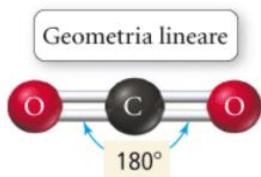


### ESEMPIO 2:

Si consideri la struttura di Lewis di  $\text{CO}_2$

1)  $\text{CO}_2 = \text{O} - \text{C} - \text{O}$

2) Numero di elettroni =  $4 + 2(6) = 16$



anche gli elettroni di non legame esercitano una repulsione

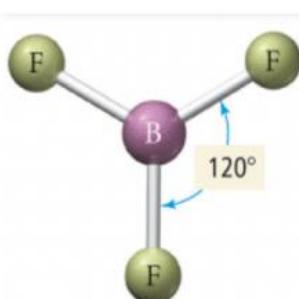
## GEOMETRIA TRIGONALE PLANARE

Rispetto alla geometria lineare, ci sono tre atomi attorno all'atomo centrale. Quando si hanno tutti gli atomi dello stesso elemento attorno all'atomo centrale, si può massimizzare la distanza tra loro avendo sul piano una distanza di  $120^\circ$ , ALLORA la repulsione sarà minima.

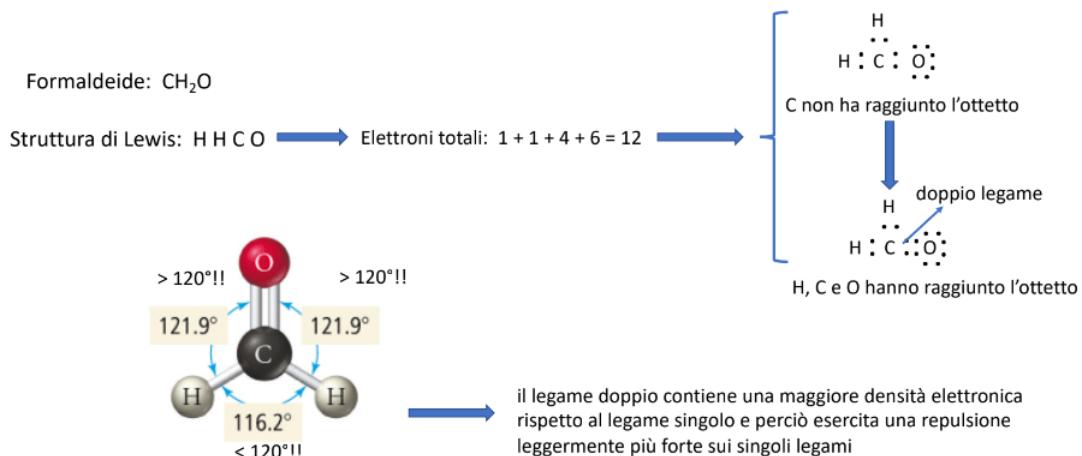
Esempio  $\text{BF}_3$  o  $\text{BH}_3$ :



La struttura di Lewis di  $\text{BF}_3$  o  $\text{BH}_3$  (ottetto incompleto) ha tre gruppi di elettroni intorno all'atomo centrale



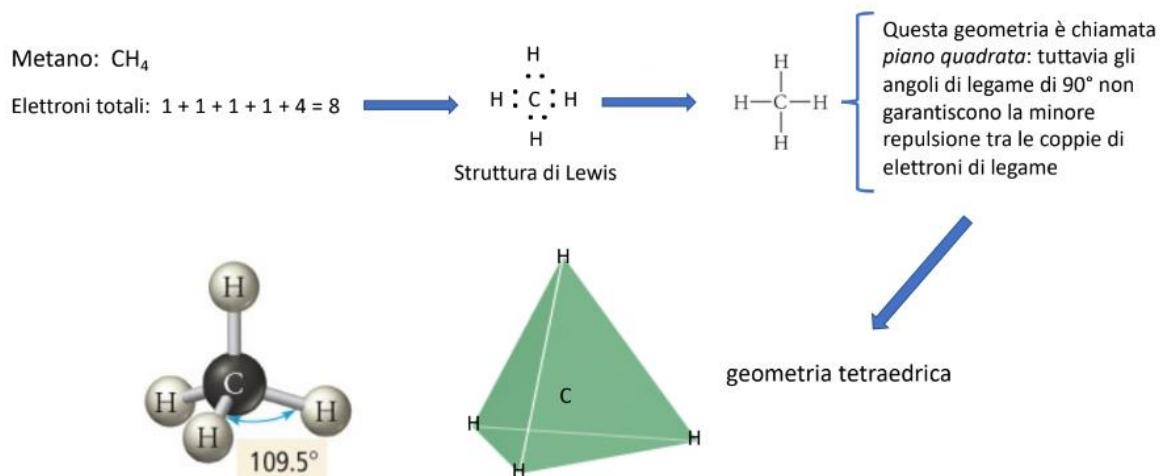
Come per la formaldeide che ha geometria triangolare planare, ma non con angoli di  $120^\circ$ , bensì angoli di  $121.9^\circ$  tra gli atomi di H-C-O. Questo è dovuto al fatto che il doppio legame tra C e O ha maggiore densità elettronica rispetto al legame singolo C-H e perciò esercita una repulsione leggermente più forte sui singoli legami.



## GEOMETRIA TETRAEDRICA

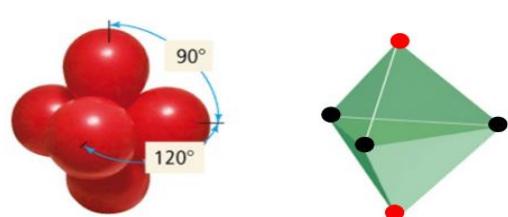
La struttura vede quattro atomi intorno all'atomo centrale. Gli angoli tra gli atomi non sono di  $90^\circ$ , ma sono di  $109,5^\circ$ , proprio per la massima distanza tra gli elettroni, che permettono di avere minima repulsione.

ESEMPIO:



## GEOMETRIA TRIANGOLARE BIPIRAMIDALE

Ci sono cinque atomi attorno all'atomo centrale. Tre dei gruppi si trovano sullo stesso piano come nella configurazione triangolare planare (posizioni equatoriali).



Geometria bipiramidale trigonale

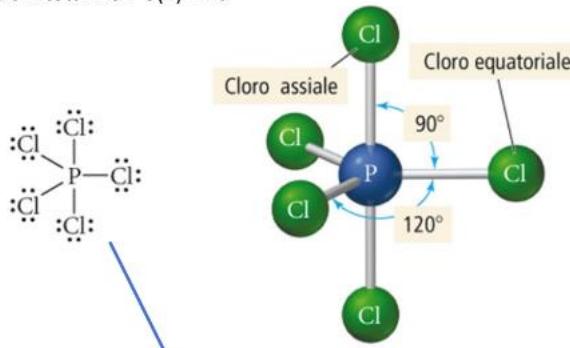
Bipiramide trigonale

Gli altri due invece sono posizionati sopra e sotto il piano (posizioni assiali).  
 Gli angoli sul piano equatoriale sono di  $120^\circ$  invece nel piano assiale sono di  $90^\circ$ .

