

Disposizione dei gruppi di elettroni e forma molecolare

La geometria molecolare è la disposizione tridimensionale dei atomi legati all'atomo centrale. E' definita solo dalla posizione relativa dei nuclei.

La geometria/forma molecolare può essere classificata con la notazione



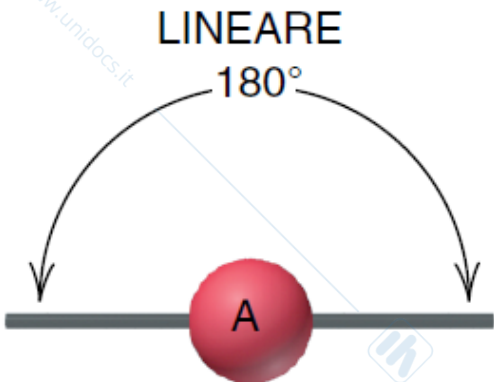
A = atomo centrale

X = coppie di e⁻ di legame

E = coppie di e⁻ di non legame

***m* e *n* numeri interi**

La singola forma molecolare della disposizione lineare dei gruppi di elettroni

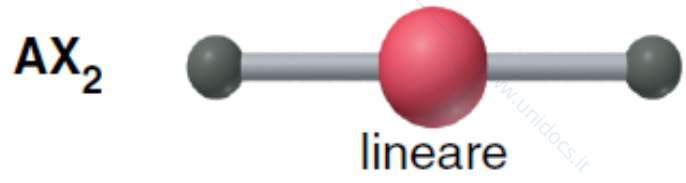


A =

X =

E =

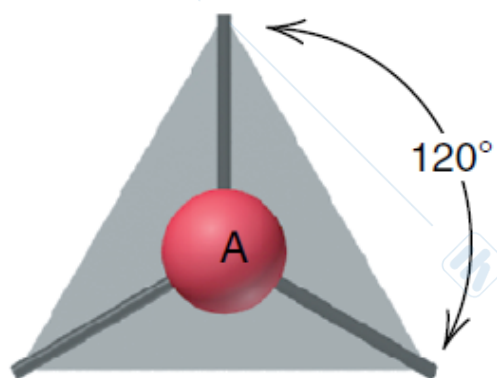
legenda



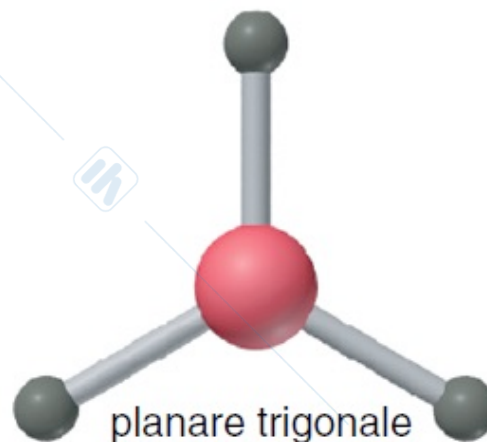
Esempi: CS_2 , HCN, BeF_2

Le due forme molecolari della disposizione trigonale planare dei gruppi di elettroni

PLANARE TRIGONALE

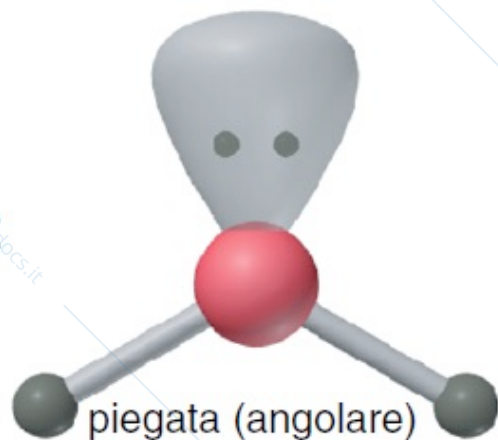


AX_3

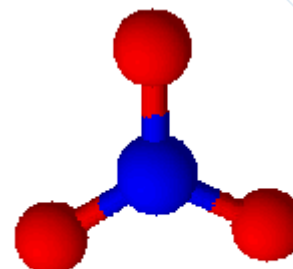


Esempi: SO_3 , BF_3 , NO_3^-

AX_2E

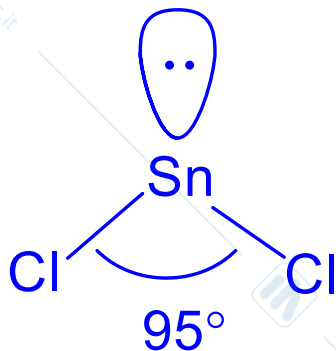


Esempi: SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$



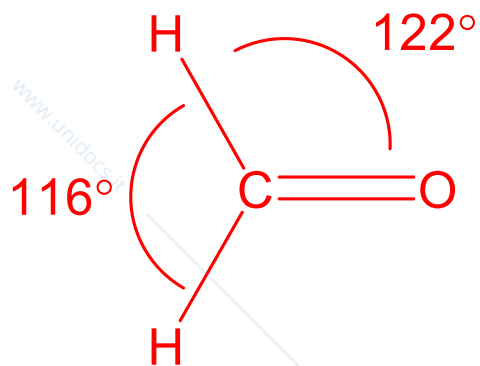
Fattori che influenzano gli angoli di legame

Coppie solitarie (Lone Pairs)



Una coppia solitaria respinge gli elettroni di legame più fortemente rispetto a quanto le coppie di elettroni di legame si respingano mutuamente.

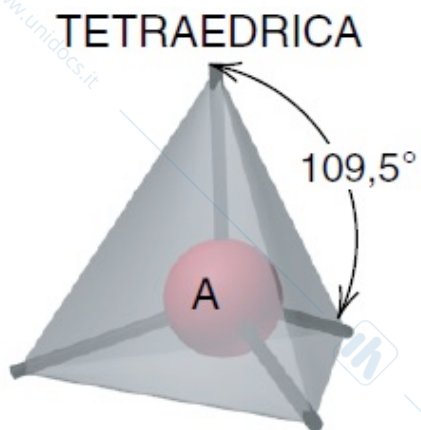
Doppi legami



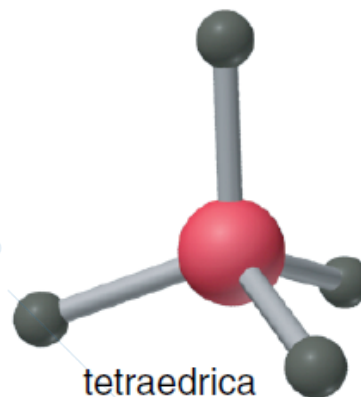
L'angolo ideale è 120°

In un doppio legame c'è una densità elettronica maggiore che in un legame singolo: la maggiore densità elettronica respinge i due legami singoli più fortemente rispetto a quanto essi si respingano mutuamente.

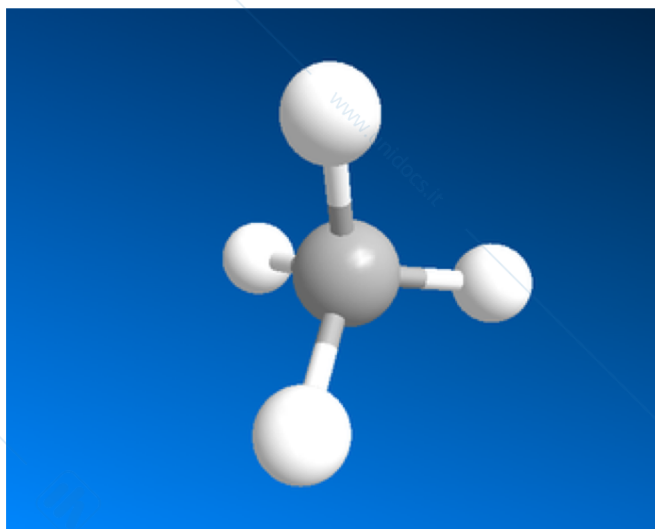
Le tre forme molecolari della disposizione tetraedrica dei gruppi di elettroni



