

La Struttura delle Molecole



Raimondo Germani
Università degli Studi di Perugia
Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie

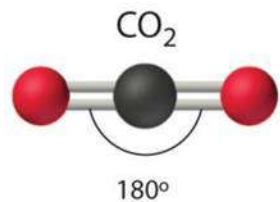


Prerequisiti & Finalità

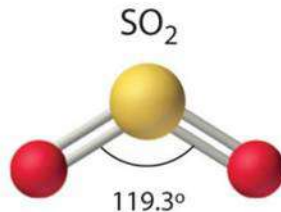
- ◆ Conoscere la struttura atomica
 - ◆ Conoscere come si costruisce la configurazione elettronica degli atomi
 - ◆ Conoscere e saper disegnare le strutture di Lewis
 - ◆ Conoscere gli orbitali atomici s, p, d, f (forme)
 - ◆ Conoscere le figure geometriche solide
-
- ❖ Evidenziare l'importanza della struttura delle molecole per comprendere le loro proprietà fisiche e chimiche

La Forma delle Molecole

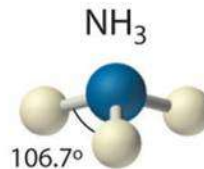
- Il sapore di un alimento dipende dall'interazione tra le molecole di cibo e le papille gustative sulla lingua.
- I principali fattori che influenzano questa interazione sono la **forma** della molecola e la **distribuzione di carica** all'interno della molecola.
- Le molecole presenti nel cibo devono adattarsi adeguatamente nel sito attivo delle proteine specializzate sulla superficie delle cellule gustative.
- Quando questo accade, cambiamenti nella conformazione proteica determinano la trasmissione di un segnale nervoso che si trasforma in una sensazione gustativa.



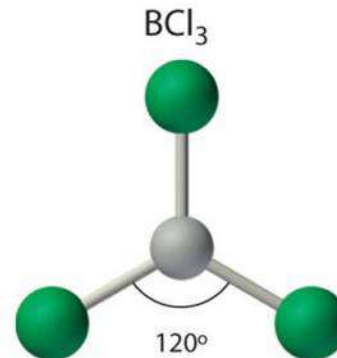
Lineare



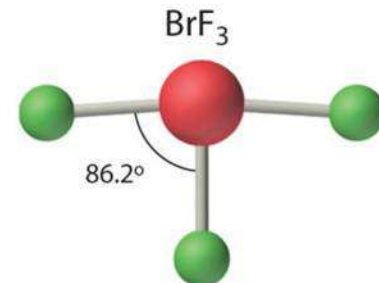
Piegata



Trigonale piramidale



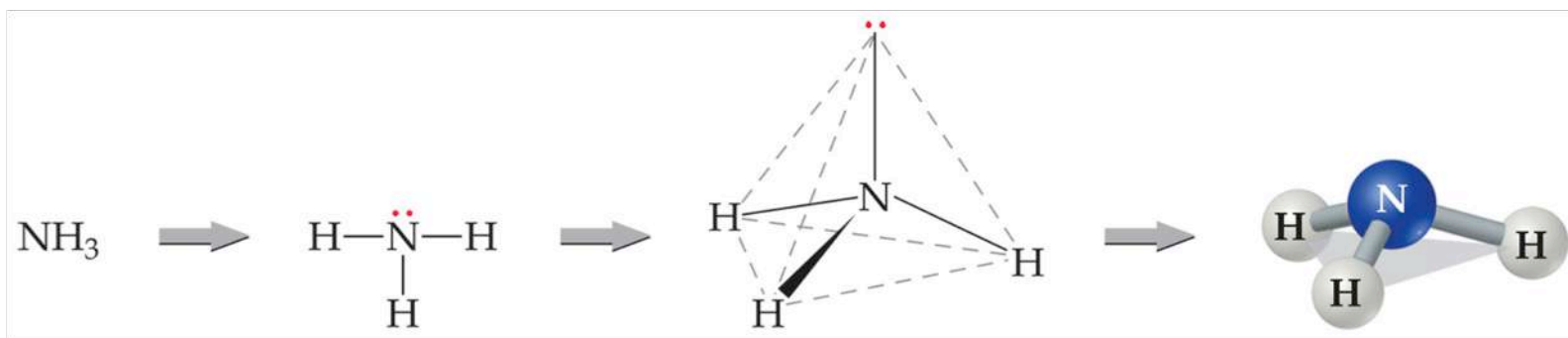
Trigonale planare



A forma di T

La Struttura Determina le Proprietà

- ❖ Le proprietà di una sostanza dipendono dalla forma della molecole che la costituiscono.
- La forma include molti aspetti, quali:
 - La disposizione degli atomi nello scheletro molecolare.
 - Il tipo di legami tra gli atomi.
 - *ionico, polare covalente, o covalente*
 - Le conformazioni che possono essere assunte
- La teoria di Legame permettere in prima approssimazione di prevedere le forme delle molecole.



