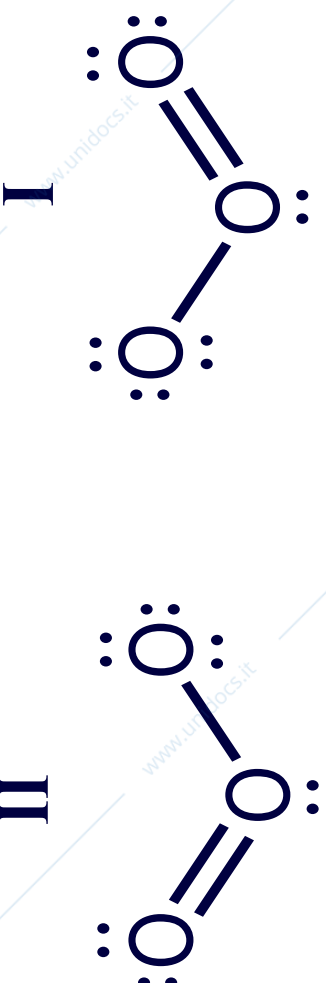


Strutture di risonanza

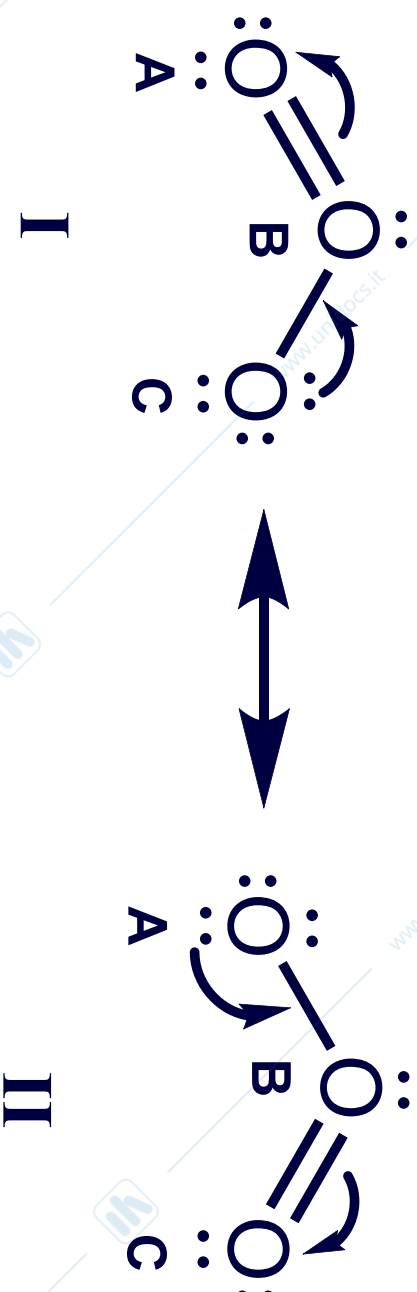
O₃ può essere descritto da 2 strutture di Lewis:



- Entrambe le strutture sono corrette e descrivono la **stessa** molecola.
- **Nessuna** delle due strutture di Lewis rappresenta accuratamente O₃.
- Le misure delle lunghezze di legame e delle energie di legame indicano che i due legami in O₃ sono identici.
- I legami hanno proprietà intermedie tra quelle di un legame semplice e quelle di un legame doppio.

Strutture di risonanza

La struttura di O_3 è rappresentata più correttamente con due strutture di Lewis, dette **strutture di risonanza** (o **forme di risonanza**)



Le strutture di risonanza *hanno la stessa posizione relativa degli atomi ma differenti posizioni delle coppie di elettroni di legame e di elettroni solitari.*

L'ibrido di risonanza

Una specie come O_3 , che può essere rappresentata da più di una formula di Lewis valida, è detta un **ibrido di risonanza**.

Le forme di risonanza **non rappresentano dei veri legami**.

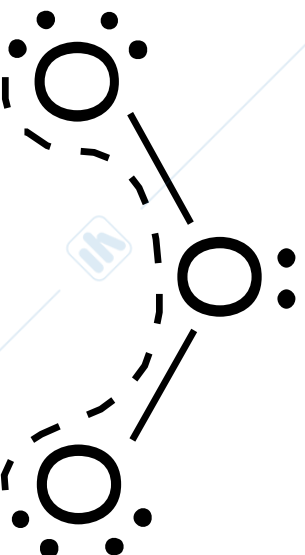
O_3 **non** si trasforma continuamente tra le sue due forme di risonanza.

La **vera struttura** di un ibrido di risonanza è una **media** delle sue forme di risonanza

Delocalizzazione degli elettroni

Nelle strutture di Lewis gli elettroni sono **localizzati** su un singolo atomo o in un legame tra due atomi (coppia condivisa).

In un ibrido di risonanza, gli elettroni sono **delocalizzati**: la densità elettronica è "distribuita" su più atomi adiacenti.



L'ibrido di risonanza è indicato con una linea curva tratteggiata che rappresenta le coppie delocalizzate.

ione nitrato NO_3^-

Collocazione con azoto centrale

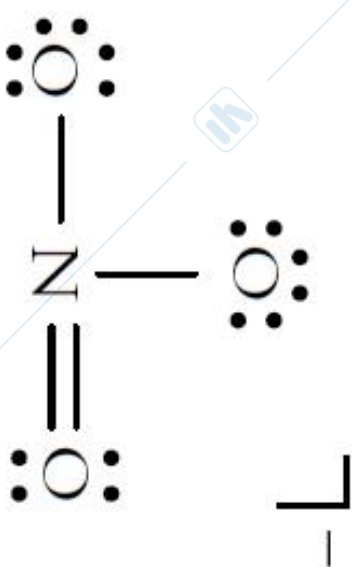
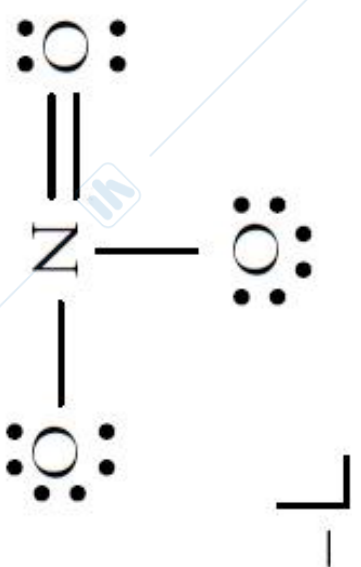
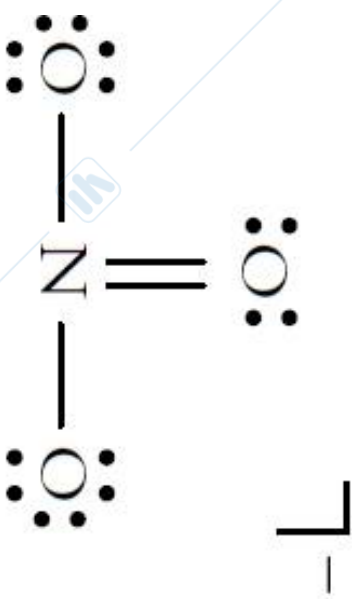
$$z = -1$$

<i>azoto</i>	$N_{aN} = 1$	<i>gruppo</i>	15 (5A)	$[\text{He}]2s^22p^3$	$N_{eN} = 5$
<i>ossigeno</i>	$N_{aO} = 3$	<i>gruppo</i>	16 (6A)	$[\text{He}]2s^22p^4$	$N_{eO} = 6$

$$\begin{aligned}
 N_e &= \sum_i N_{ai} \cdot N_{ei} = N_{aN} N_{eN} + N_{aO} N_{eO} - z = \\
 &= 1 \times 5 + 3 \times 6 - (-1) = 1 \times 5 + 3 \times 6 + 1 = 24 \\
 N_{eO} &= (N_{aN} + N_{aO}) \times 8 = 4 \times 8 = 32
 \end{aligned}$$

$$N_l = \frac{N_{eo} - N_e}{2} = \frac{32 - 24}{2} = 4$$

$$N_c = \frac{N_e}{2} - N_l = \frac{24}{2} - 4 = 8$$





idrogeno $N_{aH} = 6$ gruppo 1 (1A)

$1s^1$

$N_{eH} = 1$

carbonio $N_{aC} = 6$ gruppo 14 (4A)

$[He]2s^22p^2$

$N_{eC} = 4$

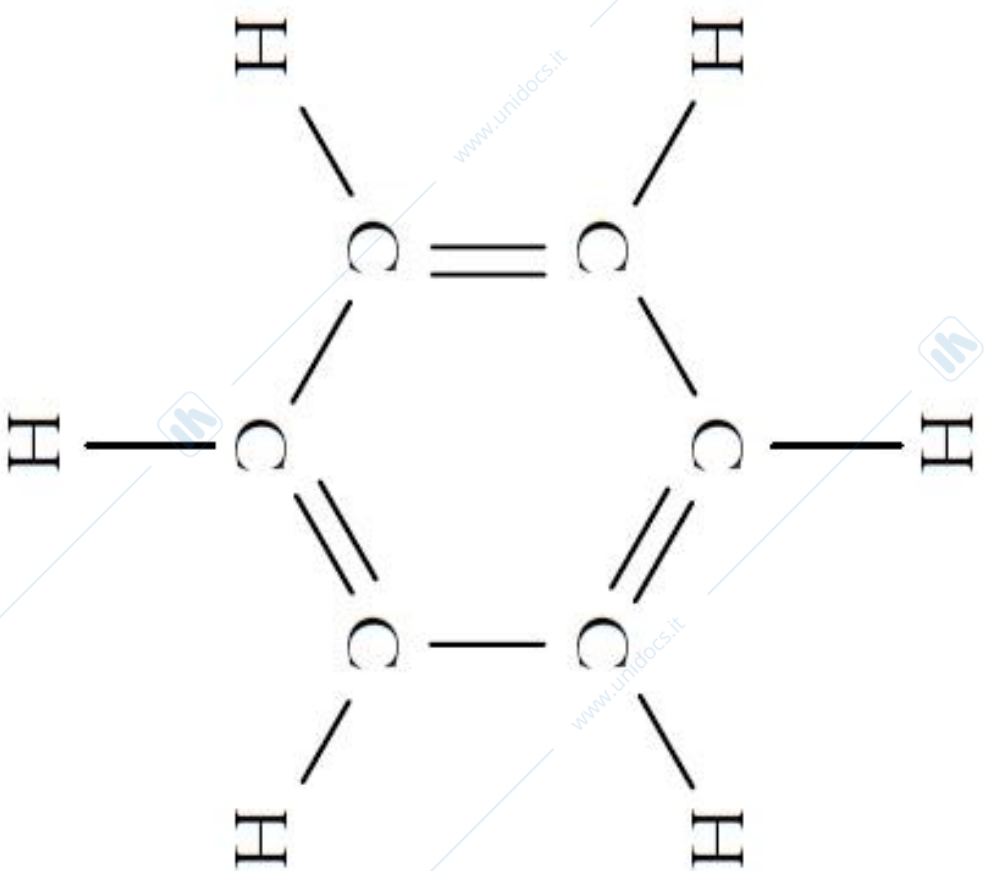
$$N_e = N_{aH}N_{eH} + N_{aC}N_{eC} = 6 \times 1 + 6 \times 4 = 30$$