### ESEMPIO:

Pentacloruro di fosforo:  $\text{PCl}_5$

Elettroni totali:  $5 + 5(7) = 40$



Ottetto espanso: P è al terzo periodo  $\rightarrow$  orbitali d

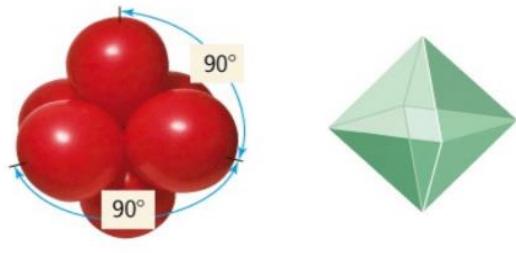
Gli angoli tra le **posizioni equatoriali** (i tre legami nel piano trigonale) sono di  $120^\circ$ , mentre l'angolo tra le **posizioni assiali** (i due legami su entrambi i lati del piano trigonale) è di  $90^\circ$

### GEOMETRIA OTTAEDRICA

Ci sono sei atomi attorno all'atomo centrale.

Quattro atomi formano la base di due piramidi attaccate e altri due atomi formano i vertici delle due piramidi, uno sopra e uno sotto.

Gli angoli tra gli atomi sono di  $90^\circ$ .



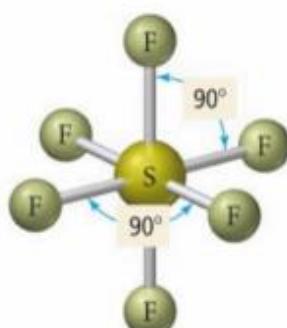
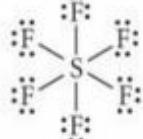
Geometria ottaedrica

Ottaedro

### ESEMPIO:

Esafluoruro di zolfo:  $\text{SF}_6$

Elettroni totali:  $6 + 6(7) = 48$

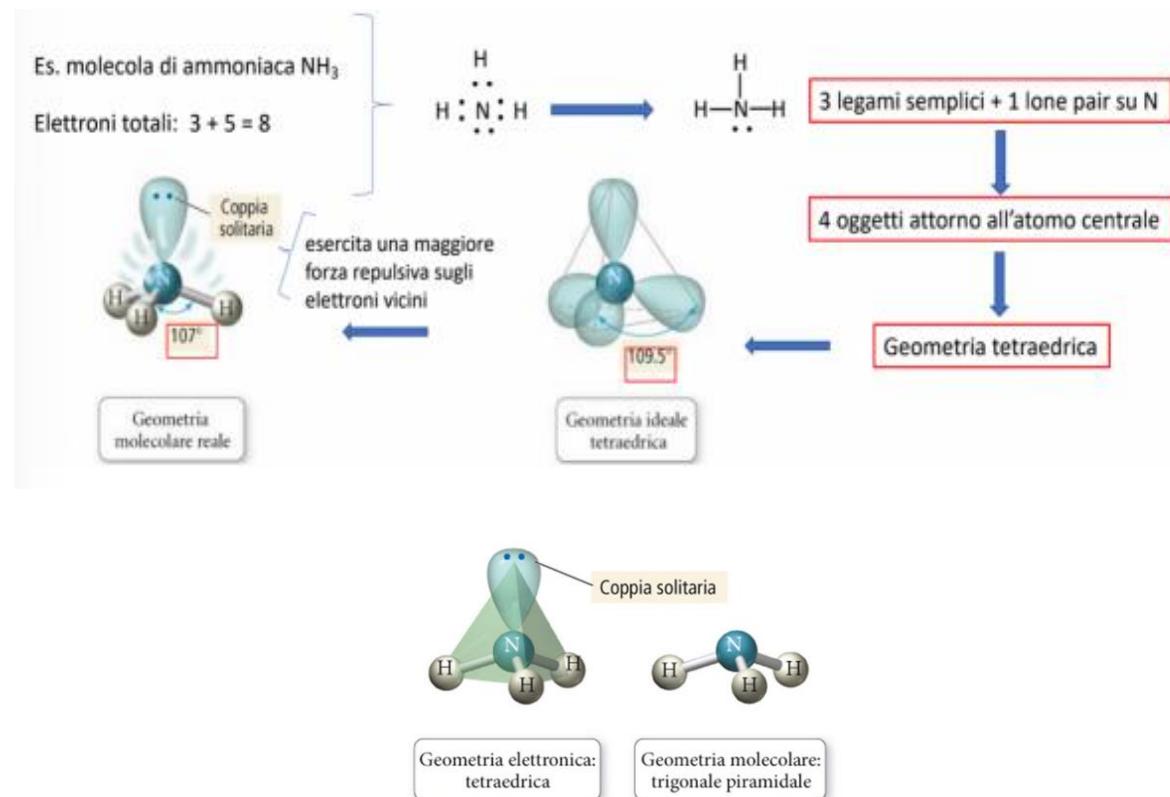


Ottetto espanso: S è al terzo periodo  $\rightarrow$  orbitali d

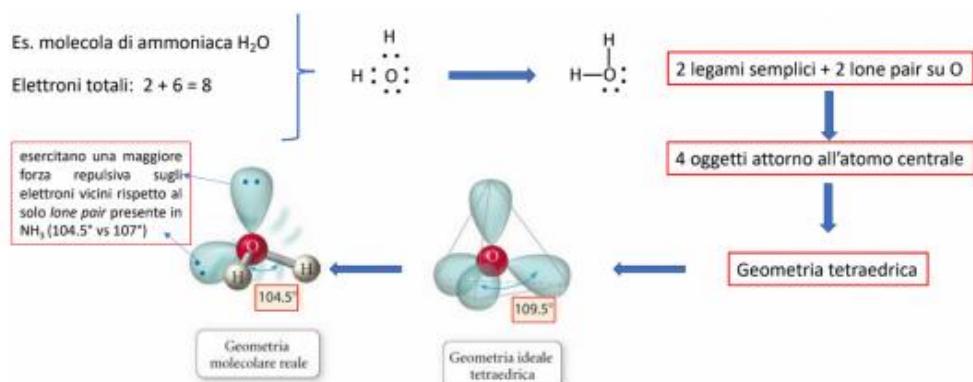
## EFFETTO DELLE COPPIE SOLITARIE (LONE PAIR)

Anche le coppie solitarie respingono gli altri gruppi di elettroni, modificando gli angoli di legame!!

### ESEMPIO 1:

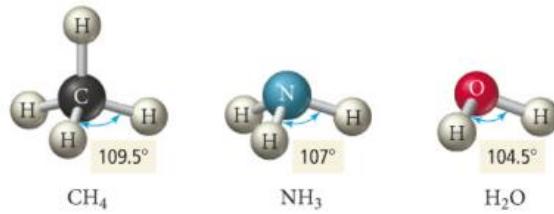


### ESEMPIO 2:



### Effetto delle coppie solitarie sulla geometria molecolare

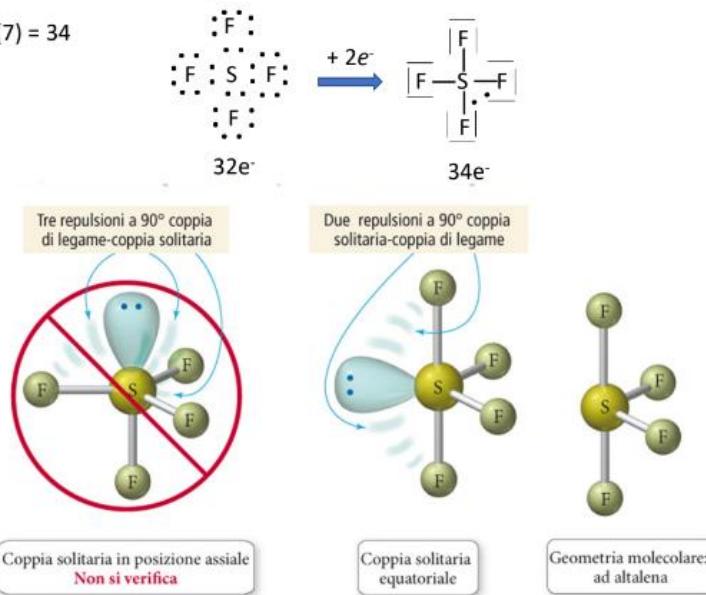
Nessuna coppia solitaria    Una coppia solitaria    Due coppie solitarie



**FIGURA 10.4** Effetto delle coppie solitarie sulla geometria molecolare Gli angoli di legame diventano progressivamente più piccoli all'aumentare del numero di coppie solitarie sull'atomo centrale da zero in CH<sub>4</sub>, a una in NH<sub>3</sub>, a due in H<sub>2</sub>O.