Struttura di Lewis

Geometria dei domini elettronici

Geometria molecolare

Teorie di Legame

Teoria della repulsione degli elettroni del guscio di valenza (*Valence Shell Electron Pair Repulsion - VSEPR*):

- Considera solo gli elettroni di valenza e la loro geometria quando essi si respingono reciprocamente nella formazione dei legami.

Teoria del Legame di Valenza (*Valence Bond - VB*):

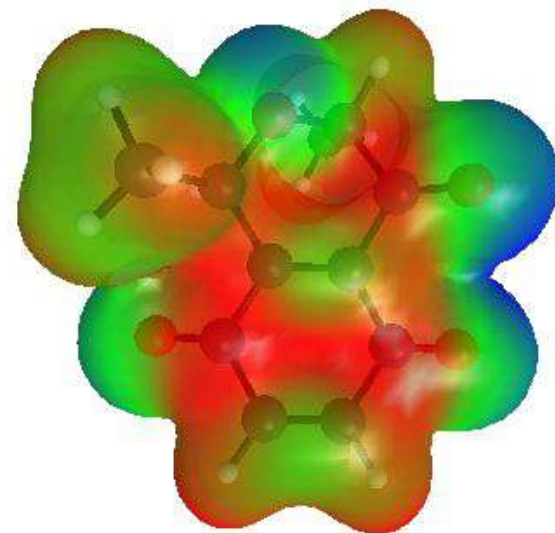
- Considera gli elettroni di valenza e gli orbitali quantomeccanici, e come essi si ibridizzano per formare i legami.

Teoria degli Orbitali Molecolari (*Molecular Orbital - MO*):

- Utilizza gli orbitali molecolari di legame ed antilegame che permettono di spiegare ed interpretare meglio le caratteristiche energetiche delle molecole.

La Geometria Molecolare

- ✓ Le molecole sono oggetti reali **Tridimensionali**.
- ✓ Possiamo descrivere la forma di una molecola con termini che si riferiscono alle figure geometriche.
- ✓ Queste figure geometriche presentano caratteristici **"vertici"** che indicano le posizioni degli atomi circostanti **intorno ad un atomo centrale** nel centro della figura geometrica.
- ✓ Le figure geometriche hanno anche angoli caratteristici, cioè gli angoli di legame.



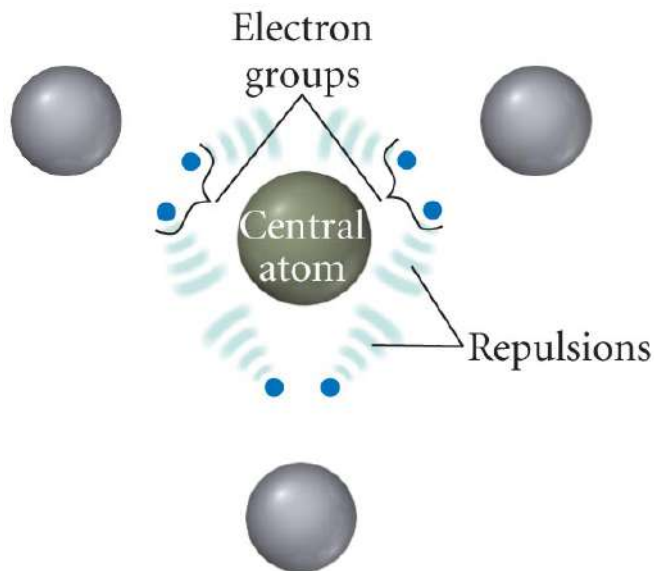
La Teoria VSEPR

“Il miglior arrangiamento di un dato numero di cose è quello di minimizzare le repulsioni tra di esse”

- La teoria di Lewis (**VSEPR**) afferma che le regioni dello spazio occupate dagli elettroni di valenza dovrebbero respingersi perché sono regioni con la stessa carica.
- Questa idea può essere estesa per prevedere le forme delle molecole.
- La posizione degli atomi, che circondano un **atomo centrale** sarà determinata da dove i **gruppi di elettroni di legame** si dispongono spazialmente.
- Le posizioni dei gruppi di elettroni saranno determinate, cercando di minimizzare al massimo la repulsione elettrostatica tra loro.