$$N_{eo} = N_{aC} \times 8 + N_{aH} \times 2 = 6 \times 8 + 6 \times 2 = 60$$

Numero di coppie elettroniche di legame

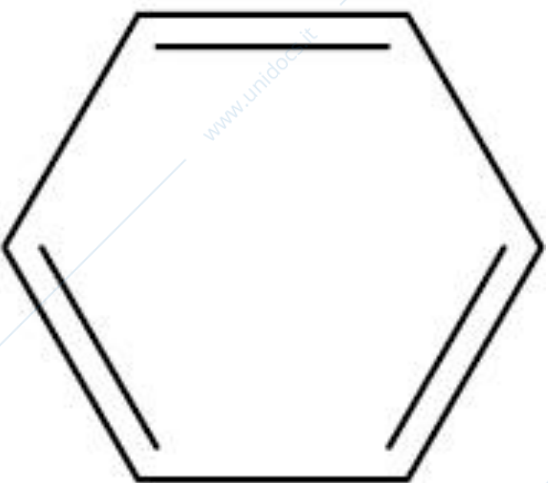
$$N_l = \frac{N_{eo} - N_e}{2} = \frac{60 - 30}{2} = 15$$

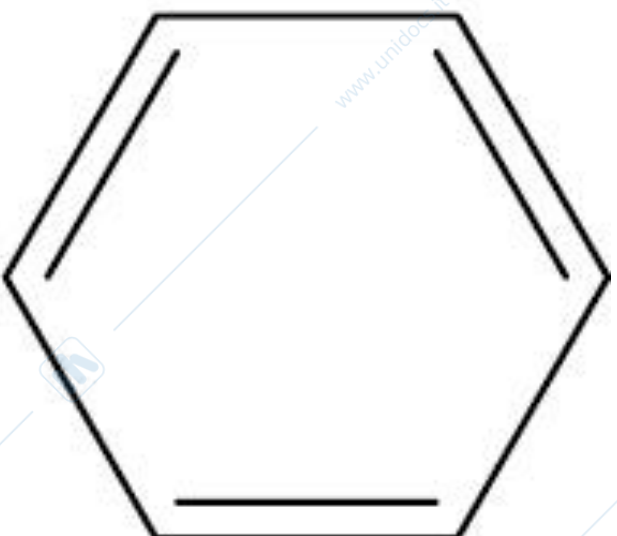
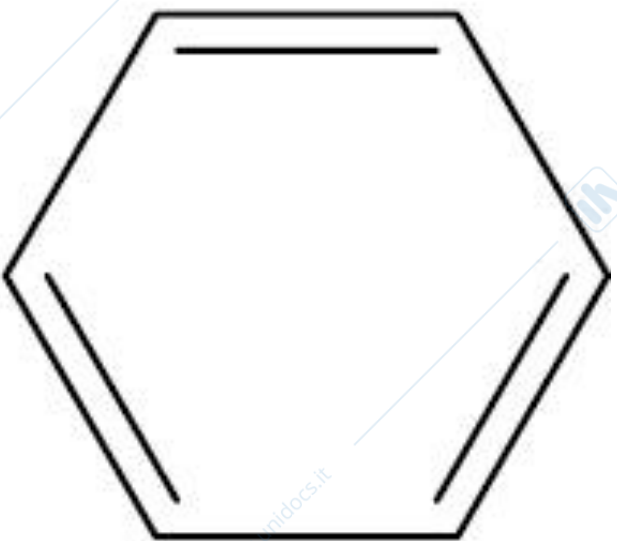
$$N_c = \frac{N_e}{2} - N_l = \frac{30}{2} - 15 = 0$$



9 Struttura di Kekulé

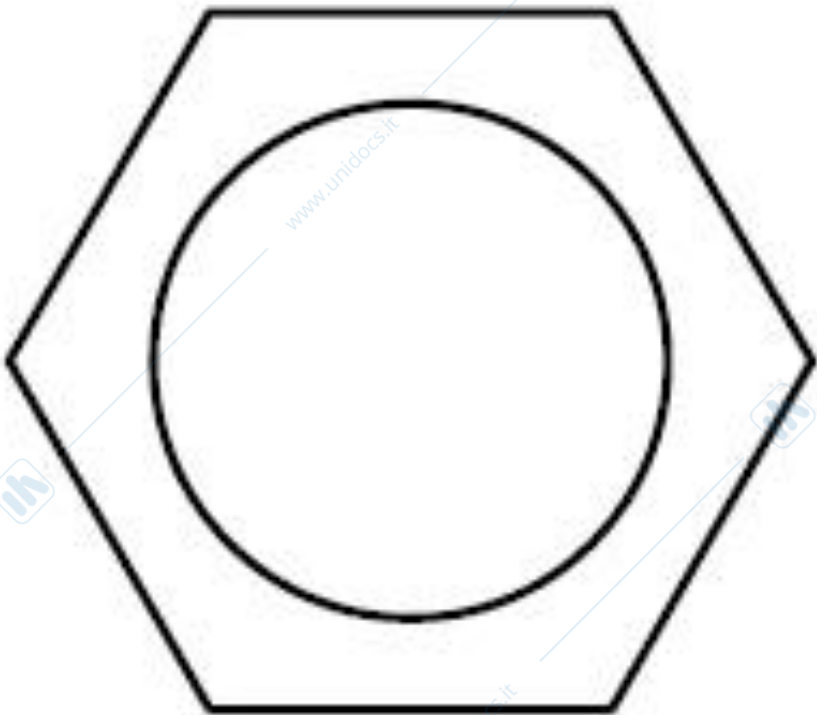
Struttura di Kekulé, forma a segmenti





12 Strutture di risonanza del benzene

Benzene, C_6H_6



Ordini di legame frazionari

Gli ibridi di risonanza hanno spesso **ordine di legame frazionario**.

$$O_3 \text{ ordine di legame} = \frac{\text{numero di coppie di elettroni di legame}}{\text{numero di coppie di atomi legati}} = \frac{3}{2}$$



Carica formale

Se non c'è simmetria tra le forme di risonanza una di esse può essere più vicina all'ibrido e quindi fornire un contributo maggiore.

Le cariche formali degli atomi possono essere utili per individuare forma di risonanza più prossima all'ibrido.

La carica formale è la carica che avrebbe **un atomo** se tutti gli elettroni fossero **condivisi ugualmente**.

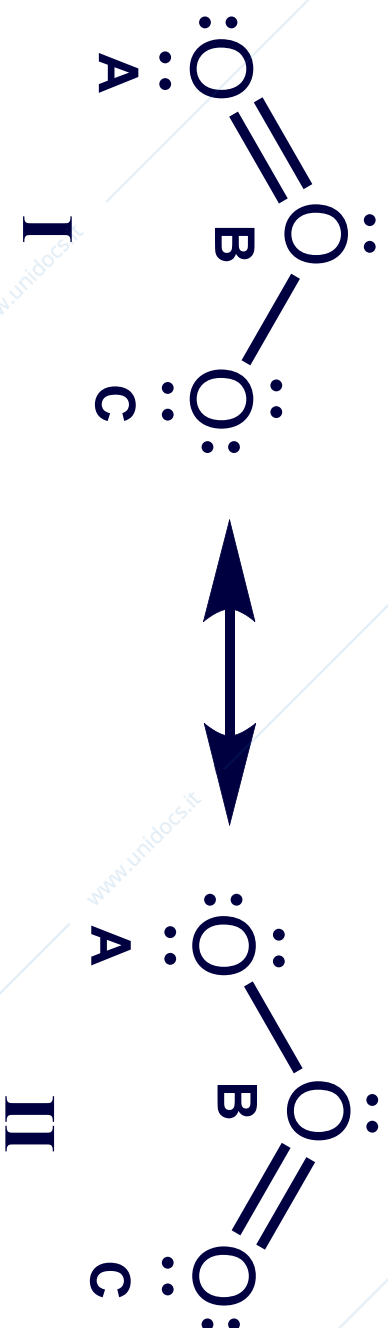
$$\text{Carica formale } CF = V - \left(S + \frac{L}{2} \right)$$

V: numero degli elettroni di valenza dell'atomo

S: numero di elettroni non condivisi (nelle coppie solitarie) dell'atomo

L: numero degli elettroni condivisi (di legame) con altri atomi

Carica formale



Per O_A nella forma di risonanza I

elettroni di valenza: $V = 6$

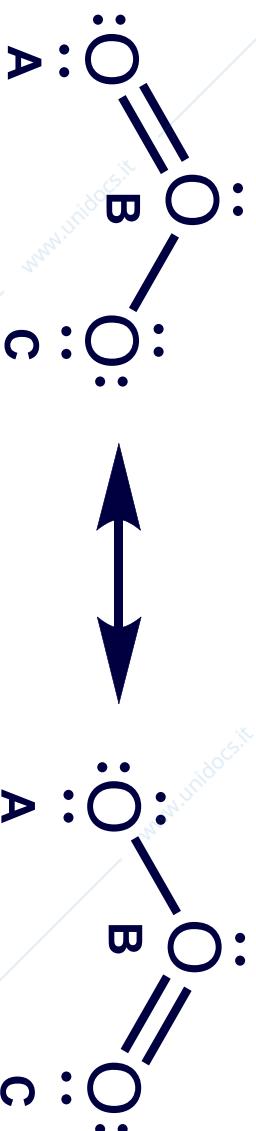
elettroni non condivisi: $S = 4$

elettroni condivisi: $L = 4$

$$\text{Carica formale } CF = V - \left(S + \frac{L}{2} \right) = 0$$

Carica formale $CF = V - \left(S + \frac{L}{2}\right)$

La somma delle cariche formali deve essere uguale alla carica effettiva sulla specie.



$$O_A [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

$$O_B [6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

$$O_C [6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$O_A [6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$O_B [6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

$$O_C [6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

Per entrambe le forme di risonanza la carica effettiva è zero poiché O_3 è una molecola neutra.