AX_4

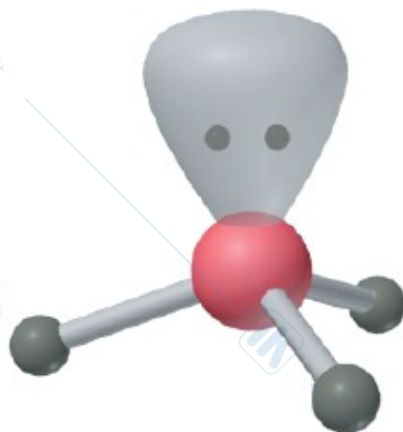


Esempi: CH_4 , $SiCl_4$, SO_4^{2-} , ClO_4^-



Le tre forme molecolari della disposizione tetraedrica dei gruppi di elettroni

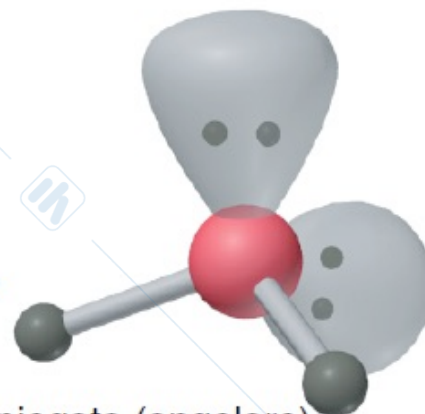
AX_3E



piramidale trigonale

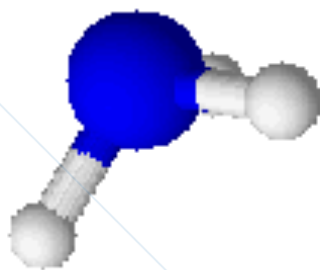
Esempi: NH_3 , PF_3 , ClO_3 , H_3O^+

AX_2E_2

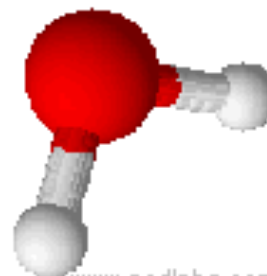


piegata (angolare)

Esempi: H_2O , OF_2 , SCl_2



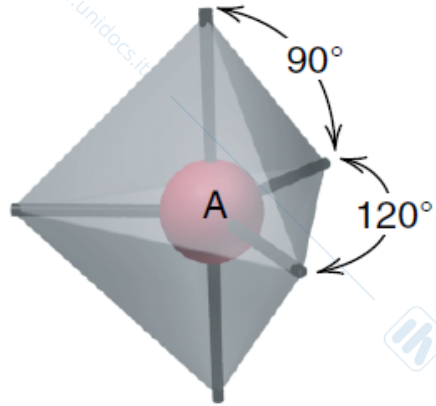
www.acdlabs.com



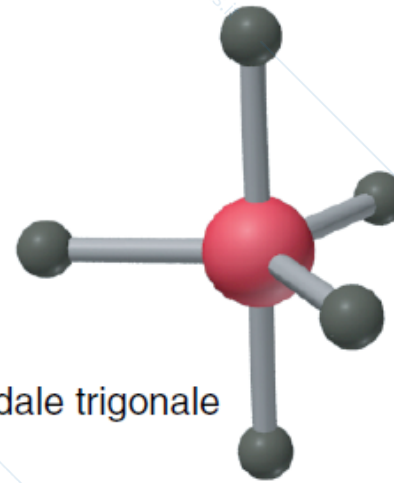
www.acdlabs.com

Le quattro forme molecolari della disposizione a bpiramide trigonale dei gruppi di elettroni

BIPIRAMIDALE TRIGONALE

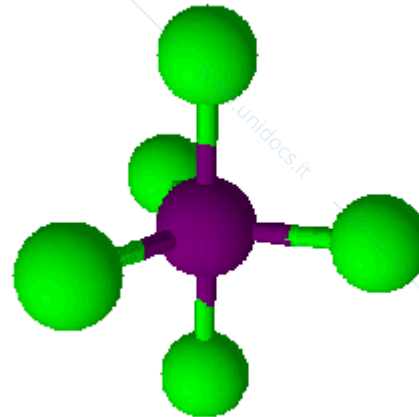


AX_5



bipiramidale trigonale

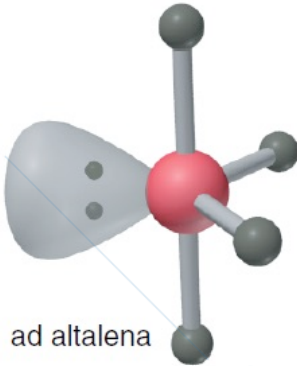
Esempi: PF_5 , AsF_5 , SOF_4



www.acdlabs.com

Le quattro forme molecolari della disposizione a bpiramide trigonale dei gruppi di elettroni

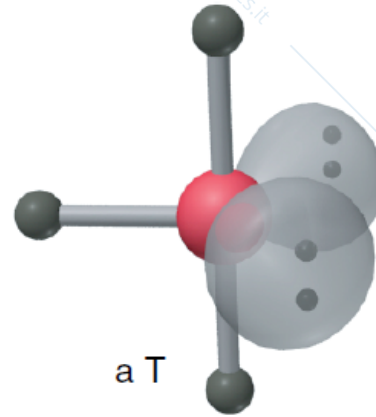
AX_4E



ad altalena

Esempi: SF_4 , XeO_2F_2 , IF_4^+ , $IO_2F_2^-$

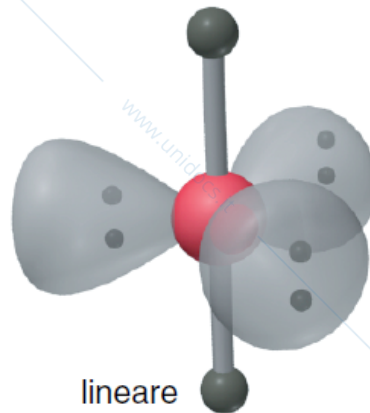
AX_3E_2



a T

Esempi: ClF_3 , BrF_3

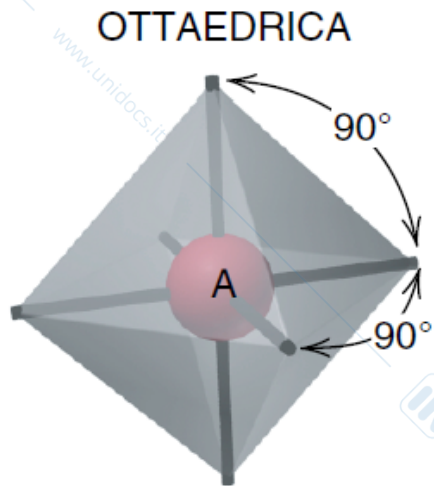
AX_2E_3



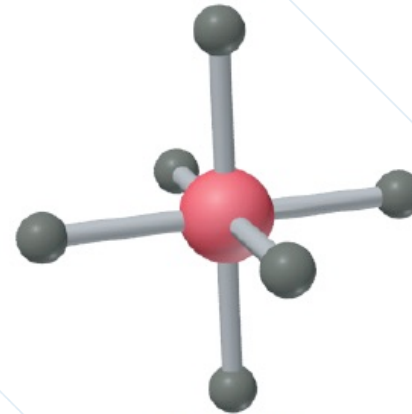
lineare

Esempi: XeF_2 , I_3^- , IF_2^-

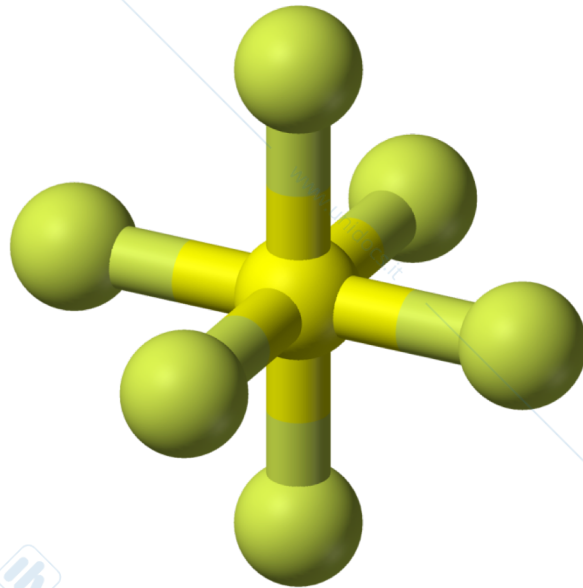
Le tre forme molecolari della disposizione ottaedrica dei gruppi di elettroni