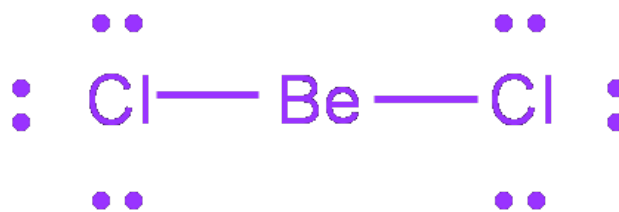
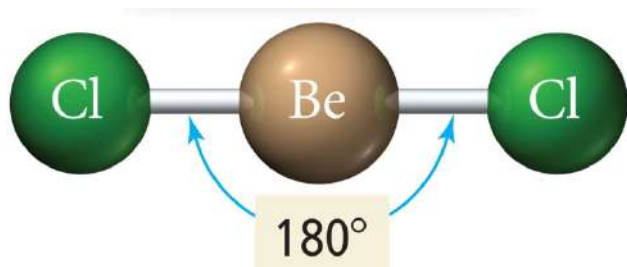
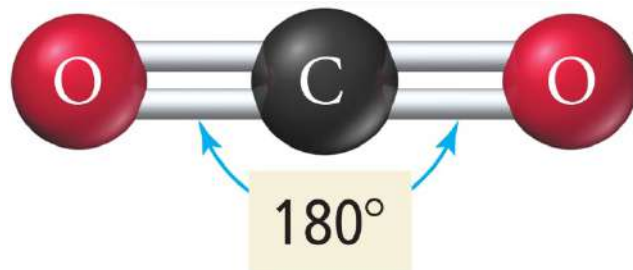
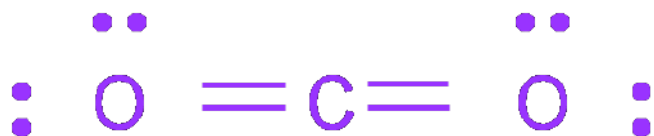
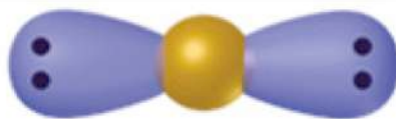
La Teoria VSEPR

- ❑ Le coppie di elettroni attorno all'atomo centrale saranno tanto più stabili quando saranno il più lontano possibile tra loro. - Teoria di repulsione del guscio di valenza **VSEPR (valence shell electron pair repulsion)**
- ❑ Poiché gli elettroni (e^-) sono caricati negativamente, essi dovrebbero disporsi in maniera da essere il più lontano possibile uno dall'altro.
- ❑ La disposizione geometrica risultante consente di prevedere le forme e gli angoli di legame nella molecola.



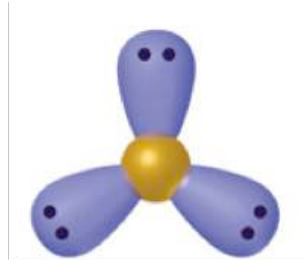
Struttura Lineare

- Quando ci sono **2 gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale, essi occuperanno le posizioni in lati opposti rispetto all'atomo centrale.
- Questo risultato porta ad una disposizione dei gruppi di elettroni a formare un angolo di **180°**.

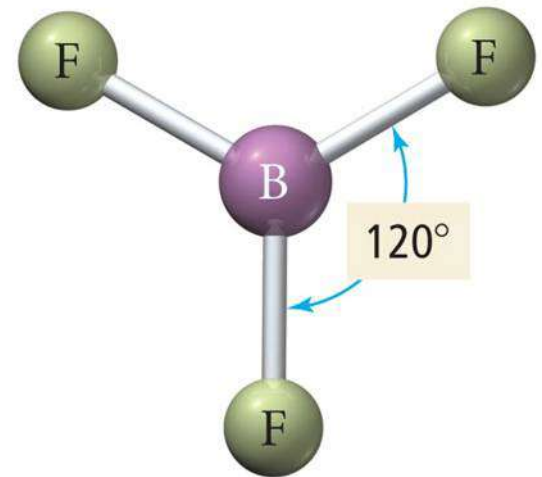
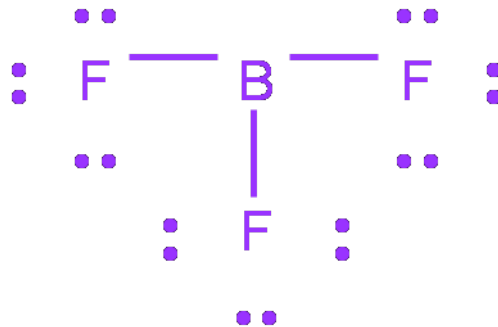