Si consideri la struttura di Lewis di SF<sub>4</sub>

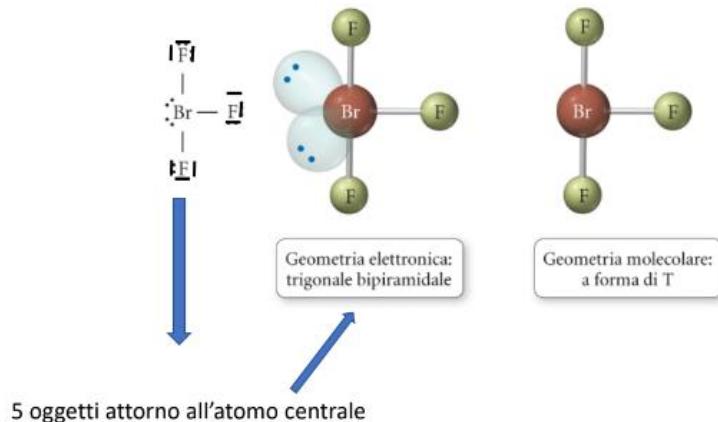
Elettroni totali:  $6 + 4(7) = 34$



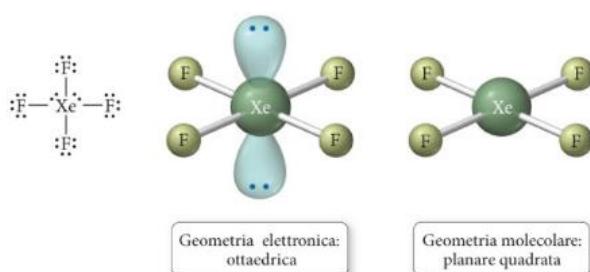
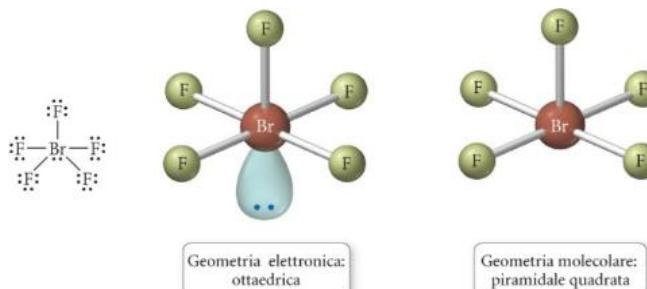
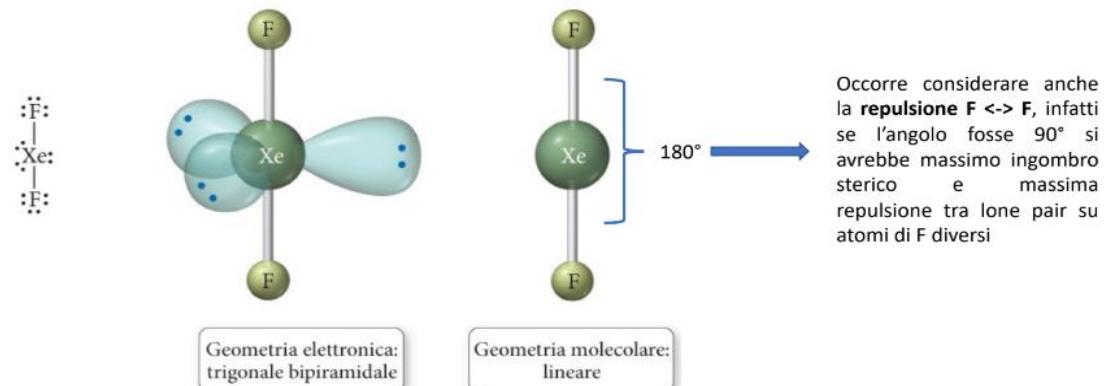
Notiamo bene la differenza fatta dalla presenza di una coppia solitaria (lone pair), ma soprattutto la posizione della coppia di e<sup>-</sup> solitaria che modifica la geometria del composto.