Selezione della forma di risonanza più importante

- Sono preferibili le forme di risonanza con i minori valori assoluti delle cariche formali (migliore distribuzione degli elettroni).
- Non sono desiderabili cariche simili su atomi adiacenti (minimizzare effetti repulsivi).
- Una carica formale più negativa dovrebbe risiedere su un atomo più elettronegativo (migliore stabilità).

Ione cianato CNO^- Collocazione con carbonio centrale N C O

<i>carbonio</i>	$N_{ac} = 1$	<i>gruppo</i>	14 (4A)	$[\text{He}]2s^22p^2$	$N_{ec} = 4$
-----------------	--------------	---------------	---------	-----------------------	--------------

<i>azoto</i>	$N_{aN} = 1$	<i>gruppo</i>	15 (5A)	$[\text{He}]2s^22p^3$	$N_{eN} = 5$
--------------	--------------	---------------	---------	-----------------------	--------------

<i>ossigeno</i>	$N_{aO} = 1$	<i>gruppo</i>	16 (6A)	$[\text{He}]2s^22p^4$	$N_{eO} = 6$
-----------------	--------------	---------------	---------	-----------------------	--------------

Numero di carica $z = -1$

$$N_e = \sum_i N_{ai} \cdot N_{ei} = N_{ac} N_{ec} + N_{aN} N_{eN} + N_{aO} N_{eO} - z =$$

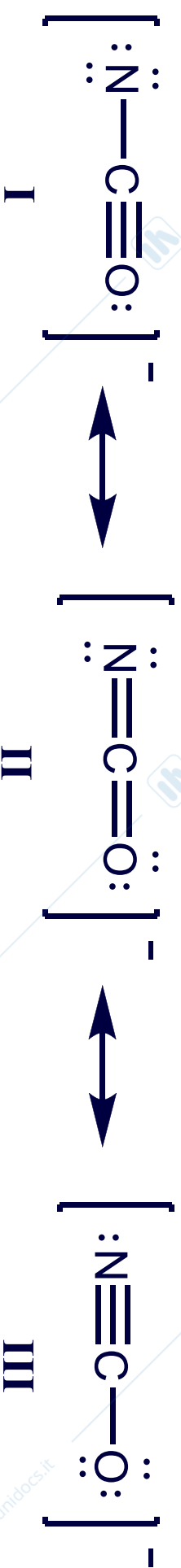
$$= 1 \times 4 + 1 \times 5 + 1 \times 6 + 1 = 16$$

$$N_{eO} = (N_{ac} + N_{aN} + N_{aO}) \times 8 = 3 \times 8 = 24$$

$$N_l = \frac{N_{eo} - N_e}{2} = \frac{24 - 16}{2} = 4$$

$$N_c = \frac{N_e}{2} - N_l = \frac{16}{2} - 4 = 4$$

NCO⁻ ha 3 possibili forme di risonanza



Carica formale - ione cianato

Forma I

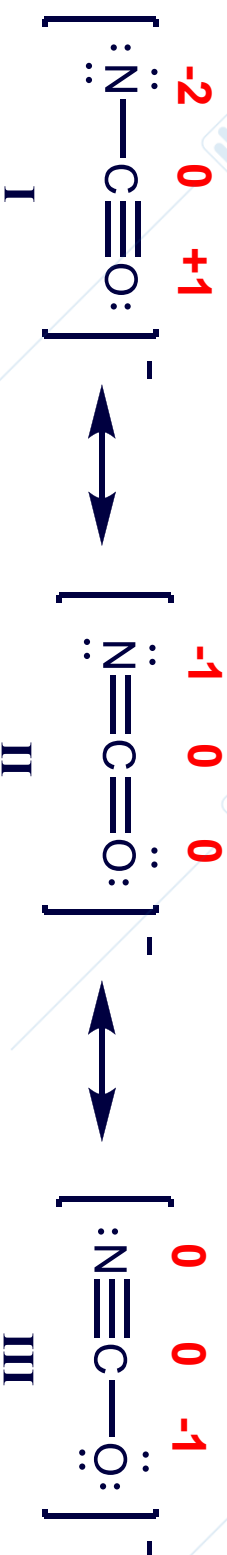
$$CF\ N = 5 - \left(6 + \frac{2}{2}\right) = -2 \quad CF\ N = 5 - \left(4 + \frac{4}{2}\right) = -1 \quad CF\ N = 5 - \left(2 + \frac{6}{2}\right) = 0$$

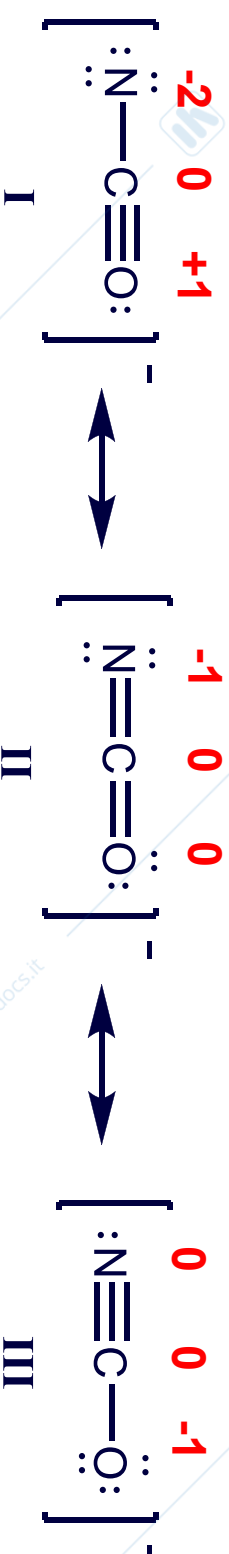
Forma II

$$CF\ C = 4 - \left(0 + \frac{8}{2}\right) = 0 \quad CF\ C = 4 - \left(0 + \frac{8}{2}\right) = 0 \quad CF\ C = 4 - \left(0 + \frac{8}{2}\right) = 0$$

Forma III

$$CF\ O = 6 - \left(2 + \frac{6}{2}\right) = +1 \quad CF\ O = 6 - \left(4 + \frac{4}{2}\right) = 0 \quad CF\ O = 6 - \left(6 + \frac{2}{2}\right) = -1$$





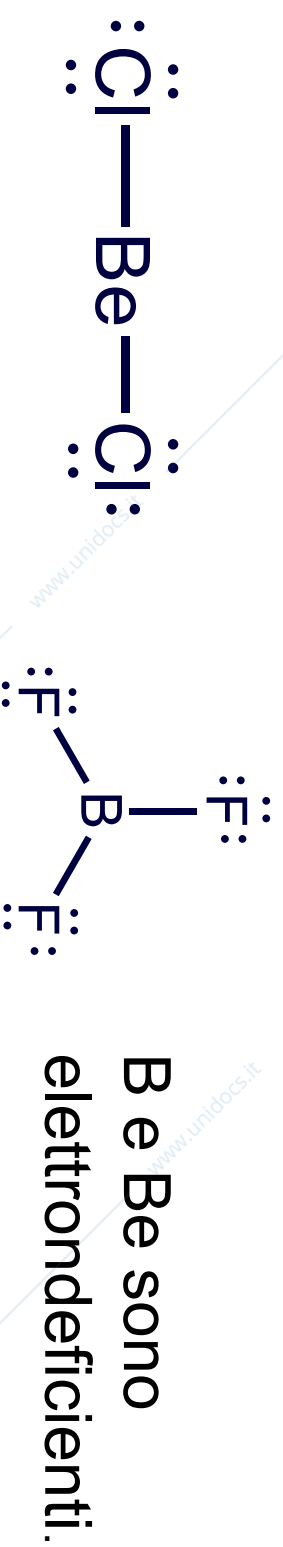
E' preferibile la forma di risonanza con le minori cariche. La forma di risonanza I **non** contribuisce significativamente.

E' meglio che la carica formale negativa si trovi sull'atomo più elettronegativo. La forma di risonanza III è preferibile rispetto alla II.

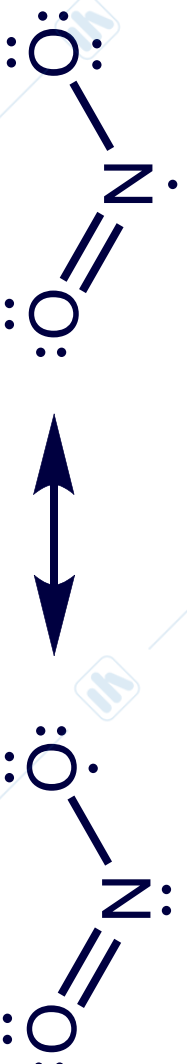
La struttura complessiva dello ione NCO^- è una **media** delle tre forme, ma la **forma di risonanza III** contribuisce **maggiormente** alla media.