Struttura Trigonale Planare

- Quando sono presenti **3 gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale, essi occuperanno una disposizione trigonale rispetto all'atomo centrale.
- Questo comporta una geometria molecolare **trigonale planare**.
- Angolo di legame di **120°**.

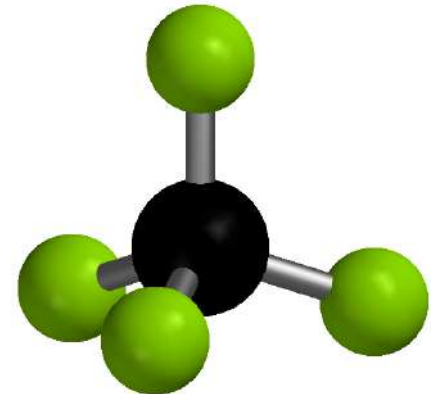
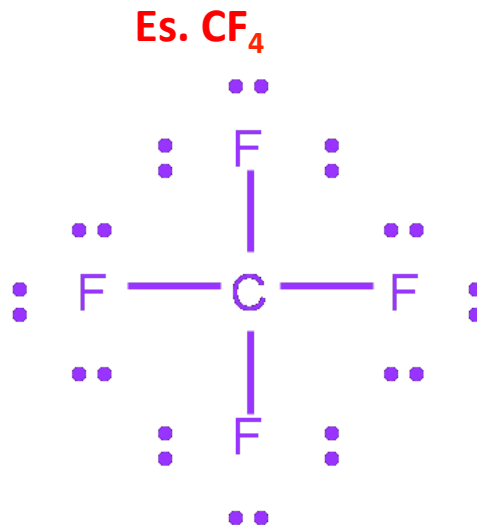
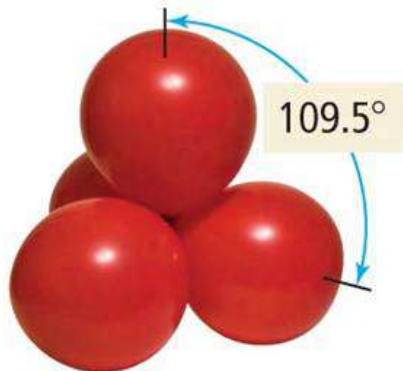
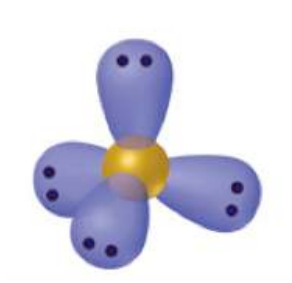
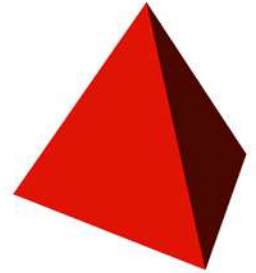


Esempi:



Struttura Tetraedrica

- Quando ci sono **4 gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale, essi occuperanno delle posizioni rispetto all'atomo centrale tali da definire la forma di un tetraedro.
- Questa disposizione conferisce una geometria **molecolare tetraedrica**.
- L'angolo di legame è **109.5°**.