Si consideri la struttura di Lewis di  $\text{BrF}_3$

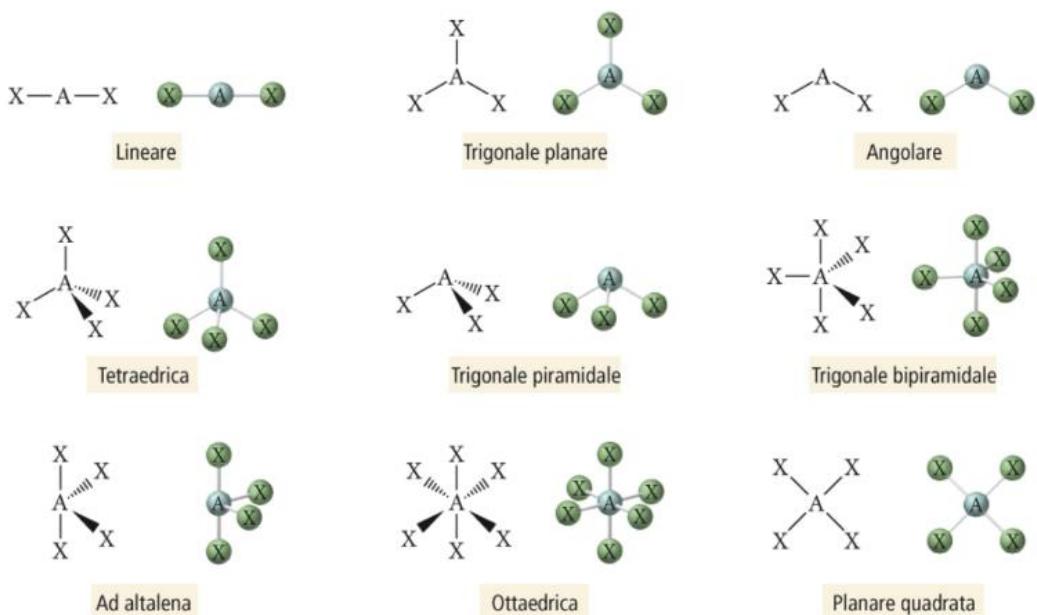
Elettroni totali:  $7 + 3(7) = 28$



### ALTRI ESEMPI:

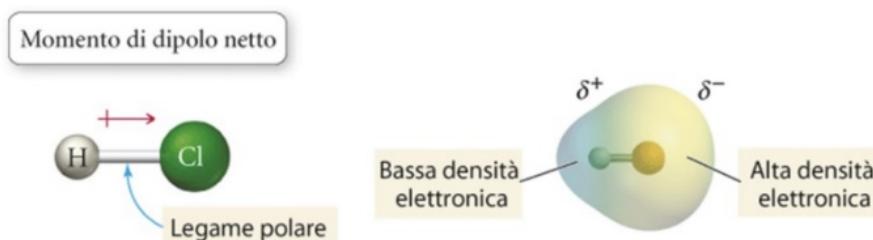


## RIASSUMENDO LE DIVERSE GEOMETRIE DEI COMPOSTI



## TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA E IBRIDIZZAZIONE DEGLI ORBITALI

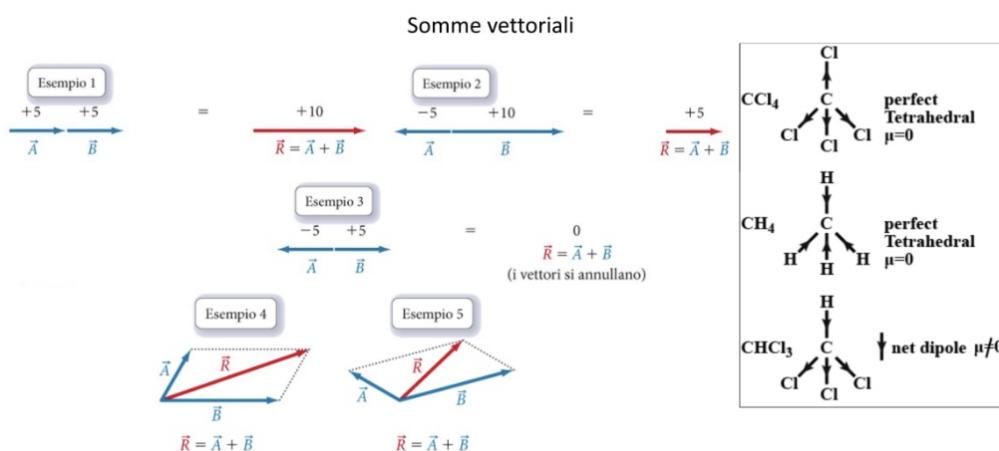
- STRUTTURA delle MOLECOLE e POLARITA' in MOLECOLE POLIATOMICHE



mappa del potenziale elettrostatico: le aree rosse indicano regioni ricche di elettroni e le aree blu blu indicano regioni povere di elettroni

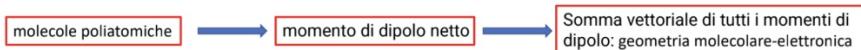
Il momento di dipolo è un vettore indicato con la lettera mu è dato quantitativamente dalla quantità di carica trasferita dal legame dall'ago o meno elettronegativo a quello più elettronegativo e dalla lunghezza del legame. Una molecola biatomica sarà sempre polare se la differenza di elettronegatività è significativa. Graficamente il momento di dipolo lungo un legame è una freccia che va dall' atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo.

- FORME delle MOLECOLE e POLARITA' = Molecole biatomiche : 1 solo vettore MA molecole con più atomi = SOMME VETTORIALI
  - 2 vettori sulla stessa retta = collineari + uguale direzione  $\Rightarrow$  semplice somma algebrica (vd figura 1+2+3)
  - 2 vettori NON sulla stessa retta = teorema di Pitagora (vd figura 4+5)



- CCl<sub>4</sub>  $\rightarrow \mu = 0$  perché somma di tutti i vettori = 0
- Tetraedra = no momenti di dipolo QUINDI = apolare
- CHCl<sub>3</sub>  $\rightarrow \mu \neq 0$  perché H non annulla gli altri vettori

- Presenza dipolo netto



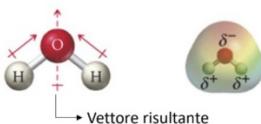
**momento di dipolo:**  $\mu = q \times r$ ; grandezza vettoriale

Momento di dipolo netto nullo



Nella molecola di CO<sub>2</sub> ogni legame Carbonio-Ossigeno è polarizzato (EN<sub>O</sub> = 3.5 EN<sub>C</sub> = 2.5), tuttavia la somma vettoriale tra i due dipoli è nulla, poiché di segno opposto e modulo identico. La molecola di CO<sub>2</sub> è **apolare**.

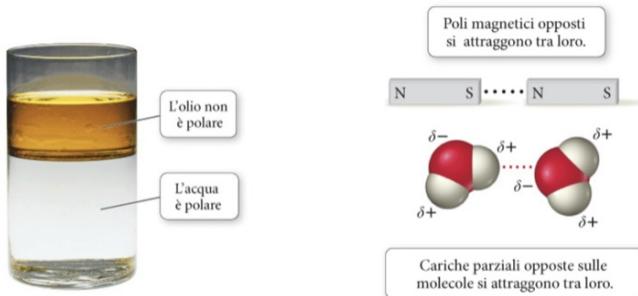
Momento di dipolo netto



Nella molecola di H<sub>2</sub>O ogni legame idrogeno-ossigeno è polarizzato (EN<sub>O</sub> = 3.5 EN<sub>H</sub> = 2.1), la somma vettoriale tra i due dipoli è non-nulla e, pertanto, la molecola di H<sub>2</sub>O è **polare**.

Dall'esempio della CO<sub>2</sub> deduciamo che non è sufficiente che siano legami polarizzati per avere un momento di dipolo ma è necessaria anche una mancanza di simmetria

Le molecole polari e apolari hanno proprietà diverse

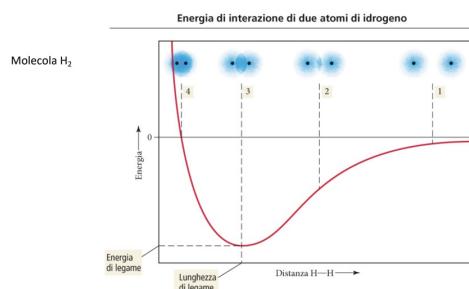


vale la regola generale: il simile scioglie/attrae il simile

⇒ Olio NON polare + H<sub>2</sub>O polare = non si disciolgono = "simile scioglie il simile"

### TEORIA del LEGAME di VALENZA: SOVRAPPOSIZIONE degli ORBITALI nei LEGAMI CHIMICI

- Prendiamo in considerazione che gli e hanno delle cariche ben definite descritte dai 4 numeri quantici principali n,m,l, spin.
- Gli elettroni di valenza degli atomi in una molecola si trovano in orbitali atomici quanto meccanici
- Orbitali possono essere gli standard (s + p + d + f) o possono essere combinazioni di questi: s=sferico; p= 3 biolcati; d= più lobi
- LEGAME CHIMICO —deriva da→ sovrapposizione di due orbitali parzialmente occupati (o, meno comunemente, dalla sovrapposizione di un orbitale completamente pieno con un orbitale vuoto) = interazione costruttiva
- FORMA della molecola = determinata dalla geometria degli orbitali che si sovrappongono