Eccezioni alla regola dell'ottetto

Molecole con atomi elettrondeficienti

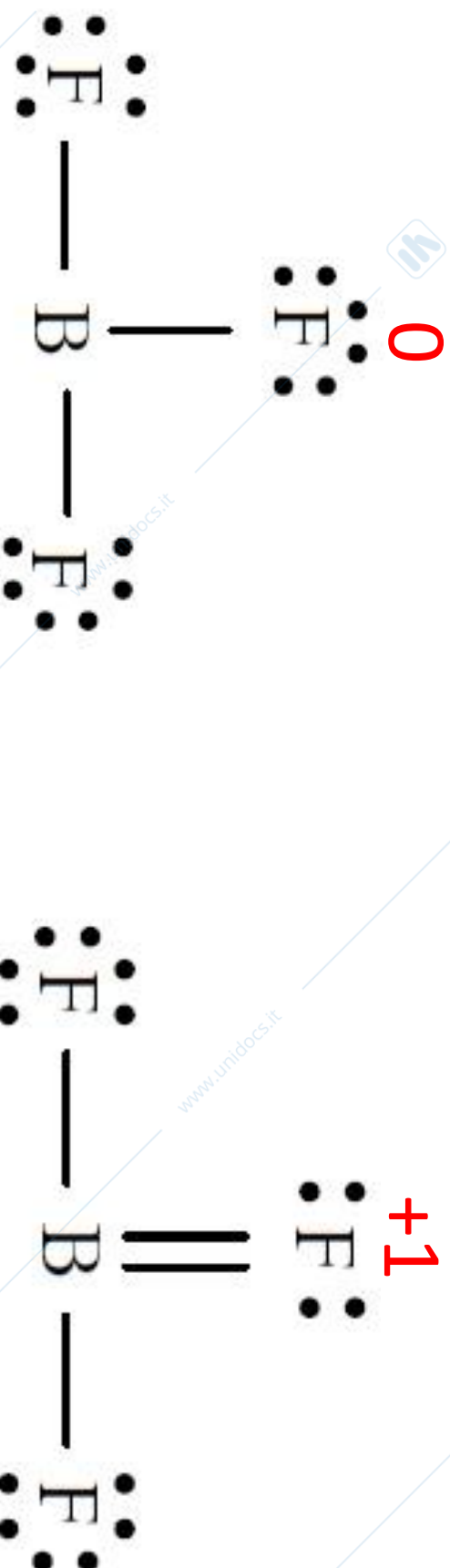


Specie con numero dispari di elettroni



Una molecola con un numero dispari di elettroni è un **radicale**.

Trifloruro di boro



L'energia di ionizzazione del fluoro è così alta che una sua carica formale positiva è improbabile (struttura con legame doppio).

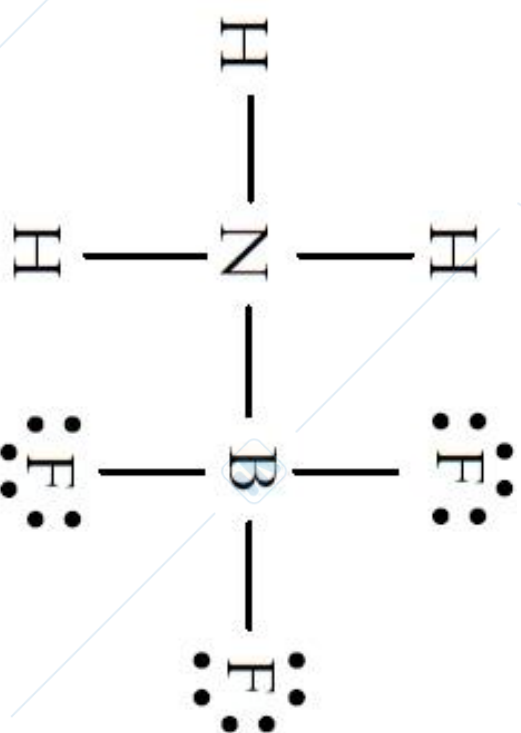
La reale struttura è un ibrido di risonanza dove la forma a legami singoli fornisce il contributo maggiore.

Legame covalente coordinato (legame dativo)

È un legame in cui i due elettroni provengono dal medesimo atomo



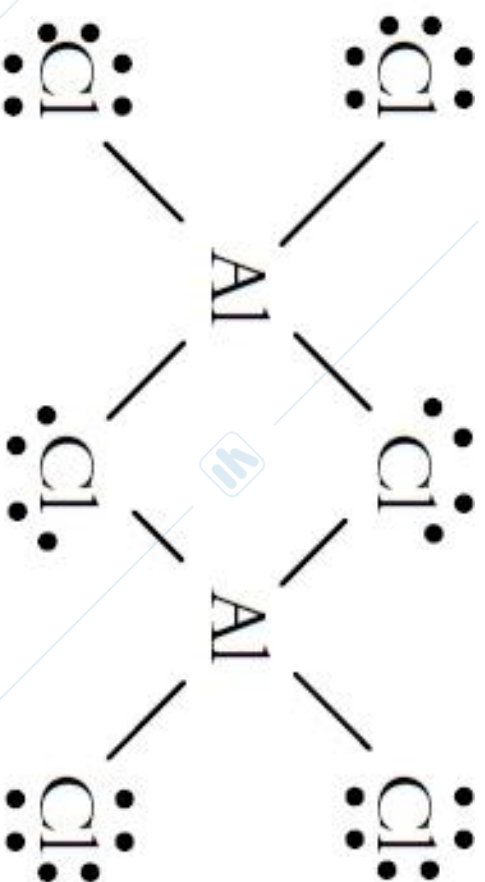
La coppia solitaria dell'ammoniaca completa l'ottetto elettronico del boro costituendo un legame covalente coordinato.



La formazione di dimeri consente il completamento dell'ottetto.

Il cloruro di alluminio è un solido volatile bianco vaporizza a 180°C formando molecole di Al_2Cl_3 .

Un **atomo di cloro dell' $AlCl_3$** cede una sua **coppia solitaria** per formare un legame covalente coordinato con l'alluminio.



Radicale · NO₂

azoto $N_{aN} = 1$ gruppo 15 (5A) $[He]2s^22p^3$ $N_{eN} = 5$

ossigeno $N_{aO} = 2$ gruppo 16 (6A) $[He]2s^22p^4$ $N_{eO} = 6$

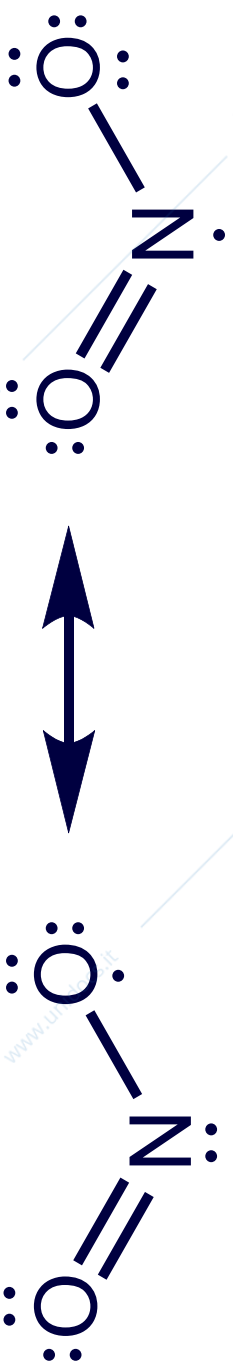
$$N_e = N_{aN}N_{eN} + N_{aO}N_{eO} = 1 \times 5 + 2 \times 6 = 17$$

$$N_{eo} = (N_{aN} + N_{aO}) \times 8 = 3 \times 8 = 24$$

$$N_l = \frac{N_{eo} - N_e}{2} = \frac{24 - 17}{2} = 3,5$$

3 coppie di legame + elettrone solitario (spaiato, disaccoppiato)

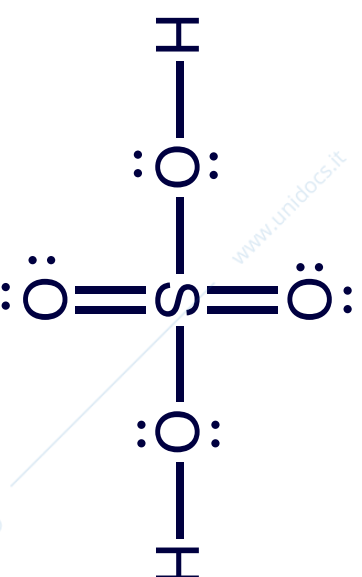
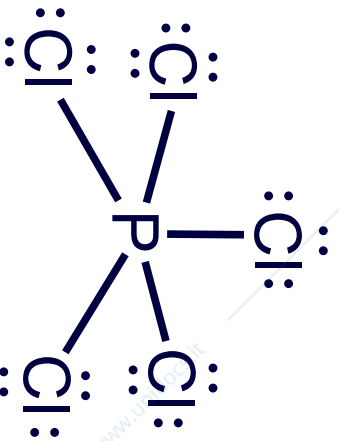
$$N_c = \frac{N_e}{2} - N_l = \frac{17}{2} - 3,5 = 5 \text{ coppie solitarie}$$



La formazione di un dimero consente il completamento dell'ottetto.

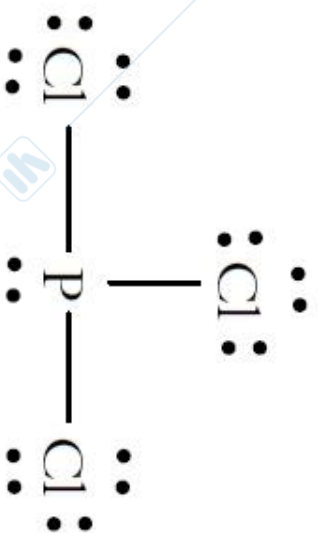


Eccezioni alla regola dell'ottetto Gusci di valenza espansi

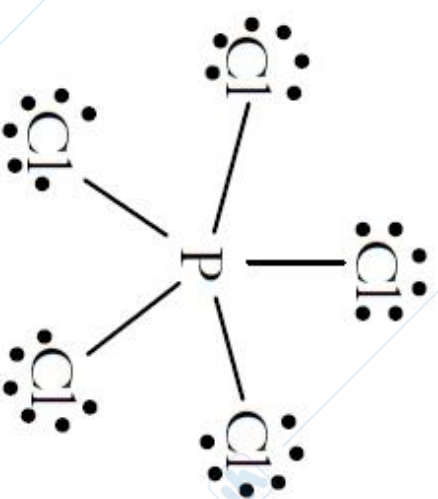


L'espansione del guscio di valenza è possibile solo per i **non metalli del Periodo 3 o più alto** perché questi elementi hanno **orbitali d** disponibili.