AX_6

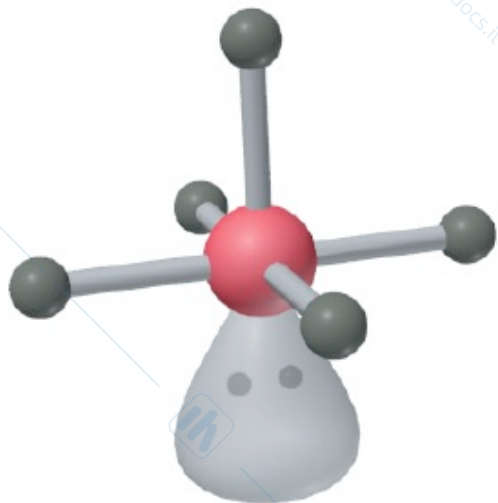


Esempi: SF_6 , IOF_5



Le tre forme molecolari della disposizione ottaedrica dei gruppi di elettroni

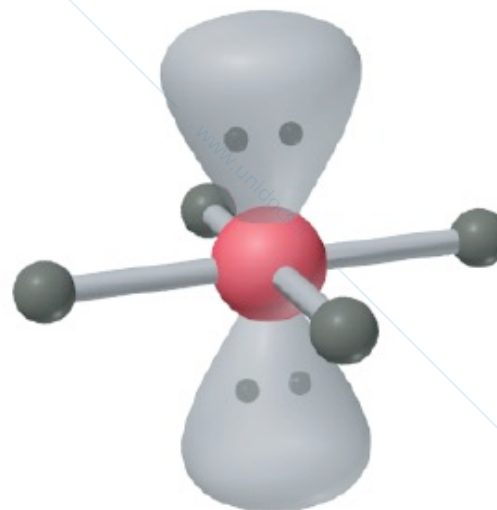
AX_5E



piramidale quadrata

Esempi: BrF_5 ,

AX_4E_2



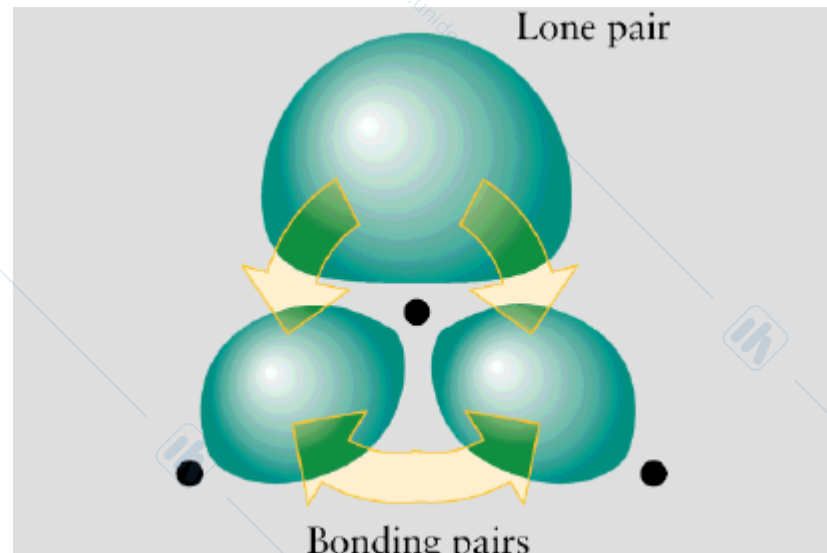
planare quadrata

Esempi: XeF_4 , ICl_4^-

- **I doppietti non condivisi richiedono più spazio di quelli condivisi**
- **Esiste un ordine di repulsioni elettroniche**

$$\text{lp/lp} > \text{lp/bp} > \text{bp/bp}$$

- **lp = doppietto non condiviso (lone pair)**
- **bp = doppietto condiviso (bond pair)**



STATI DI AGGREGAZIONE

GAS

GAS

HCl
NH₃
SO₂

O₂
N₂
CO₂

SOLIDO

SOLIDO

PROTEINE
C₆H₁₂O₆

I₂

LIQUIDO

LIQUIDO

H₂O
CHCl₃
C₂H₅OH

Br₂

Confronto macroscopico Tra gas, liquidi e solidi

**Stato di
Aggregazione**

Forma e Volume

Compressibilità

Fluidità

GAS

Assume la forma e il volume del recipiente

Alta

Alta

LIQUIDO

Assume la forma del recipiente ma ha volume proprio

Molto bassa

Moderata

SOLIDO

Ha forma e volume propri

Quasi nulla

Quasi nulla

- **Solidi & liquidi sono *stati condensati***
 - **Atomi, ioni, molecole sono vicini l'uno all'altro**
 - **Molto poco comprimibili**
- **Liquidi & gas sono *fluidi***
 - **Fluiscono facilmente**
- ***Le attrazioni intermolecolari sono forti in liquidi & solidi***

Forze di Van der Waals

In chimica, le forze di van der Waals, chiamate così in onore dello studioso Johannes Diderik van der Waals che ne formula la legge nel 1873, sono forze attrattive o repulsive tra molecole. Il termine *forza di van de Waals* include tre tipi diversi di interazione intermolecolari:

- **forza dipolo permanente-dipolo permanente (o forza di Keesom)**
- **forza dipolo permanente-dipolo indotto (o forza di Debye)**
- **forza dipolo indotto istantaneo-dipolo indotto istantaneo (o forza di dispersione di London)**

Occasionalmente questo termine si generalizza indicando la totalità delle forze intermolecolari.

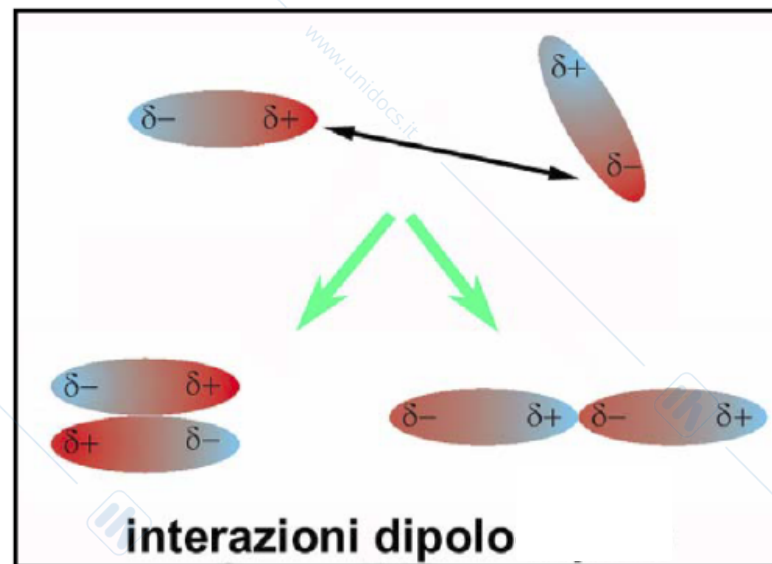
INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO

Le sostanze molecolari polari hanno di solito T_{fus} e T_{eb} più alte di quelle di sostanze non polari, di pari peso molecolare. Le molecole polari interagiscono tra loro con energia di interazione, V , tra due dipoli permanenti μ_A e μ_B distanti r tra loro pari a

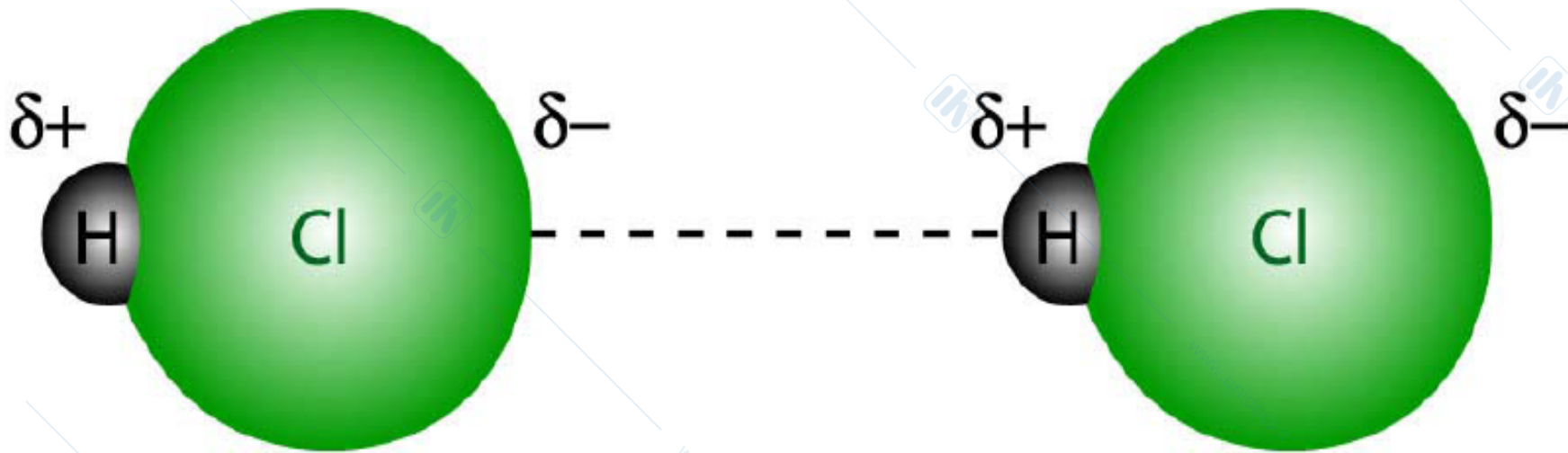
$$V = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 k_B T}$$

$$k_B = 1,3806488 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Dove k_B è la costante di Boltzmann. L'interazione diminuisce al crescere della distanza e della temperatura T