⇒ Come cambiano gli orbitali con la formazione di legami

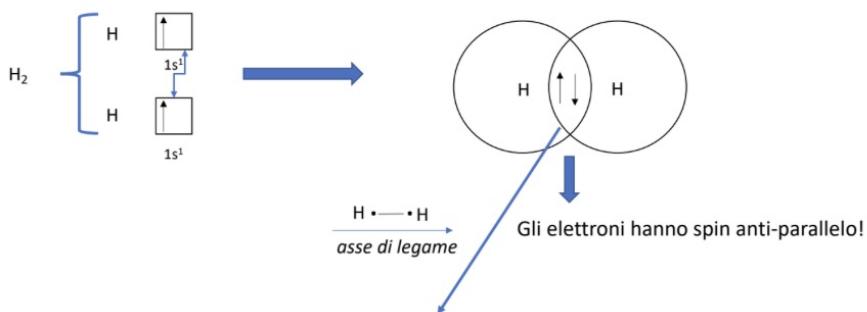
1. Orbitali distanti l'uno dall'altro

2. Riducendo lo spazio tra i due = sovrapposizione orbitali + maggiore carica di elettroni + energia scende per stabilizzare la struttura

3+4. Energia aumenta perché i nuclei si avvicinano (= respingendosi)

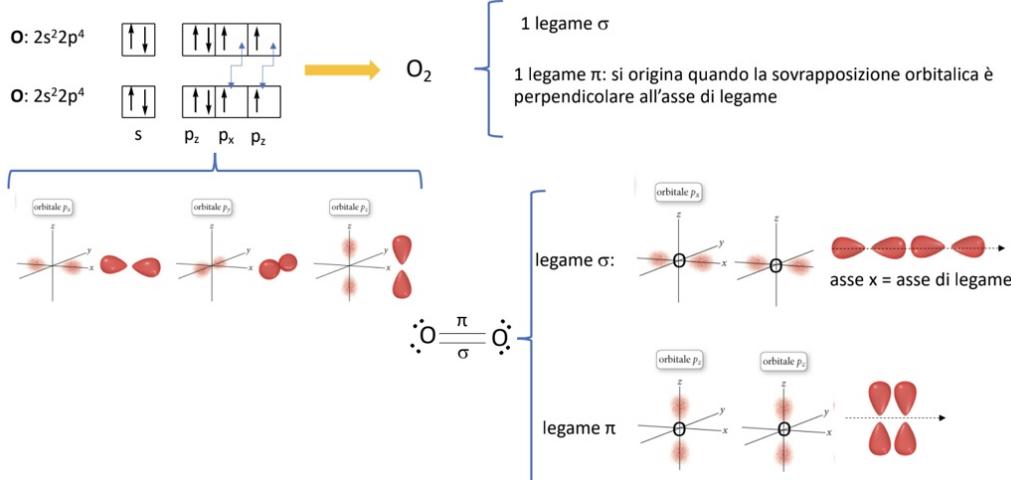
### Teoria del legame di valenza: molecole biatomiche

(Es. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>)



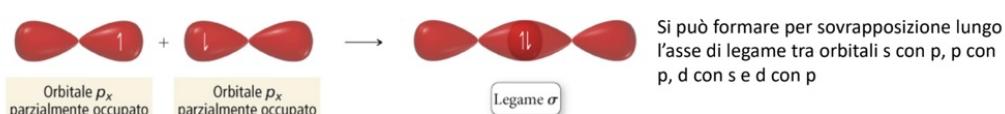
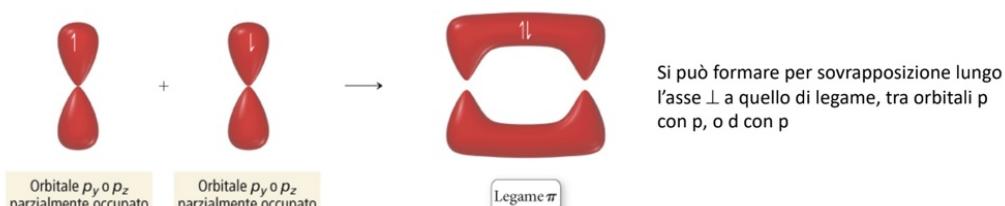
**Legame semplice o legame sigma  $\sigma$** : la sovrapposizione orbitalica avviene lungo l'asse di legame

### Teoria del legame di valenza: molecole biatomiche

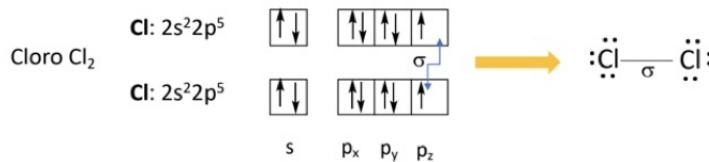
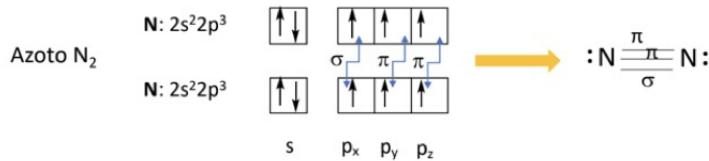


Dalla configurazione di O notiamo che px è pz sono solo parzialmente riempiti e quindi facciamo un prima interazione sigma tra gli orbitali px perché stanno nella stessa direzione (andranno quindi in sovrapposizione=>legame costruttivo) e daranno origine ad un orbitale molecolare più grande.

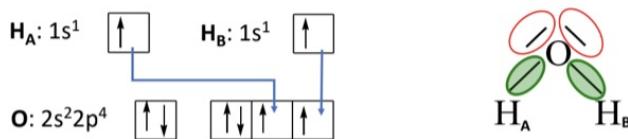
Gli orbitali pz invece non sono sulla stessa retta ma sono paralleli: anche loro però possono dare interazione costruttiva per abbassare l'energia della molecola. Questo tipo di legame è detto pigreco.



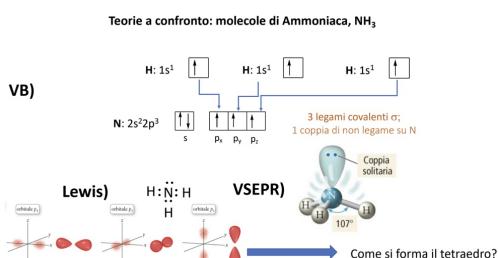
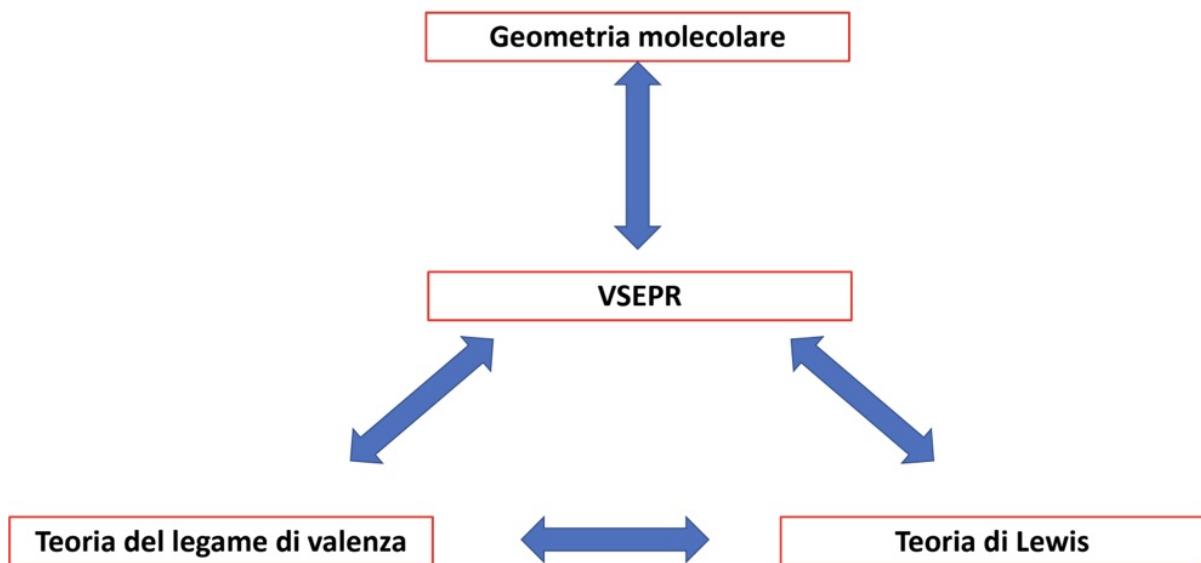
⇒ almeno un elettrone deve cambiare spin per formazione orbitale sigma