Un composto a cui siano legati più atomi di quelli permessi dalla regola dell'ottetto è detto composto *ipervalente*.
L'ipervalenza è spesso associata alla *covalezza variabile*.

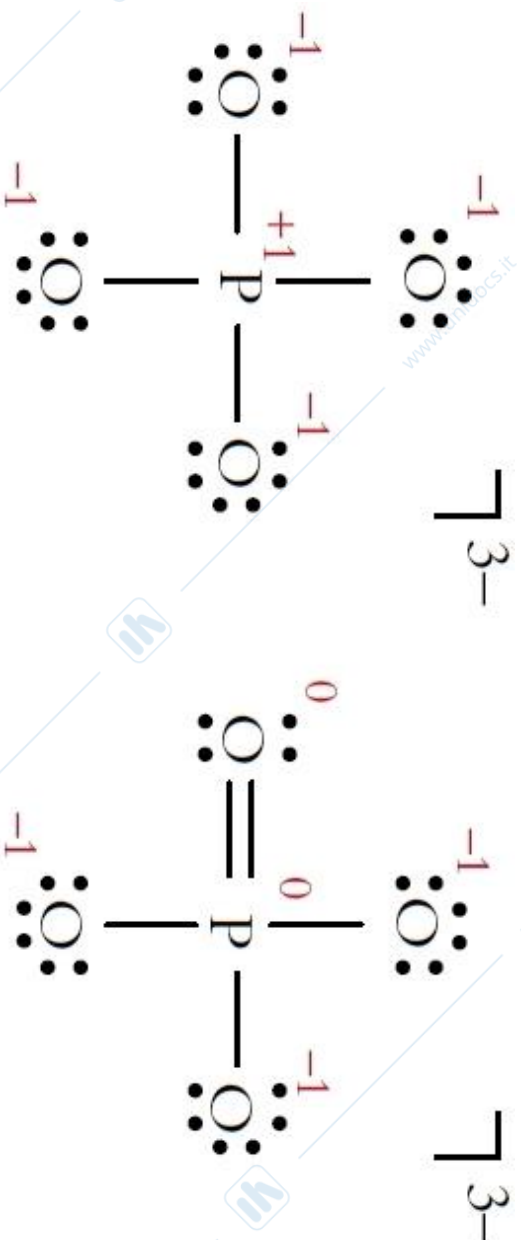


Tricloruro di fosforo, PCl₃



Pentacloruro di fosforo, PCl₅

La struttura più probabile è quella con le cariche formali minime
(P è ipervalente)



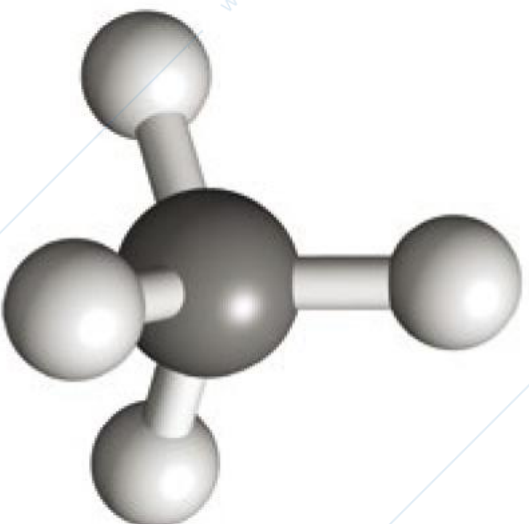
Modello della repulsione tra coppie di elettroni del guscio di valenza

VSEPR (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion)

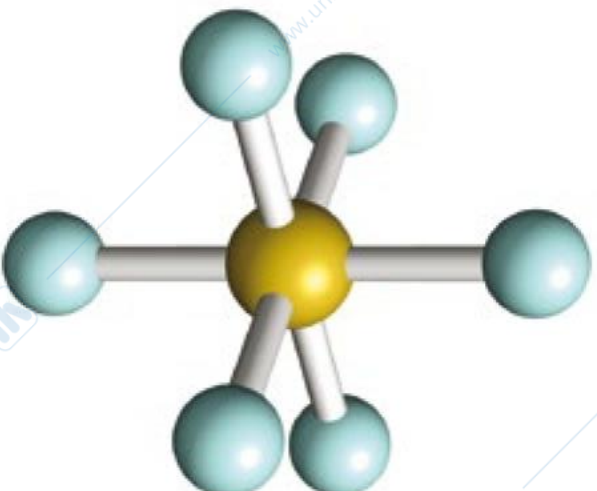
Il modello VSEPR estende la teoria di Lewis aggiungendo delle regole che giustificano la forma delle molecole e spiegano gli angoli di legame.

Regola 1: le regioni ad alta densità elettronica (coppie di legame o coppie solitarie dell'atomo centrale) si respingono a vicenda e, per ridurre al minimo le repulsioni, si dispongono il più possibile lontane le une dalle altre, pur mantenendo la stessa distanza dall'atomo centrale.

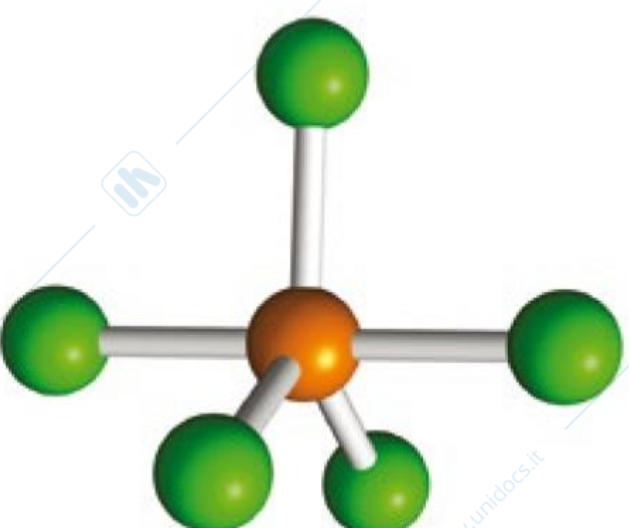
Forma di molecole semplici in assenza coppie solitarie



1 Metano, CH_4



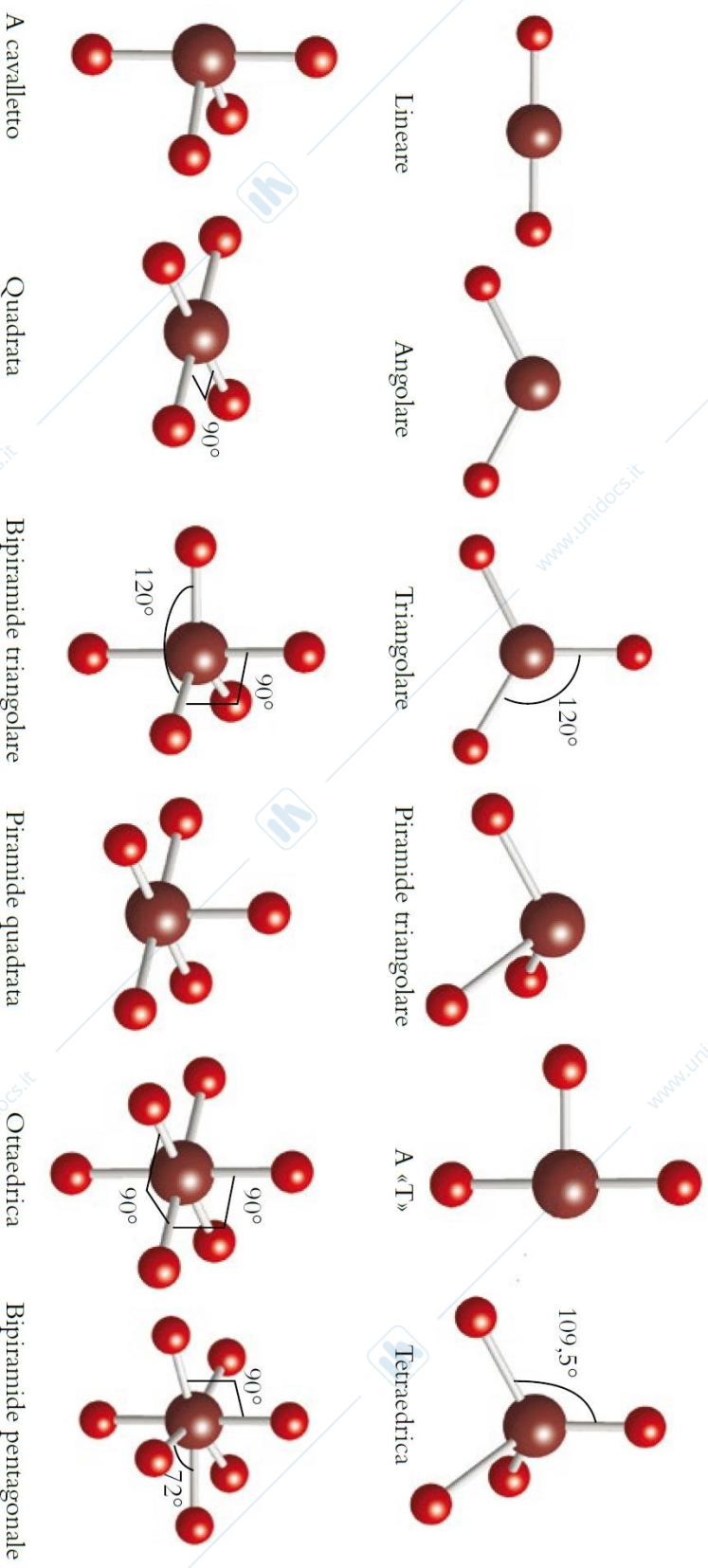
2 Esafluoruro di zolfo, SF_6



3 Pentacloruro di fosforo, PCl_5

Modello VSEPR

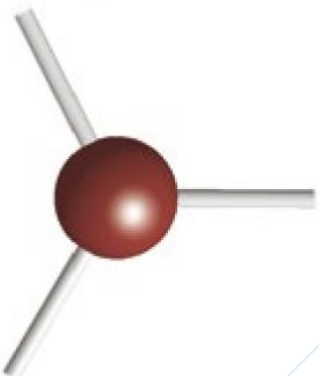
Nome e formula delle **molecole semplici** con i loro angoli di legame. Non sono mostrate le coppie solitarie di elettroni, poiché non sono da considerare nel riconoscere la forma della molecola.