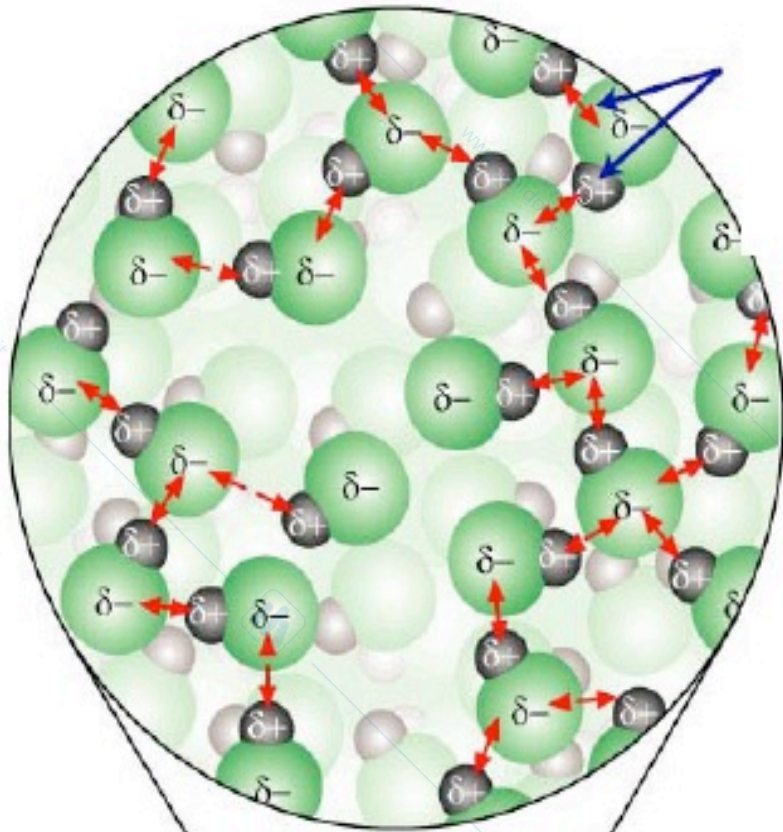
Interazione Dipolo-Dipolo



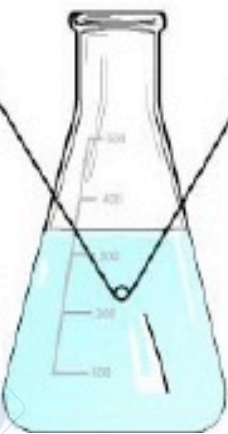
Si verificano in molecole che hanno già legami polarizzati. Es. HCl, CH_3Cl

In queste molecole, l'estremità positiva di una molecola attrae l'estremità negativa della stessa molecola adiacente, formando tra le molecole legami di tipo elettrostatico. Questi legami intermolecolari sono molto deboli

Le molecole polari sono tenute insieme da attrazioni dipolo-dipolo che si rompono e riformano continuamente mentre le molecole si muovono nel liquido



Interazioni dipolo-dipolo in un liquido



Interazione Dipolo permanente-Dipolo indotto

Una molecola polare può dare luogo ad una interazione intermolecolare attrattiva nei confronti di una molecola apolare a distanza r , inducendo su di essa momento di dipolo indotto proporzionale all'intensità del campo elettrico generato dal dipolo permanente

$$\mu_{\text{indotto}} = \alpha E$$

α è la polarizzabilità della molecola ed ha unità di misura $\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$. Di solito si usa il parametro α'

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad 4\pi\epsilon_0 = 1,1125 \times 10^{-10} \text{ C}^2\text{m}^{-1}\text{J}^{-1}$$

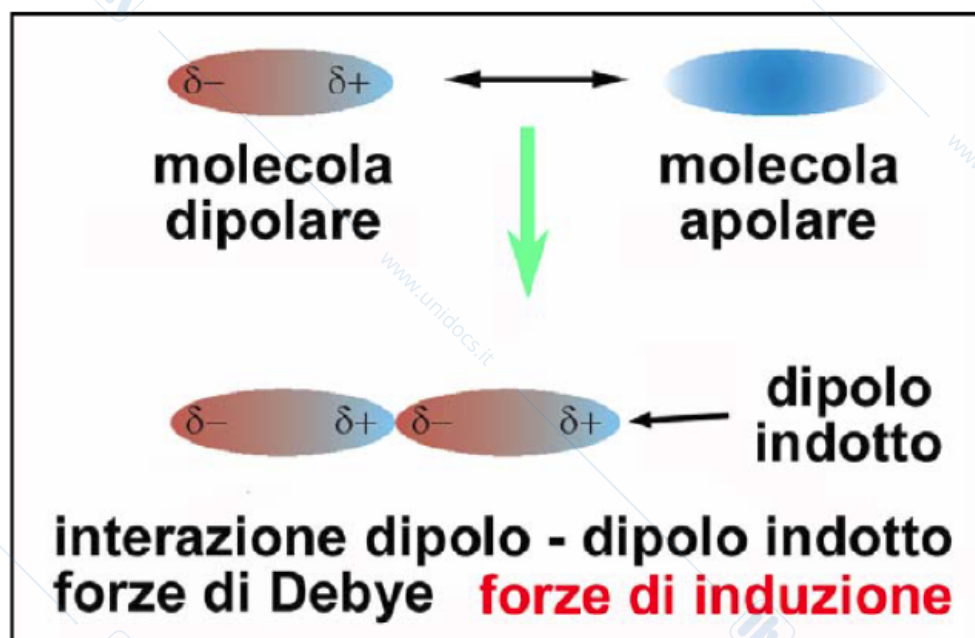
Poiché α' ha le dimensioni di un volume, viene chiamata volume di polarizzabilità della molecola non polare

sostanza	He	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆	CCl ₄
α' ($\text{\AA}^3=10^{30}\text{m}^3$)	0.2	0.8	1.77	2.60	2.63	10.4	10.5

Interazione Dipolo permanente-Dipolo indotto

L'energia di interazione intermolecolare attrattiva dipolo permanente-dipolo indotto è quindi data da

$$V = -\frac{\alpha' \mu^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^6}$$



Interazione Dipolo istantaneo-Dipolo indotto



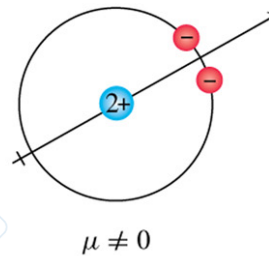
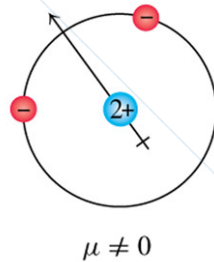
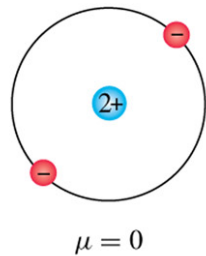
Anche fra molecole di sostanze apolari deve esistere una forma di attrazione, visto che anche tali sostanze sono in grado di liquefare e solidificare.

La forza corrispondente a questa interazione si chiama forza di dispersione di London e si origina dalla presenza di dipoli istantanei, che anche le molecole apolari possiedono, dovuti alla fluttuazione della carica elettronica.

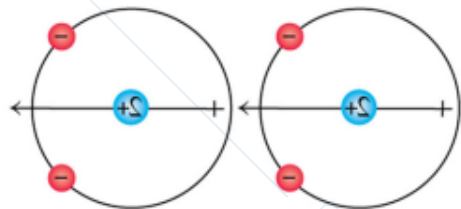
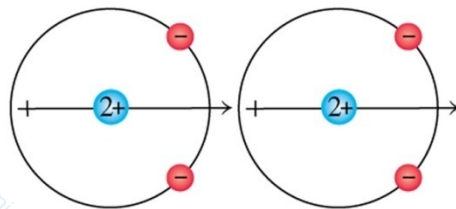
Un dipolo istantaneo induce un dipolo sulla molecola adiacente generando l'interazione attrattiva.

L'intensità dell'interazione dipende dalla polarizzabilità delle molecole in quanto il momento dipolare istantaneo dipende dalla mobilità degli elettroni.