### Teoria del legame di valenza: molecole di acqua H<sub>2</sub>O



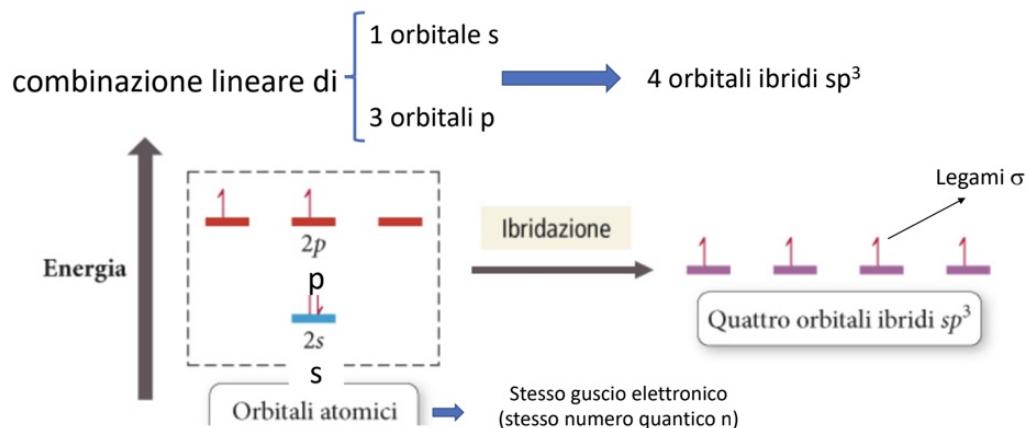
- 2 legami covalenti σ (ossia i legami lungo la congiungente dei nuclei O-H<sub>A</sub> e O-H<sub>B</sub>)
- 2 coppie di non legame su O

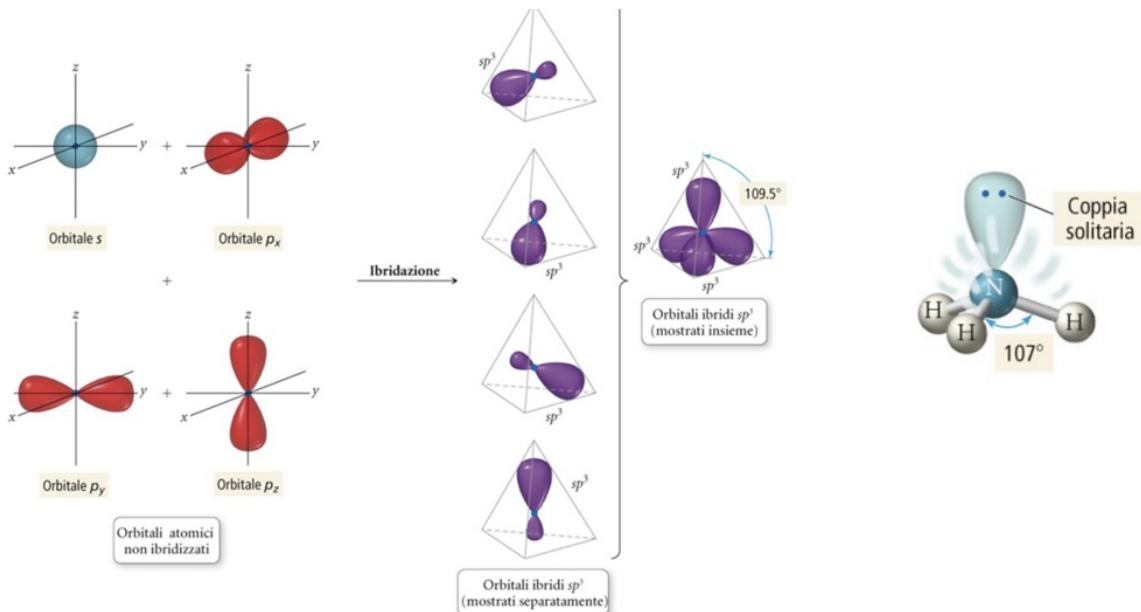


## TEORIA del LEGAME di VALENZA: IBRIDAZIONE degli ORBITALI ATOMICI

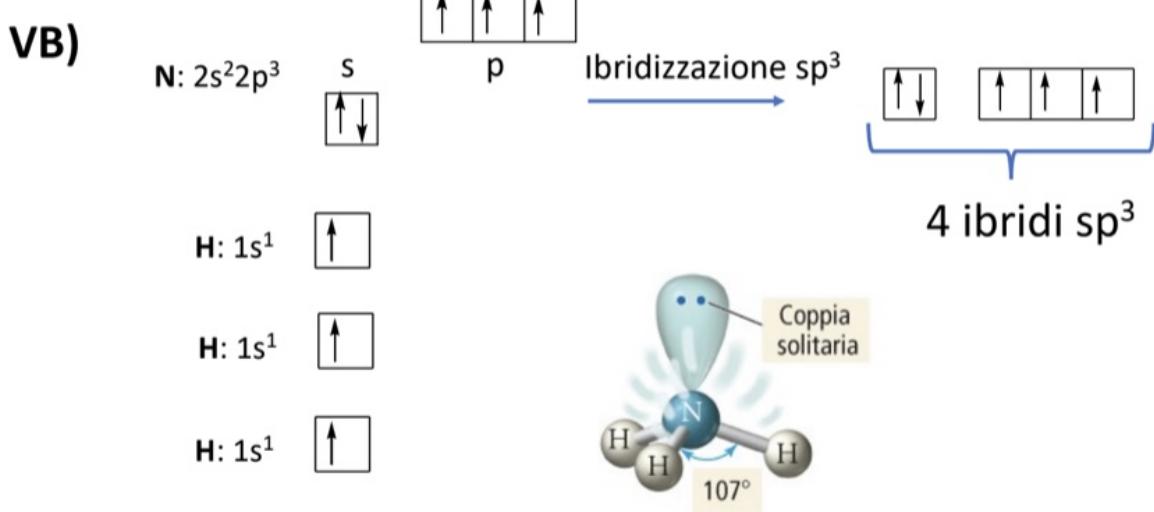
- IBRIDAZIONE = procedura matematica in cui gli orbitali atomici standard sono combinati per formare = nuovi orbitali atomici = ORBITALI IBRIDI
- ORBITALI IBRIDI = combinazioni lineari di orbitali atomici
- Dalla combinazione lineare di n orbitali atomici si ottengono = n orbitali ibridi