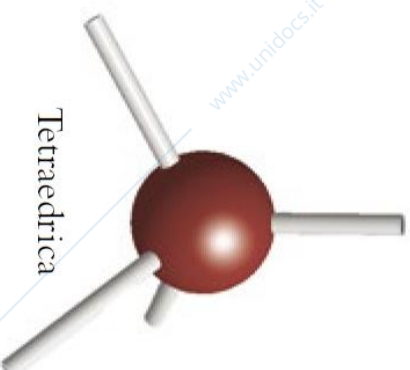
Regioni ad elevata concentrazione elettronica (atomi o coppie solitarie)
Le regioni sono rappresentate da segmenti che partono dall'atomo centrale.



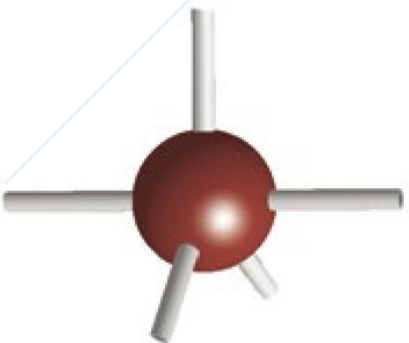
Lineare



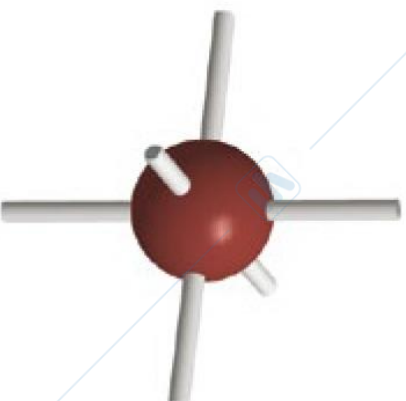
Triangolare planare



Tetraedrica



Bipiramidale
triangolare



Ottaedrica



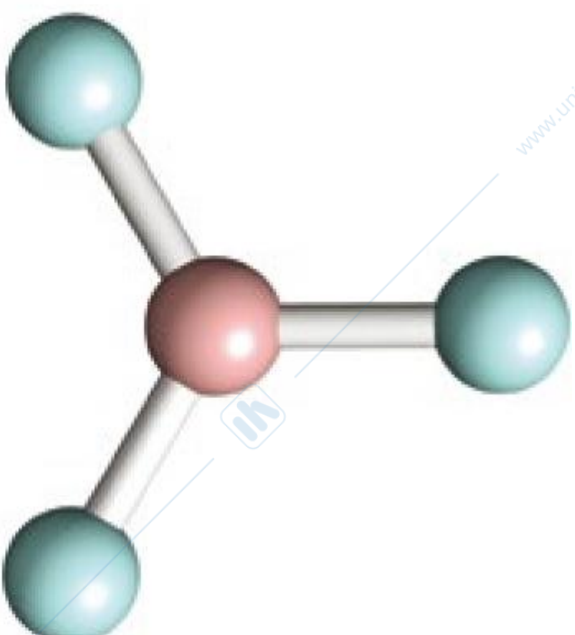
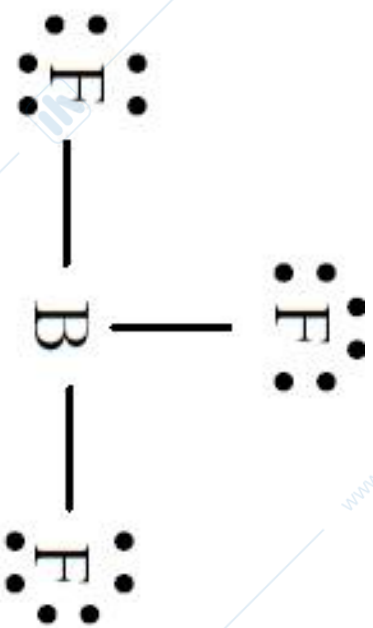
Bipiramidale
pentagonale

- Le disposizioni delle **coppie di legame** e delle **coppie solitarie** definiscono l'**assetto elettronico** della molecola.
- La collocazione degli atomi definisce la **forma della molecola**.
- La denominazione della **forma molecolare** considera solo la posizione degli atomi non quella delle coppie solitarie.
- Le molecole semplici con un atomo centrale e prive di coppie solitarie si presentano in forme geometriche regolari in cui assetto elettronico e forma molecolare coincidono.

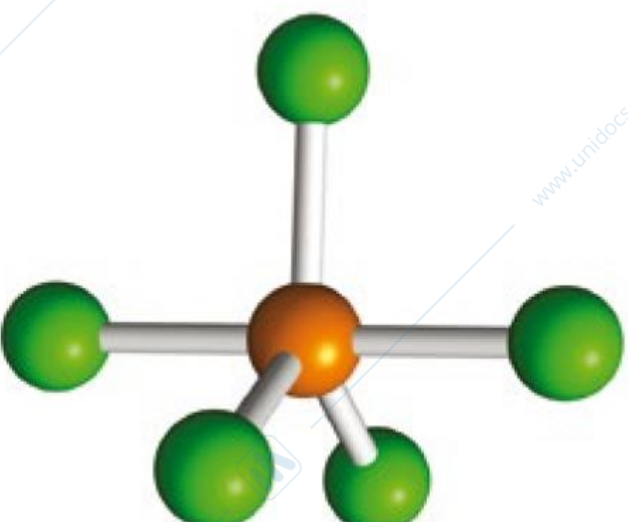
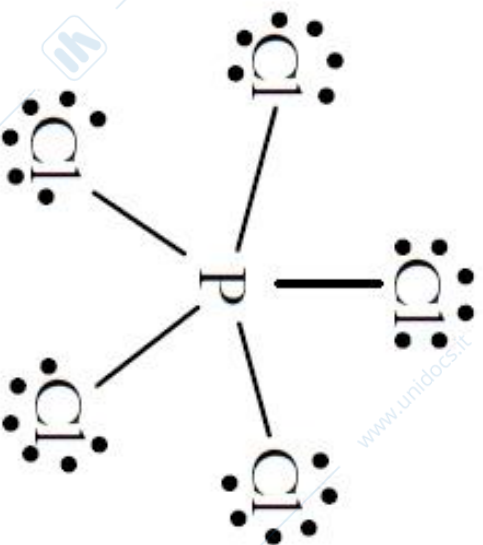


Cloruro di berillio, BeCl₂

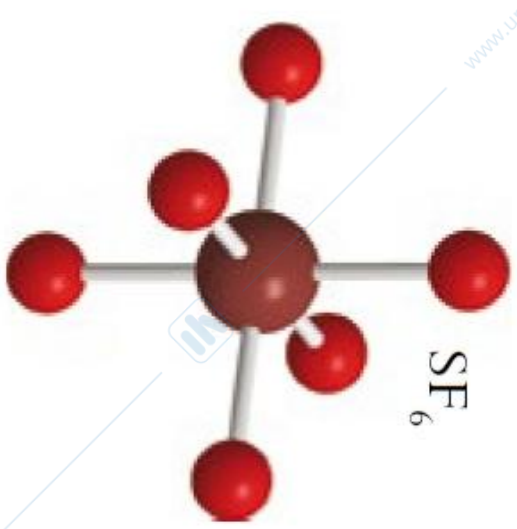
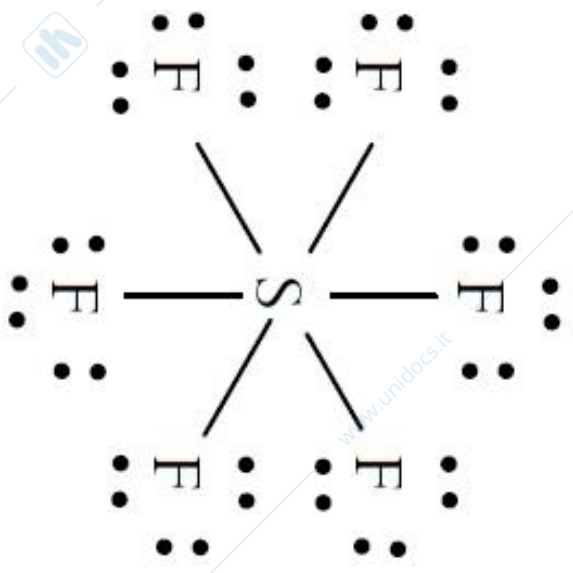
Trifluoruro di boro: assetto e forma triangolare planare



Pentacloruro di fosforo: assetto e forma bipiramidale triangolare



Esafluoruro di zolfo: assetto e forma ottaedrica



Legami multipli

Regola 2: un legame multiplo è trattato come una singola regione a elevata densità elettronica.

Le coppie elettroniche di un legame multiplo rimangono insieme e respingono congiuntamente gli altri legami o le coppie solitarie.

Esempi

Anidride carbonica ha una forma lineare analoga al cloruro di berillio nonostante i doppi legami $O=C=O$.

Le strutture di risonanza dello ione carbonato hanno una forma triangolare planare nonostante la presenza di un doppio legame.