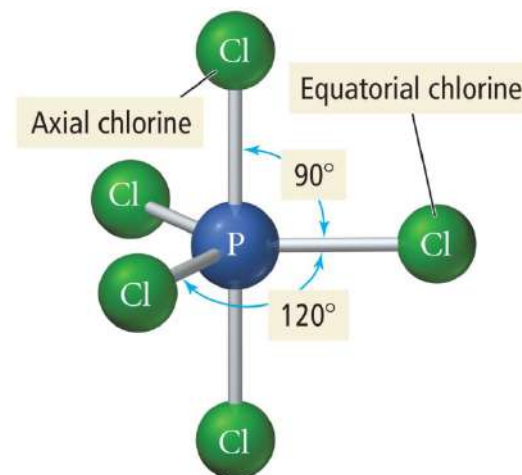
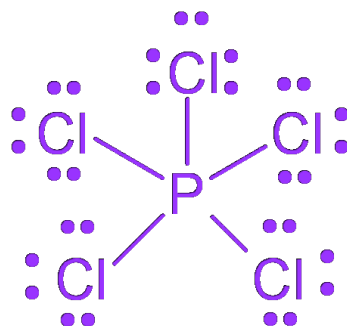
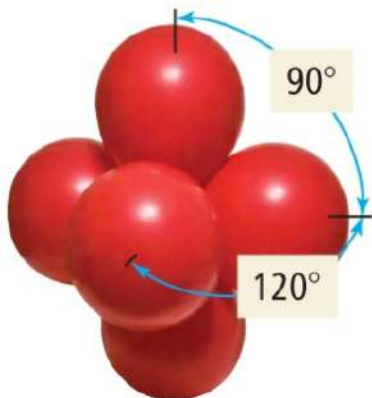


Struttura Trigonale Bipiramidale



- Quando ci sono **5 gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale, essi tenderanno ad occupare la forma di due tetraedri fusi per le basi trigonali, e l'atomo centrale si trova al centro della base.
- Questa distribuzione determina una geometria a **bipiramide trigonale**.
- Le posizioni sopra e sotto l'atomo centrale sono dette **assiali**.
- Le posizioni sullo stesso piano dell'atomo centrale sono dette **equatoriali**.
- L'angolo di legame tra le posizioni equatoriali è di **120°**.
- L'angolo di legame tra la posizione assiale ed equatoriale è di **90°**.

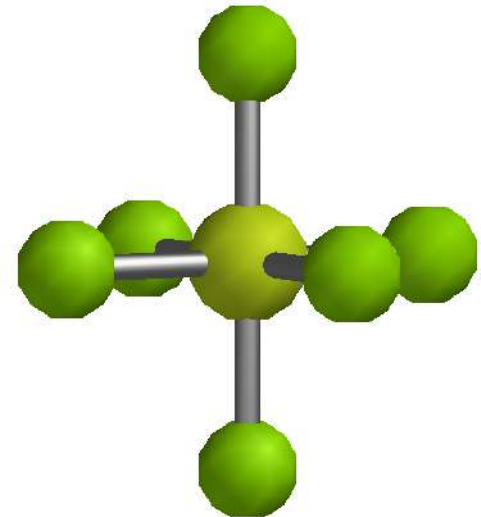
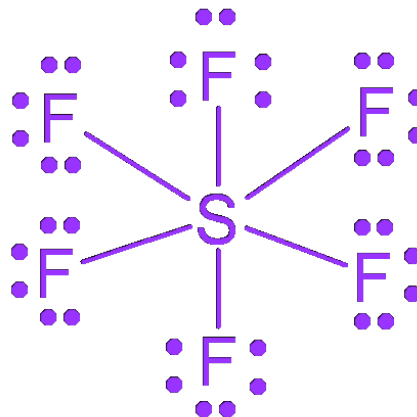
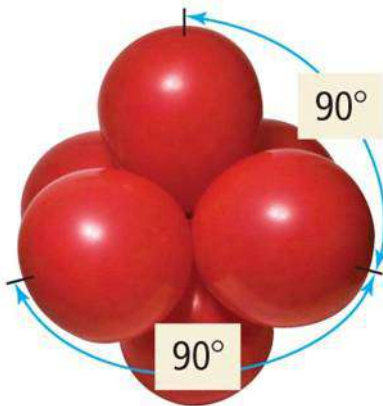
Es. PCl_5



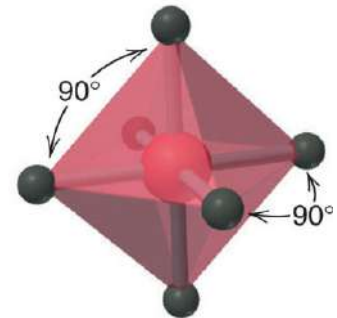
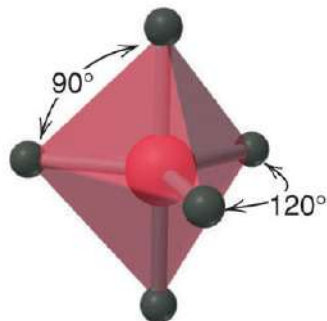
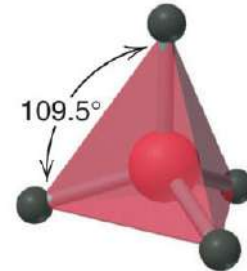
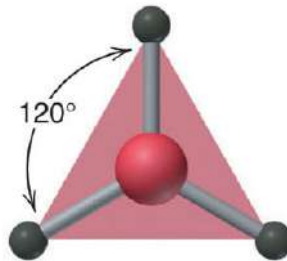
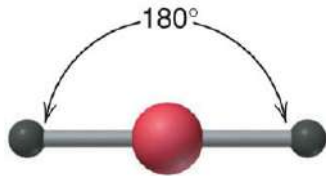
Struttura Ottaedrica