### Teoria del legame di valenza: ibridazione $sp^3$ (geometria tetraedrica)





### Teorie a confronto: Ammoniaca, NH<sub>3</sub>



25/10/2023

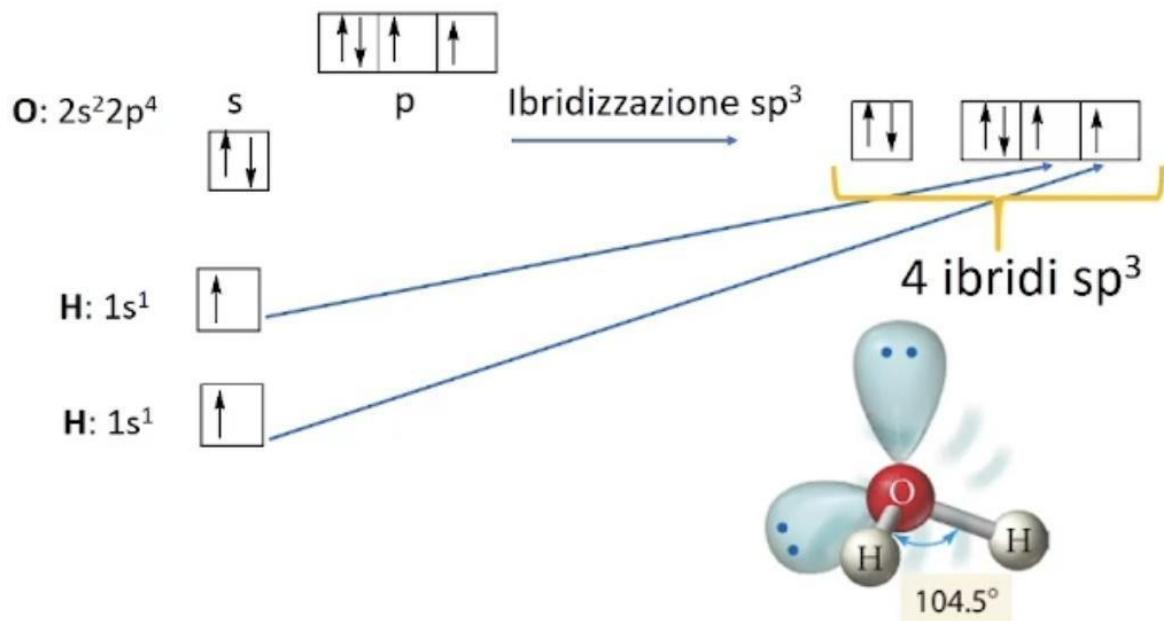
Biologia generale ed inorganica

Prof. Andrea Delle Donne

Vittoria Sasso

Se consideriamo la struttura della molecola dell'H<sub>2</sub>O, essa avrà una struttura simil tetraedrica, questo perché nella teoria Valence bond l'ossigeno deve essere ibridato sp<sub>3</sub>.

In questo caso quindi saranno presenti due orbitali occupati e due orbitali liberi che possono creare legami costruttivi con gli idrogeni



### Ibridazione $sp^2$

Quando parliamo dell'ibridazione di tipo  $sp^2$  andiamo a mescolare tre orbitali: un orbitale s e due p che risultano in 3 orbitali  $sp^2$ .

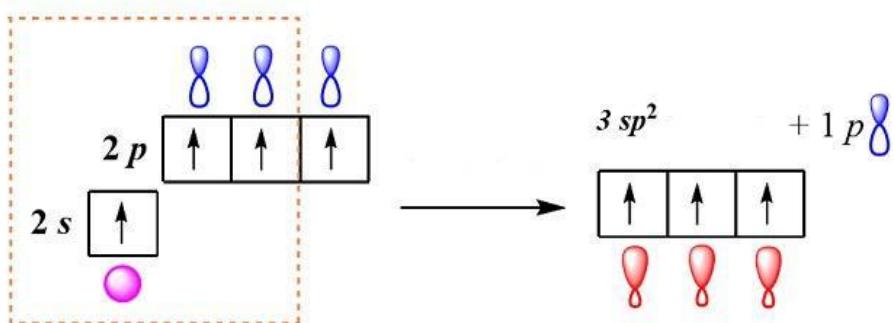
Lo schema energetico degli orbitali evidenzia che l'orbitale s risulta sotto a quello p.



Si ottengono tre orbitali isoenergetici ibridi mentre un orbitale p rimane invariato e quindi puro

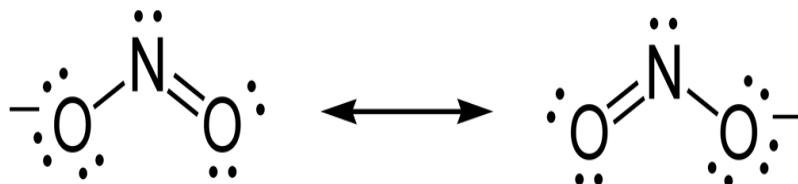
Gli orbitali  $sp^2$  saranno disponibili per creare legami  $\sigma$  e quello p puro per creare legami  $\pi$

La disposizione spaziale di questi tre orbitali fa scomparire la parte sferica dell'orbitale ibridato derivante da un ex orbitale s



Es. Ione nitrito  $\text{NO}_2^-$  (anione)

Se si controlla l'ottetto degli ossigeni, facendo il conto di elettroni di valenza, risulta avere l'ottetto completo.



Anche l'azoto allo stesso modo raggiunge l'ottetto condividendo gli atomi con l'O  
Nella teoria del Valence Bond si

prende l'atomo centrale, cioè l'azoto N, e si ibrida  $\text{sp}^2$ .

Tre orbitali isoenergetici ibridati e un orbitale p puro

Di questi tre orbitali ibridati uno è occupato e gli altri due parzialmente occupati.

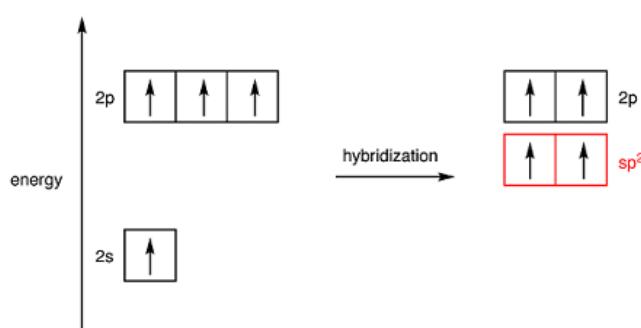
All'azoto devo legare due ossigeni di cui uno è carico negativamente. A quest'ultimo è necessario aggiungere due elettroni .

L'ossigeno carico negativamente può sfruttare l'orbitale p per creare un legame  $\pi$  con l'elettrone spaiato non impiegato in legami  $\sigma$ .

In questo modo è possibile completare l'ottetto di tutti gli atomi all'interno della molecola

### Ibridazione $\text{sp}$

In questo tipo di ibridazione si prende un orbitale s e un orbitale p e si ibridizzano e quindi si ottengono due orbitali isoenergetici  $\text{sp}$ .



I due orbitali p puri avranno energia più alta dei due coinvolti dell'ibridazione e possono essere sfruttati per fare legami  $\pi$ .

Corrispondenza 1:1 con l'ibridazione e la teoria VSPR

La geometria degli orbitali è sempre geometria lineare.

Gli orbitali sp sono disponibili per legami  $\sigma$ .

La molecola tipica di questa ibridazione è l'anidride carbonica CO<sub>2</sub>.

Bisogna sempre ibridare l'atomo centrale della molecole in questo caso il C.

Vengono ibridati gli orbitali s e p che p la distribuzione degli elettroni

Interazione sigma con p

Riempiti orbitali sp

Ne il carbonio ne ossigeno hanno orbitali completamente occupati.