Dipolo istantaneo



Dipolo indotto

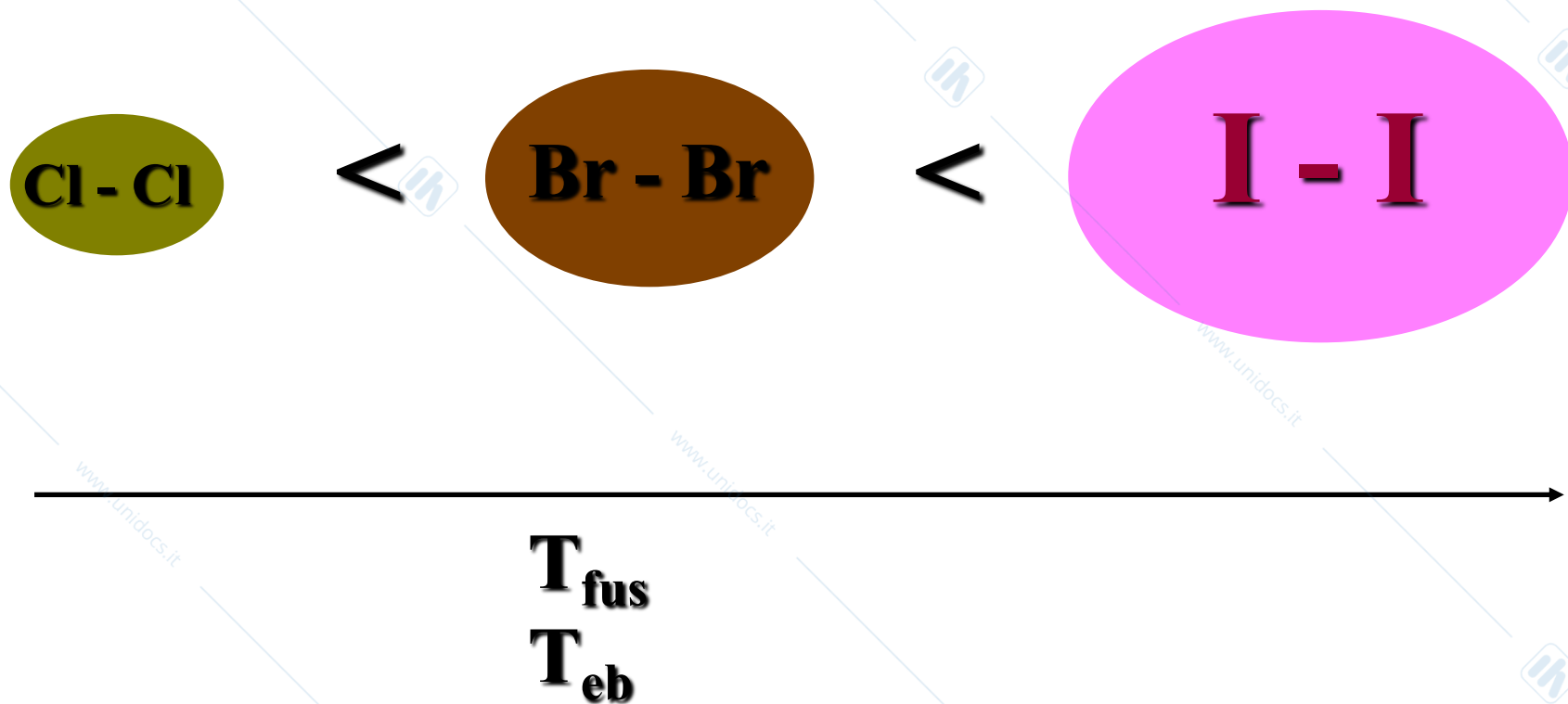


$$V = -\frac{3 I \alpha^2}{4 r^6}$$

I è l'energia di ionizzazione dell'atomo o della molecola

V si annulla rapidamente con la distanza

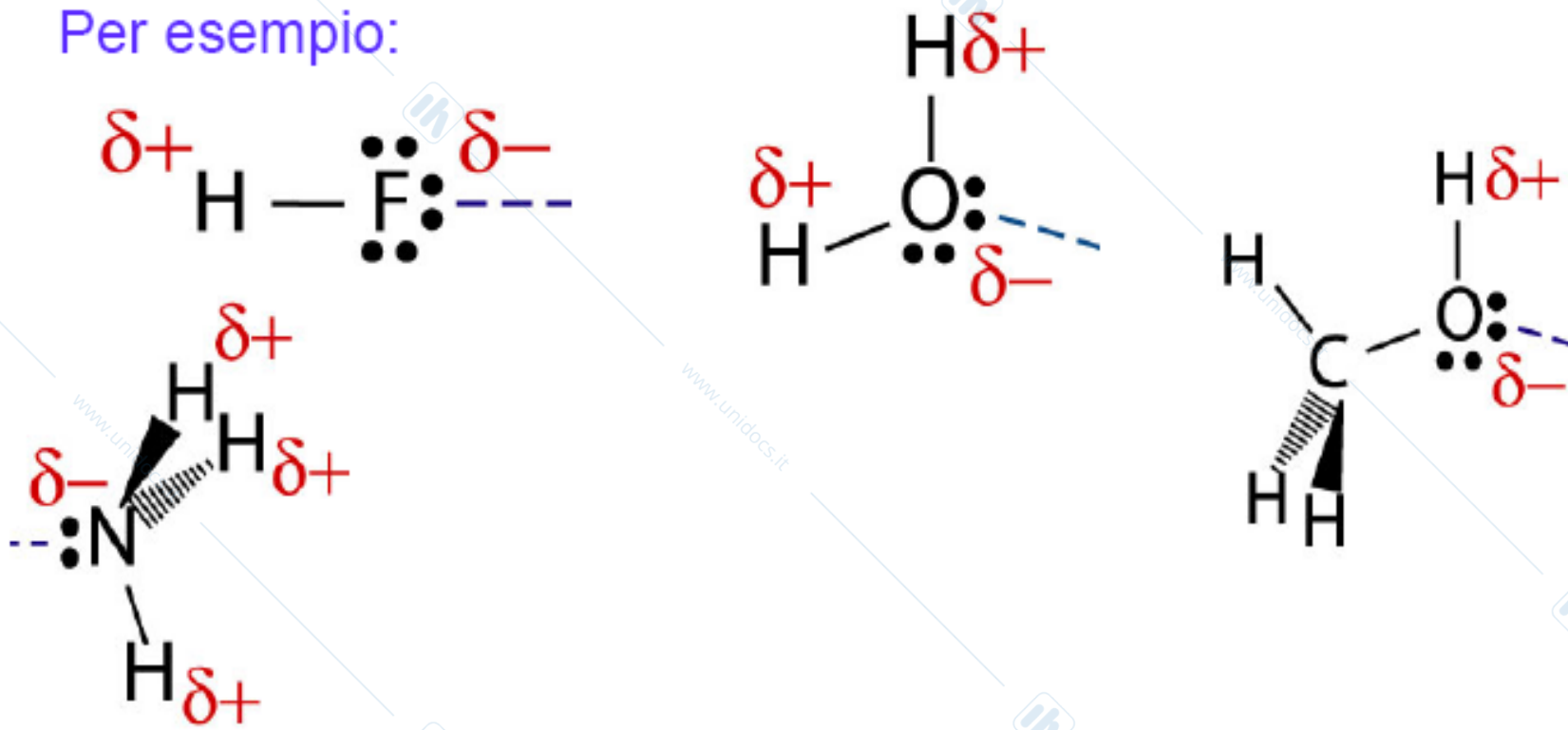
La polarizzabilità di una molecola non polare è tanto più grande quanto maggiori sono le dimensioni della molecola stessa



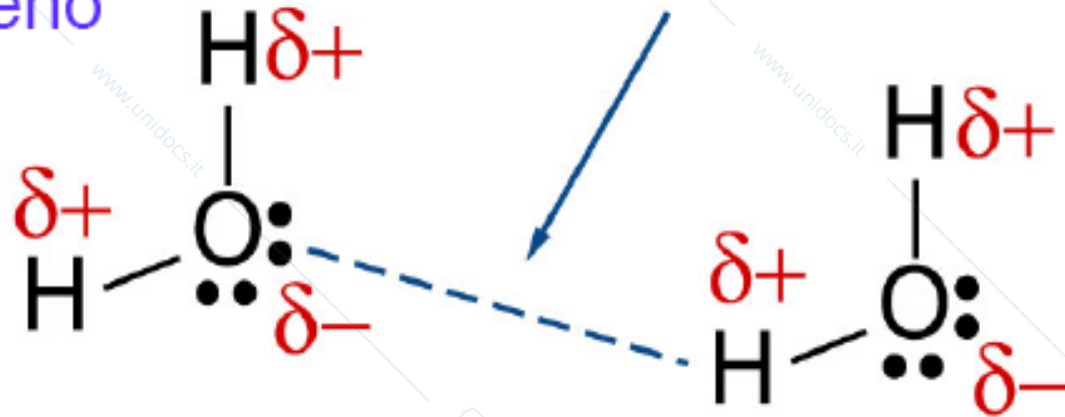
Legame ad idrogeno

Il legame a idrogeno si realizza in molecole in cui un atomo di idrogeno è legato a un ossigeno (O) un azoto (N) o un atomo di fluoro (F), cioè elementi elettronegativi con elettroni non condivisi.