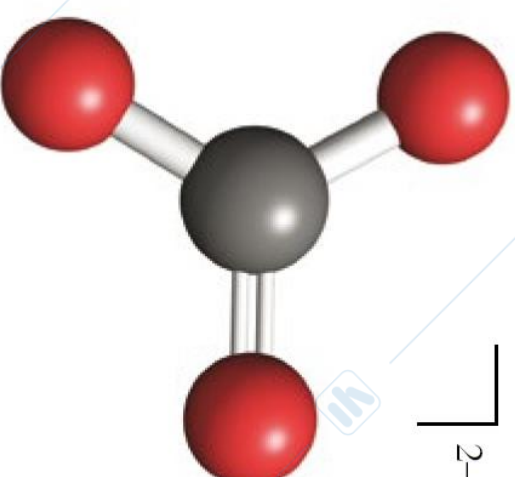
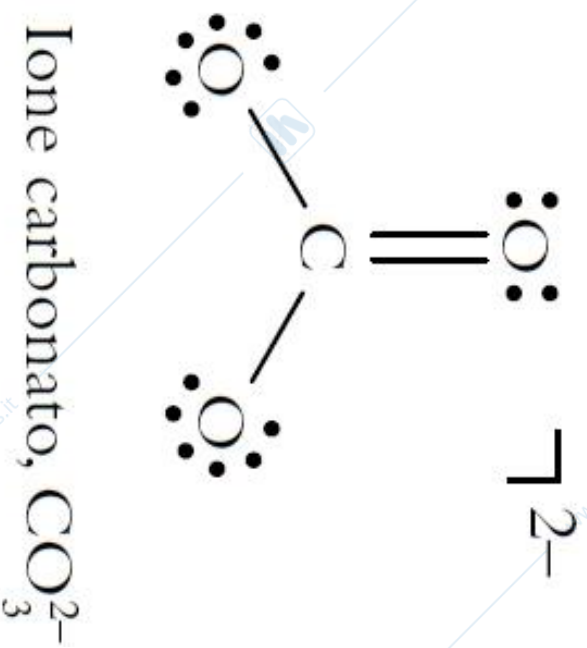
Cloruro di berillio, BeCl₂



Diossido di carbonio, CO₂

I legami singoli e multipli sono considerati equivalenti nella definizione della forma molecolare per cui non è più rilevante quale struttura di risonanza si prende in considerazione.

Le strutture di risonanza dello ione carbonato ha una forma triangolare planare nonostante la presenza di un doppio legame.

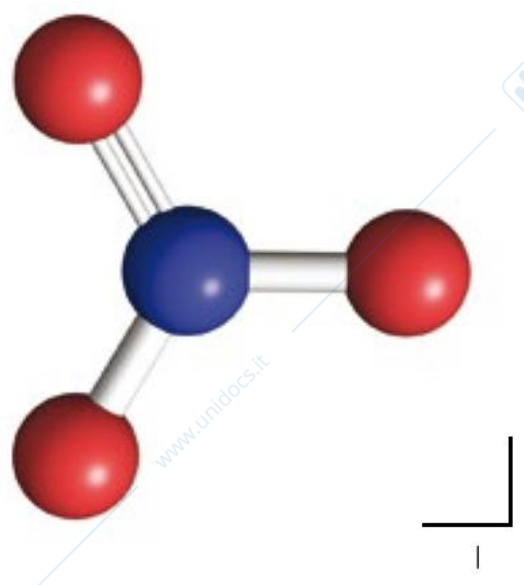


www.unidocs.it

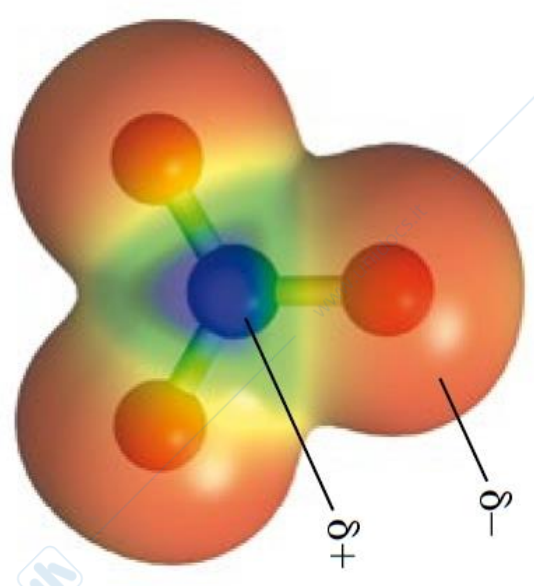
www.unidocs.it

www.

14 Ione nitrato, NO_3^-



15 Ione nitrato, NO_3^-

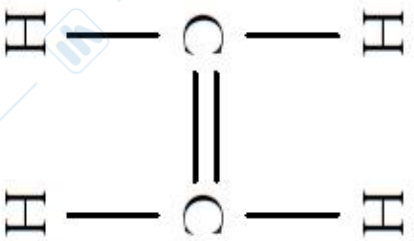


www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

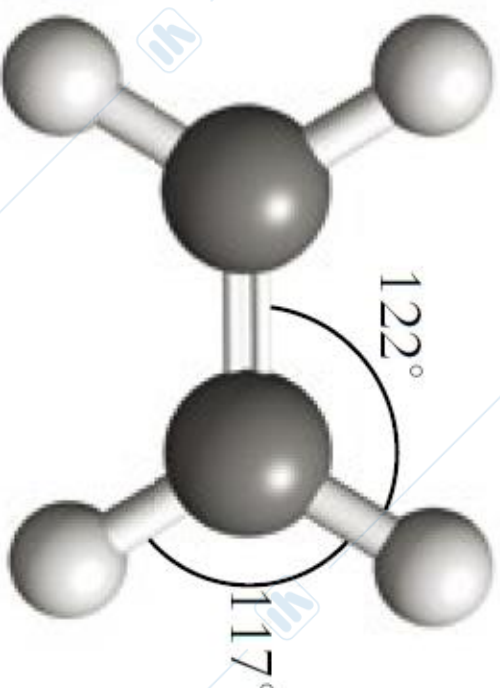
www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Quando si hanno **più atomi in posizione centrale**, il legame attorno a ciascuno di essi si considera in modo indipendente.

Etene. Per prevedere la forma dell'etene (etilene) ciascun atomo di carbonio va considerato separatamente.



Etene, C_2H_4



Molecole con coppie solitarie sull'atomo centrale

Regola 3: tutte le regioni ad alta densità elettronica, siano esse *coppie di legame o coppie solitarie*, entrano nella definizione dell'assetto elettronico, ma la **forma della molecola è determinata soltanto dalla posizione degli atomi.**

Nel caso di molecole che presentano coppie solitarie sull'atomo centrale è utile impiegare la **formula VSEPR generica**



A: atomo centrale

X: atomo legato all'atomo centrale

E: coppia solitaria

Le molecole con formula VSEPR uguale hanno il medesimo assetto elettronico e la stessa forma molecolare.

Se l'atomo centrale è privo di coppie solitarie assetto elettronico e forma molecolare coincidono

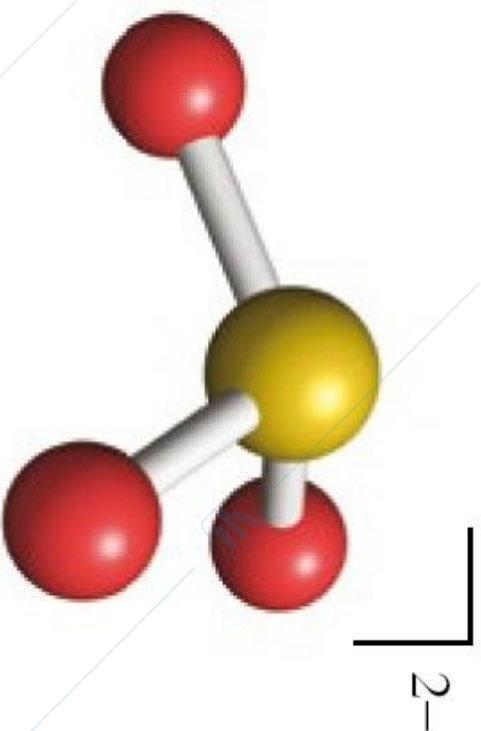
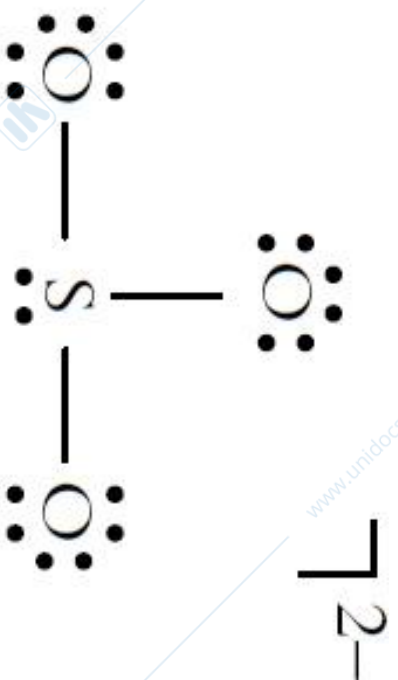


AX_3E

Forma molecolare piramidale triangolare

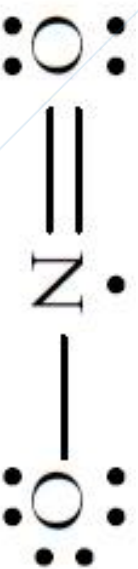
Assetto elettronico tetraedrico

Ione solfito SO_3^{2-}

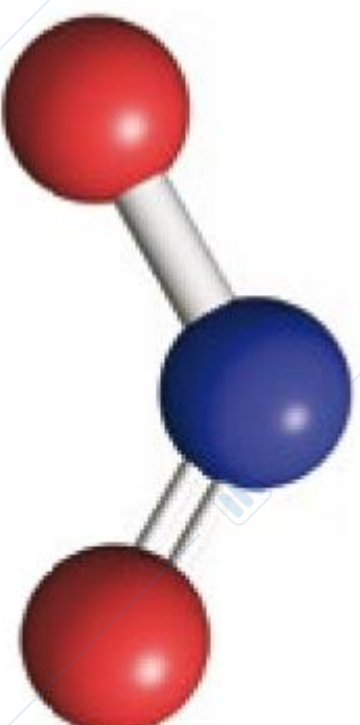


Effetto di un elettrone spaiato sull'atomo centrale

Un singolo elettrone spaiato sull'atomo centrale costituisce anch'esso una regione ad elevata densità elettronica; nel determinare la forma della molecola è trattato allo stesso modo di una coppia solitaria.