Secondo orbitale p del secondo ossigeno semipieno e si crea un legame pi greco

Al termine tutti gli orbitali sono pieni

È anche possibile ibridare l'ossigeno sp<sub>2</sub> ma non è fondamentale

Con ibridazione sp<sub>2</sub> l'ossigeno assume una struttura trigonale planare è in disaccordo con la struttura lineare sp? No

L'ibridazione è la promozione di un elettrone all'orbitale p puro ed è essenziale per permettere al carbonio di fare quattro legami.

Attraverso teoria VSPR esistono delle geometrie che hanno un maggior numero di oggetti attorno a loro.

Come tradurre questo tipo di geometria in teoria di legami di valenza?

Facendo un ibridazione di tipo sp<sub>3d</sub> (nel caso della geometria trigonale planare)

Cosa cambia?

- Stiamo prendendo un orbitale d per realizzare questa ibridazione

Ibridazione sp<sub>3d</sub> è possibile solo dal terzo periodo in poi

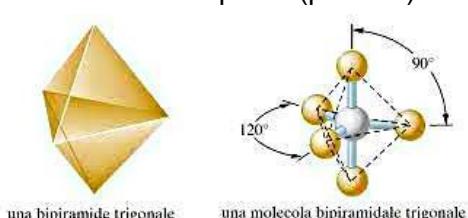
- Il numero di orbitali liberi che andiamo a creare

Forma dei singoli orbitali ibridi sarà sempre la stessa :l'obo piccolo da una parte e grande dall'altra

Nell'ibridazione prendiamo la s atomico i tre orbitali p atomici e il d atomico li mescoliamo e otteniamo 5 orbitali sp<sub>3d</sub> e i quattro orbitali d non toccati saranno i quattro orbitali d puri nonibridati

Il risultato finale è una struttura degli orbitali che corrisponde alla bipiramide base trigonale

Tre orbitali su un piano (planare) e due su un asse (orbitali assiali)



(Es. pentacloruro di fosforo)

Dato che questo tipo di ibridazione è possibile solo per gli elementi dal terzo gruppo in poi troviamo il fosforo che nella tavola è sotto l'azoto

Azoto assieme a carbonio e ossigeno non potranno mai attuare

Un ibridazione del genere dato che non hanno a disposizione gli orbitali d

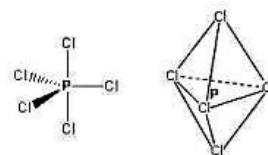
I due clori assiali hanno interazioni di 90° con i tre clori planari

Mentre l'atomo di Cl sul piano con gli altri atomi di Cl planari ha interazioni di 120°

Gli orbitali ibridi vengono sfruttati per creare legami singoli quindi dato che l'ibridazione sp<sub>3d</sub> porta alla creazione di 5 orbitali ibridi avremo altrettanti legami semplici

A livello elettronico il P ha la stessa configurazione elettronica esterna dell'azoto ma con n=3 ( 3s<sub>2</sub> 3p<sub>3</sub> 3d<sub>0</sub>)

Con l'ibridazione degli orbitali nel P è possibile distribuire i 5 elettroni negli orbitali ibridi



Il Cl crea legami  $\sigma$  con gli elettroni negli orbitali ibridi

Ibridazione  $sp^3d^2$  e la geometria corrispondente è ottaedrica

Anche questa ibridazione può avvenire solo per gli atomi a partire dal terzo gruppo in poi

Si prendono: 1 orbitale s tre orbitali p e 2 orbitali d

Il risultato sarà di 6 orbitali ibridi con 3 orbitali d puri di energia superiore

Lungo piano equatoriale troviamo 4 atomi e due lungo il piano assiale

Ad esempio l'esafloruro di zolfo

Zolfo è parte del terzo periodo che ha come configurazione elettronica  $3s^2 3p^4 3d^0$

Dopo l'ibridazione si creano 6 orbitali liberi che vengono riempiti dagli elettroni iniziali dello S

Il F invece ha come configurazione  $2s^2 2p^5$ : ha solo un elettrone spaiato

Elettrone singolo del fluoro che farà il legame sigma con questi orbitali andrà ad interagire con un singolo orbitale ibrido e quindi per riempire sei orbitali ibridi avete bisogno di 6 F e la molecola è l'esafluoruro di zolfo.

Due casi particolari:

1. l'acido solforico solforico a forma molecolare  $H_2SO_4$

- . Due atomi di H un atomo di zolfo centrale e 4 atomi di O
- . 32 elettroni di valenza
- . S carica formale +2
- . O<sub>2</sub> carica -1

Ibridazione S che ha attorno 4 atomi e la geometria corrispondente sarà quindi quella

tetraedrica ( $sp^3$ ) nonostante abbia anche a disposizione più orbitali come quelli d

A seguito dell'ibridazione la situazione molecolare dovrebbe essere di 2 orbitali ibridi occupati e altri due semi-liberi, quindi per avere la possibilità di creare più legami promuove due elettroni negli orbitali d puri

Da soli due legami possibili ora lo S può crearene 6

I quattro elettroni negli orbitali ibridi creeranno 4 legami  $\sigma$  con gli O mentre i due negli orbitali d creeranno dei doppi legami con i due H

Valgono soltanto i due ossigeni il rosso dove il primo utilizzato è fare un legame sigma con orbitali  $sp^3$  il secondo per formare un legame  $\pi$  con gli elettroni negli orbitali d

Struttura spaziale di questa molecola simil tetraedrica

2. Anione  $BF_3^- + F^-$

- Necessario legame dativo (un donatore di coppia ionica e un accettore di coppia ionica)
- Il donatore deve avere un orbitale completamente occupato per donare gli elettroni
- L'accettore di coppia ionica deve avere orbitale completamente libero

$BF_3$  l'accettore on per (?)

Struttura trigonale planare e quindi l'ibridazione deve essere  $sp^2$  (tre orbitali liberi ognuno con un elettrone che farà un legame  $\sigma$  con il F)

Cosa particolare: il B dopo aver creato legami  $\sigma$  con il fluoro ha riempito solo orbitali ibridi, rimane un orbitale p vuoto

Succede quindi che passando da  $BF_3$  a  $BF_4^-$  cambia la geometria della molecola da trigonale planare passa a tetraedrica

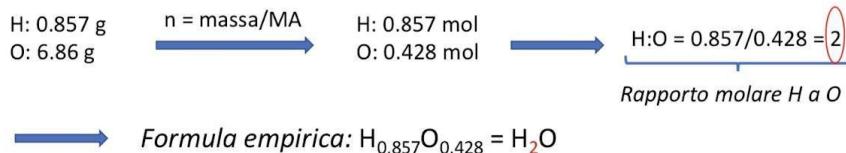
## ESERCIZI DI RIPASSO

Esempio:

L'analisi elementare di un composto ha fornito i seguenti dati

H: 0.857 g  
O: 6.86 g

Determinare la formula empirica



*In genere, per ottenere il pedice più piccolo come numero intero nella formula, si dividono tutti i pedici per quello più piccolo, in questo caso 0.428*

I dati sono

1. gli atomi che compongono il composto ignoto
2. I grammi di ciascun elemento

Procedimento: si passa per la formula empirica

Si prendono i grammi degli atomi e si dividono per la massa atomica di ogni atomo

I risultati di questa operazione sono numeri frazionari che devono essere divisi ulteriormente per il numero più piccolo ottenuto dall'operazione precedente

Risultato: H<sub>2</sub>O