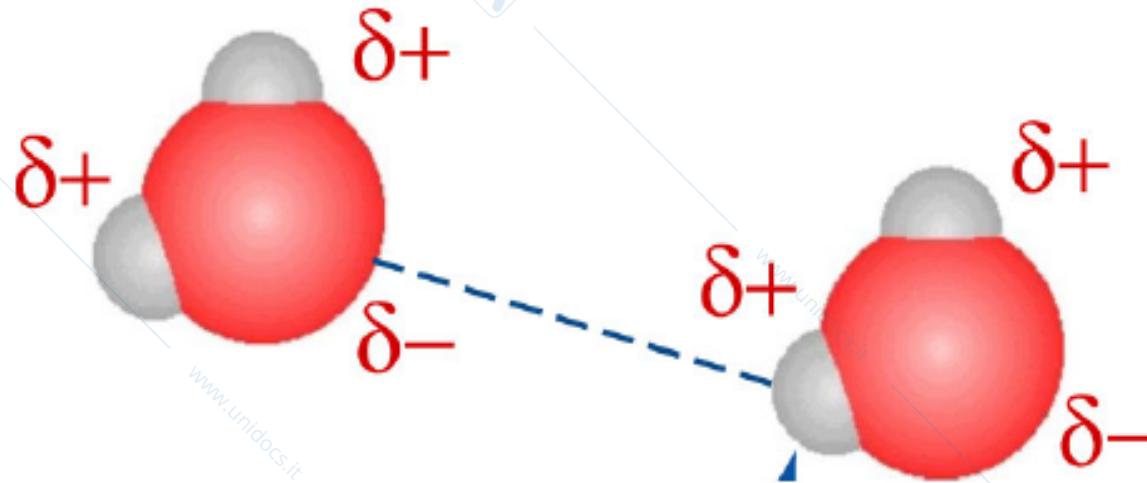
Per esempio:



Legame ad idrogeno



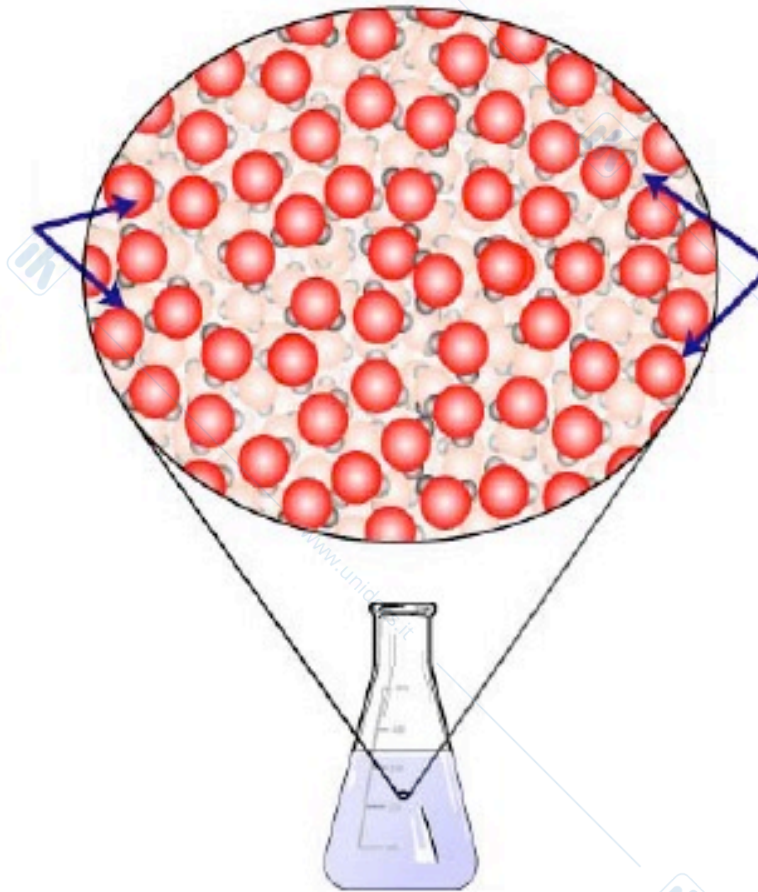
Attrazione tra molecole d'acqua



Il legame a idrogeno nell'acqua si genera a causa dell'attrazione tra la parziale carica negativa di un atomo di ossigeno in una molecola e la parziale carica positiva di un atomo di idrogeno legato a un ossigeno in un'altra molecola