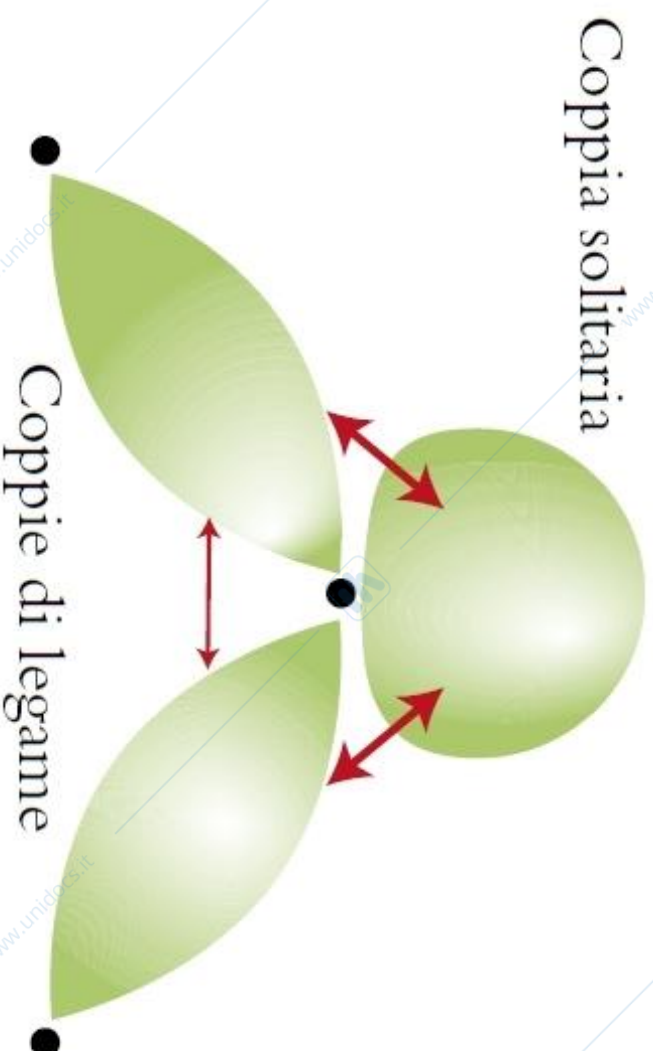


Diossido d'azoto, NO₂



Effetto repulsivo delle coppie solitarie

- La coppia solitaria essendo meno vincolata rispetto a quella di legame, si appropria di un volume maggiore.
- Le coppie di legame si allontanano dalla coppia solitaria per attenuare la repulsione.
- Si ha una moderata compressione dell'angolo di legame.

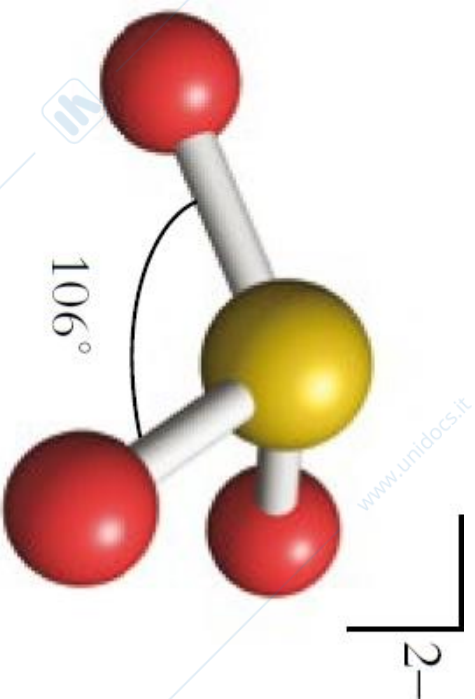


Regola 4: le intensità delle repulsioni sono nell'ordine:

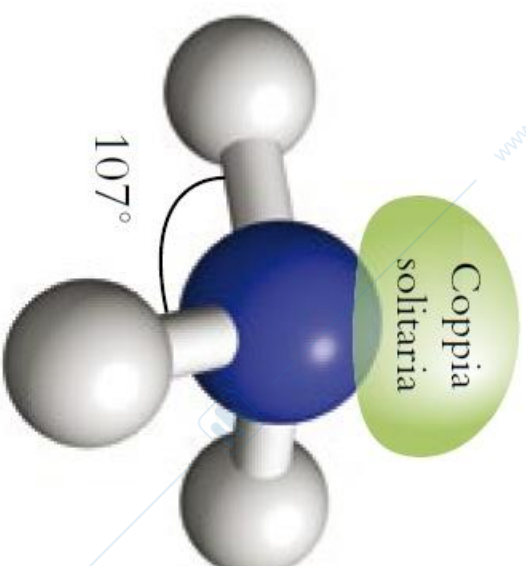
coppia solitaria-coppia solitaria > coppia solitaria-coppia di legame
coppia solitaria-coppia di legame > coppia di legame-coppia di legame.

Effetto repulsivo coppia solitaria

Riduzione dell'angolo tetraedrico



Ione solfito SO_3^{2-}



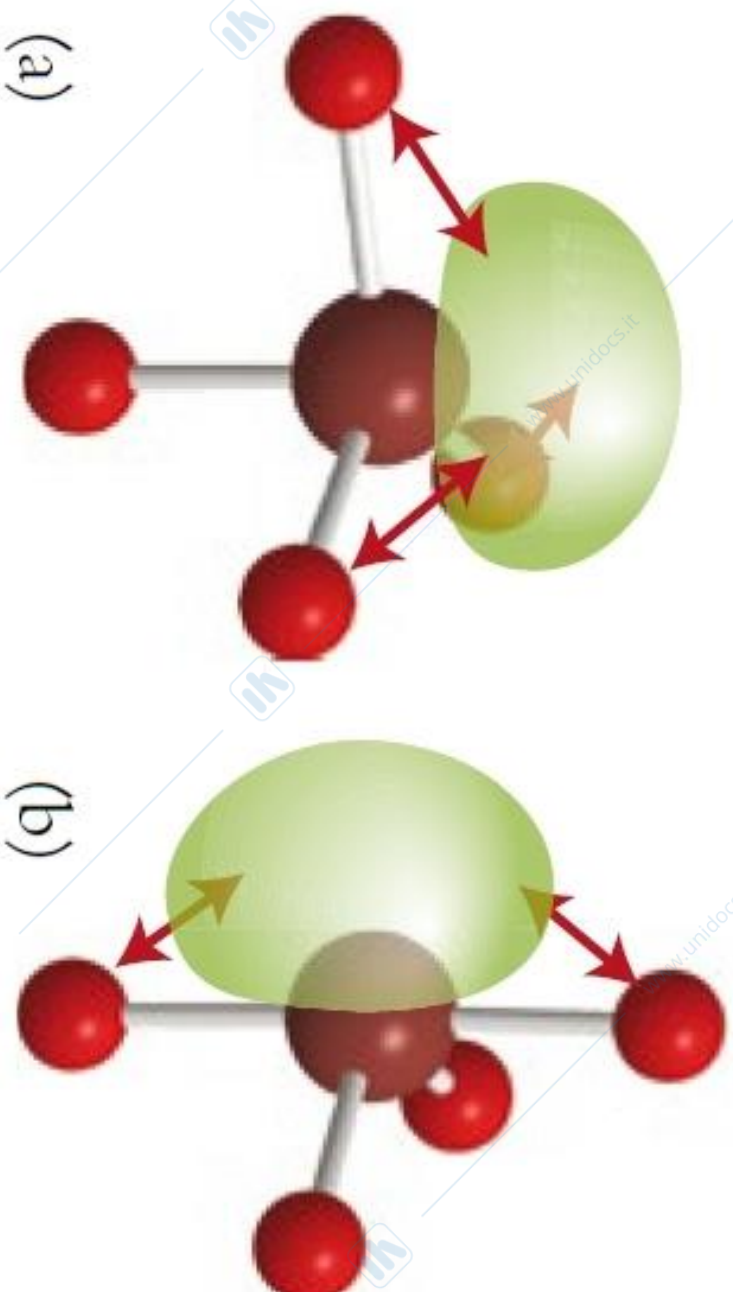
Ammoniaca NH_3

Posizione assiale o equatoriale di una coppia solitaria

a) Una coppia solitaria in posizione assiale è vicina a tre atomi equatoriali.

b) Una coppia solitaria in posizione equatoriale è vicina a due atomi assiali.

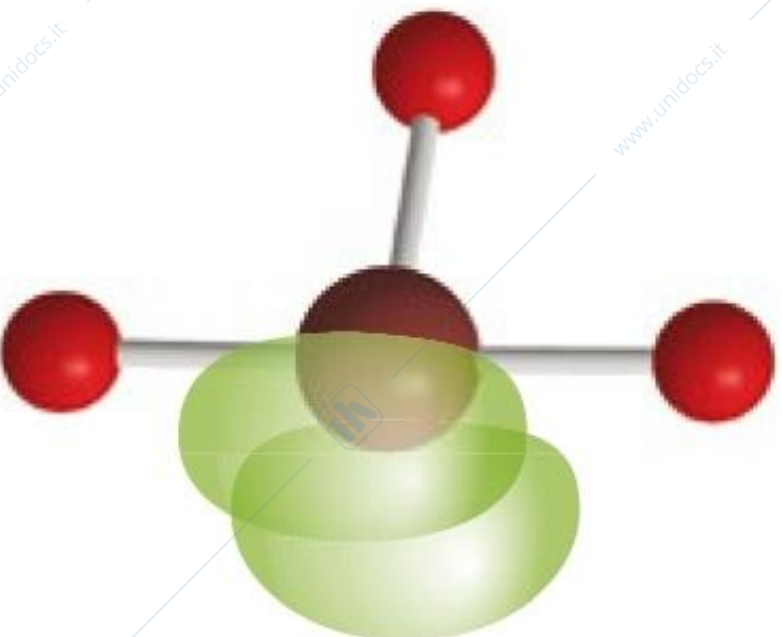
La posizione equatoriale è più favorevole.



Molecola AX_3E_2

Le due coppie solitarie adottano posizioni equatoriali, allontanandosi leggermente l'una dall'altra.

La molecola assume una forma a T.



Le molecole di **uguale formula VSEPR** hanno la stessa forma molecolare anche se gli **angoli di legame possono differire leggermente**.

AX_2E - assetto elettronico è triangolare planare, forma angolare.