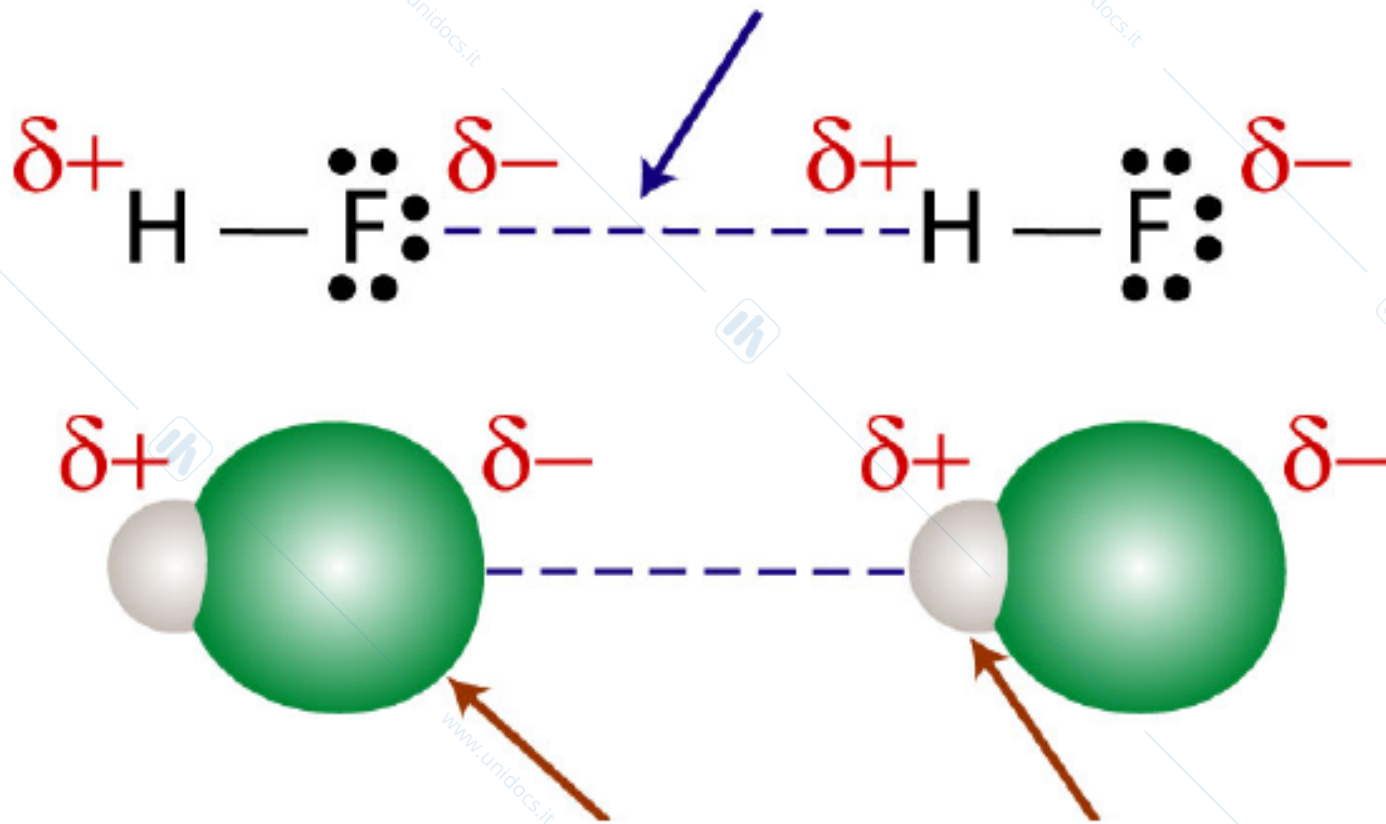
Acqua

Attrazione tra
atomi di idrogeno
e ossigeno di
differenti molecole
d'acqua



Le molecole
continuamente
rompono vecchi
legami a idrogeno e
ne rifanno di nuovi

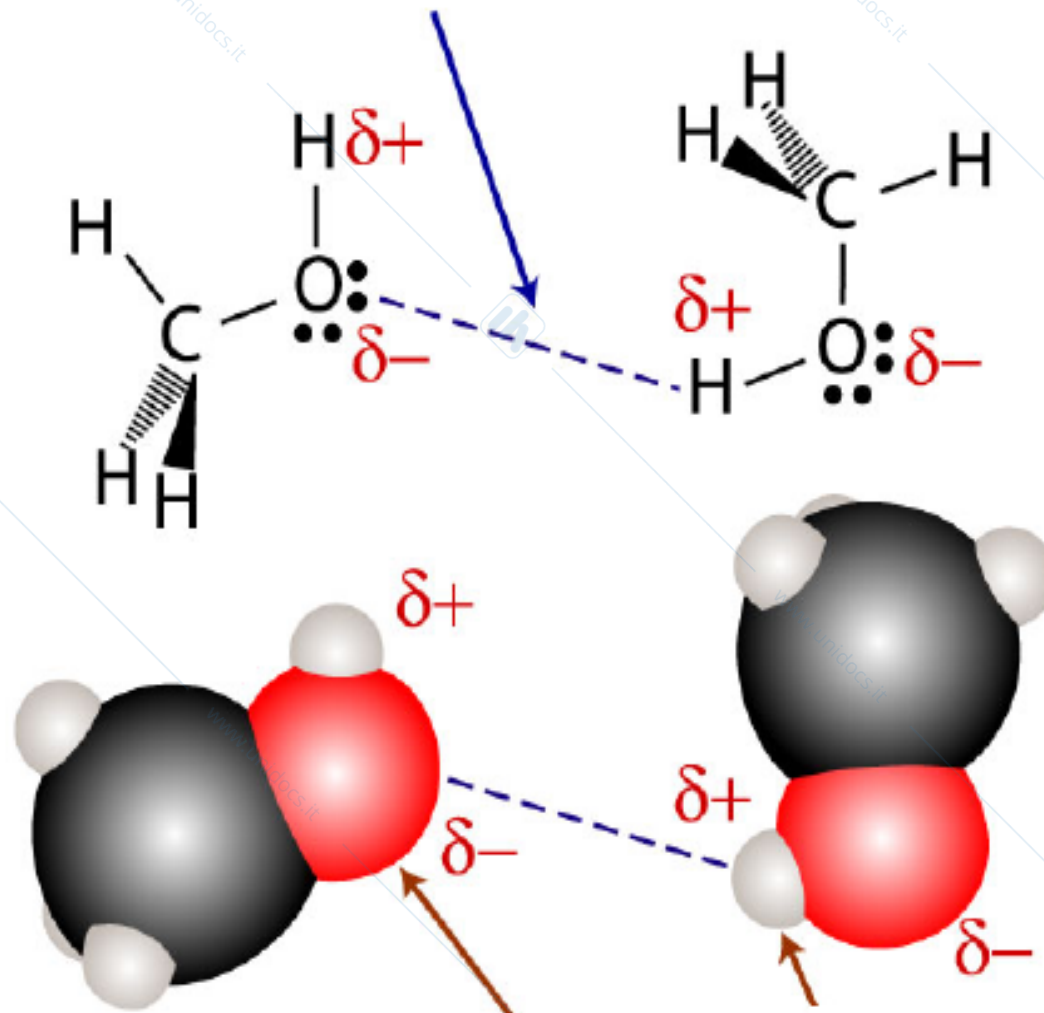
Legame a idrogeno



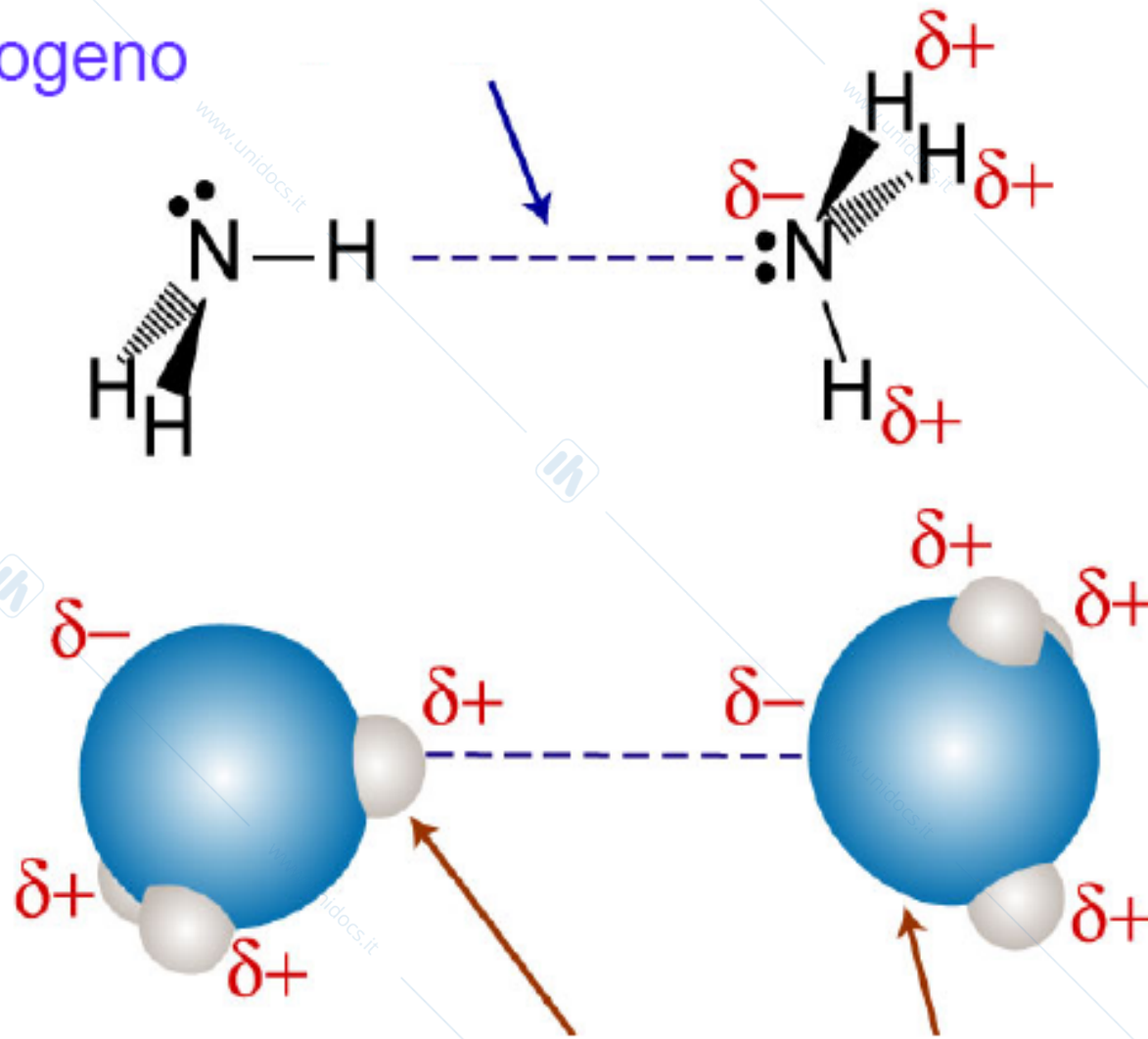
Nel HF si genera un legame a idrogeno per attrazione tra la parziale carica negativa di un atomo di Fluoro in una molecola di HF e la parziale carica positiva di un atomo di Idrogeno legato a un atomo di Fluoro in un'altra molecola di HF

Legame a idrogeno

Nel metanolo si genera un legame a idrogeno per attrazione tra la parziale carica negativa di un atomo di ossigeno in una molecola di MeOH e la parziale carica positiva di un atomo di Idrogeno legato a un atomo di ossigeno in un'altra molecola di MeOH



Legame a idrogeno



Nell'ammoniaca si genera un legame a idrogeno per attrazione tra la parziale carica di un atomo di Idrogeno legato a un atomo di Azoto in un'altra molecola di NH₃

Perché l'idrogeno?

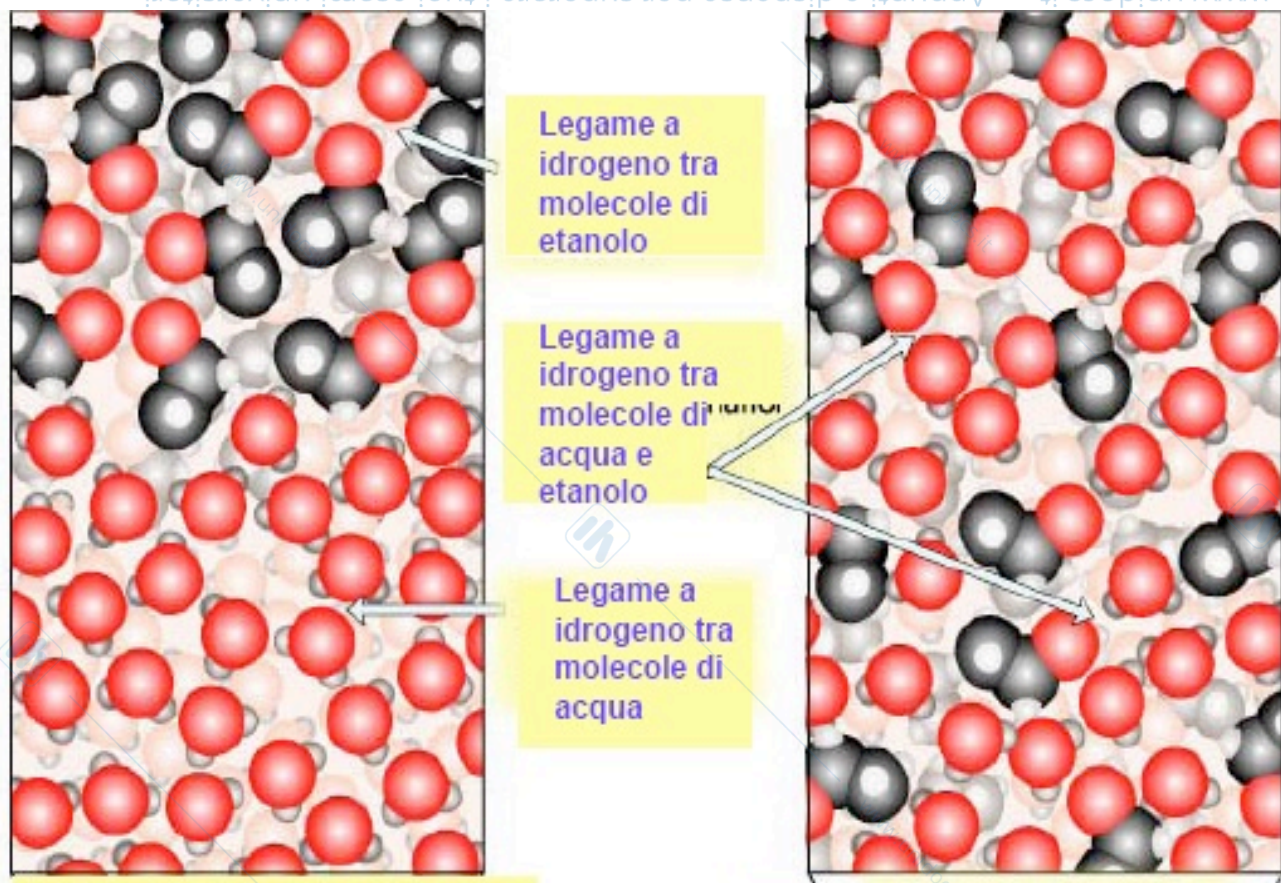
Perché l'idrogeno è più piccolo degli altri atomi quindi può occupare una posizione molto vicina rispetto agli elettroni non condivisi di un atomo elettronegativo. Ne consegue una forte attrazione elettrostatica. Atomi più voluminosi dell'idrogeno non possono accostarsi altrettanto, quindi le interazioni sono più deboli (semplici interazioni dipolo/dipolo)

I legami a idrogeno non hanno tutti la stessa energia.

O---HO è più forte di N---HN perché l'ossigeno è più elettronegativo quindi il legame OH è più polare e ha un idrogeno più positivo

Quali sono i principali effetti del legame a idrogeno?

Mescoliamo etanolo e acqua

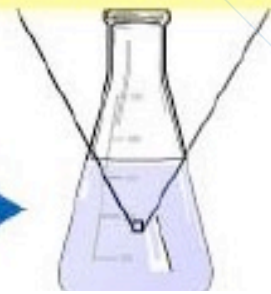


Nel momento in cui etanolo e acqua vengono messi a contatto l'etanolo galleggia sopra l'acqua

Poiché le forze di attrazione tra le molecole sono dello stesso tipo le molecole si mescolano liberamente aumentando il disordine del sistema

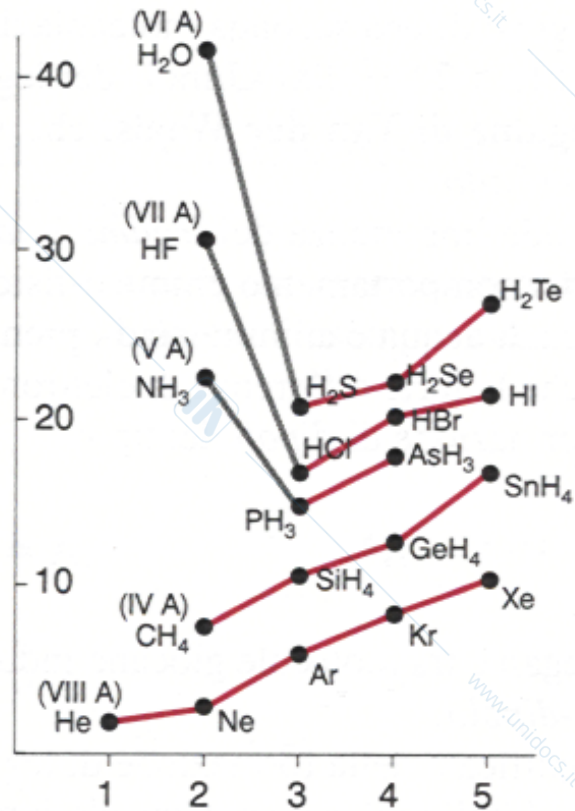


Miscela etanolo/acqua



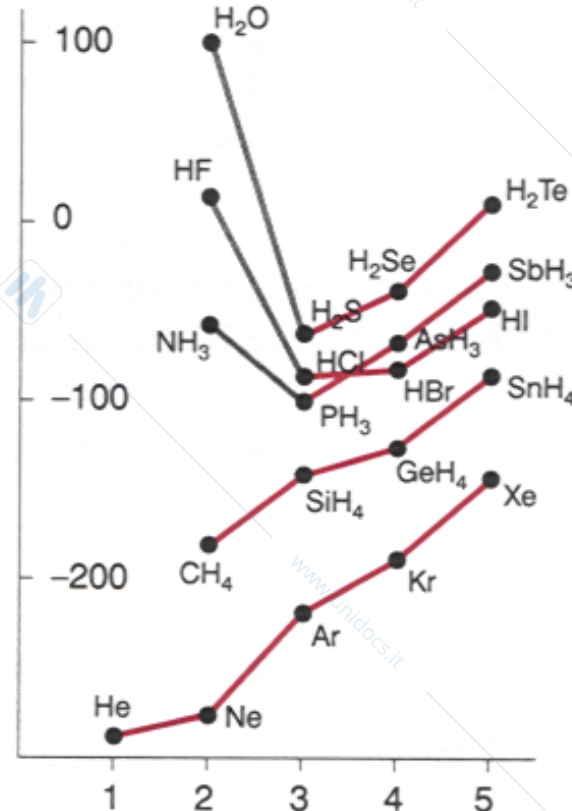
DIPOLO - DIPOLO

Energia di Evaporazione (kJ/mole)



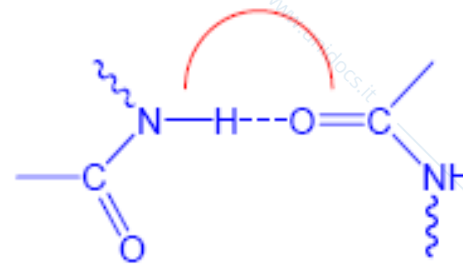
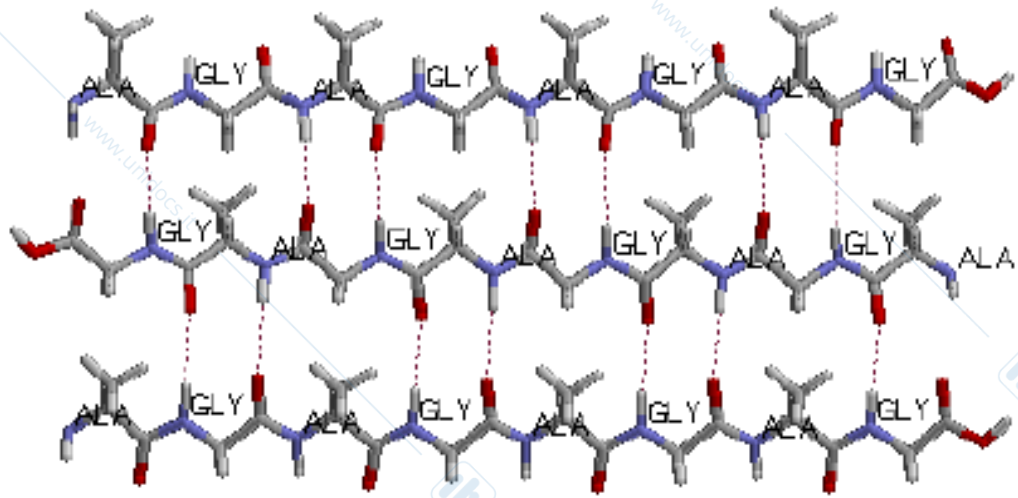
(a)

Punto di ebollizione (°C)

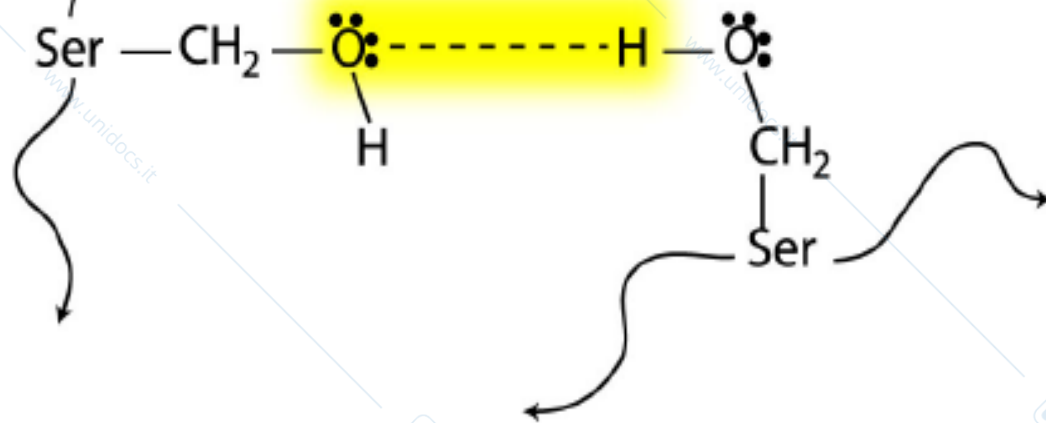


(b)

Legame a idrogeno nelle proteine



Legame a idrogeno



La forma delle macromolecole biologiche è influenzata dai ponti a idrogeno. Le proteine sono mantenute in forme specificamente ordinate da ponti a idrogeno intermolecolari o intramolecolari

Es DNA: doppie eliche