- Quando ci sono **6 gruppi di elettroni** attorno all'atomo centrale, essi occupano posizioni a forma di due piramidi a base quadrata condivisa.
- Ciò comporta che i gruppi di elettroni prendendo una **geometria ottaedrica**, si chiama ottaedrica perché la figura geometrica che si genera ha otto lati.
- Tutte le posizioni sono equivalenti, in termini di lunghezza dei legami.
- Gli angoli di legame sono di **90°**.

Es. SF_6



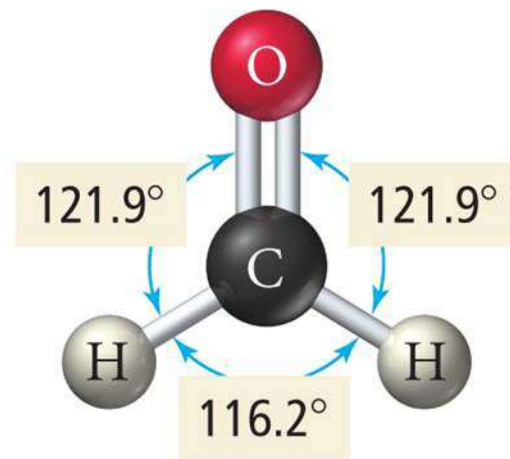
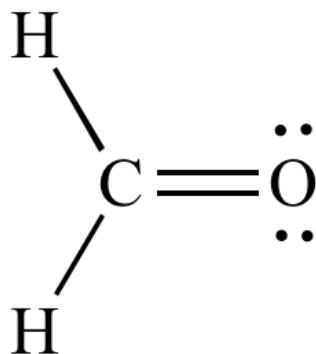
Le 5 Forme Geometriche



Geometria Molecolare

- La **geometria effettiva della molecola** può essere alquanto differente dalla **geometria degli elettroni**.
- Quando i gruppi di elettroni sono attaccati ad atomi di differente taglia, o quando il legame con un atomo è diverso dal legame con un altro, questo influenzerà la geometria molecolare intorno all'atomo centrale.
- La presenza di coppie solitarie (**lone pair**) influenza anche la geometria molecolare.
 - occupano spazio sulla atomo centrale, ma non sono **"viste"** come punti sulla geometria molecolare.

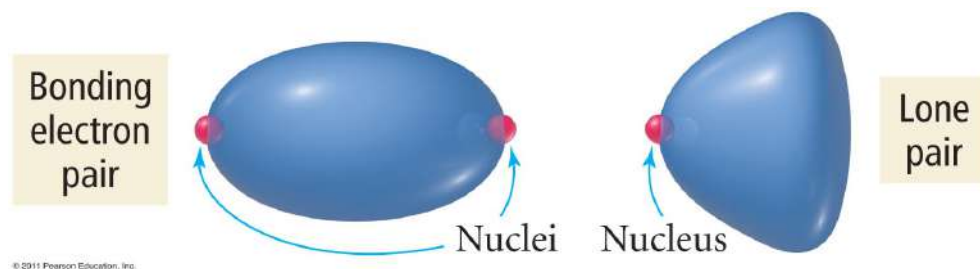
Esempio



In questo caso il **C** è legato ad atomi differenti (2 H e 1 O) con legami diversi.

Effetto delle Coppie di Elettroni

- ❖ Le coppie solitarie **“lone pairs”** occupano più spazio sull'atomo centrale.
- ❖ perché la loro densità di carica è esclusivamente sull'atomo centrale piuttosto che essere condivisa tramite il legame.



□ La scala relativa dell'interazione repulsiva segue l'ordine:

Lone Pair – Lone Pair > Lone Pair – Coppia di legame > Coppia di legame – Coppia di legame

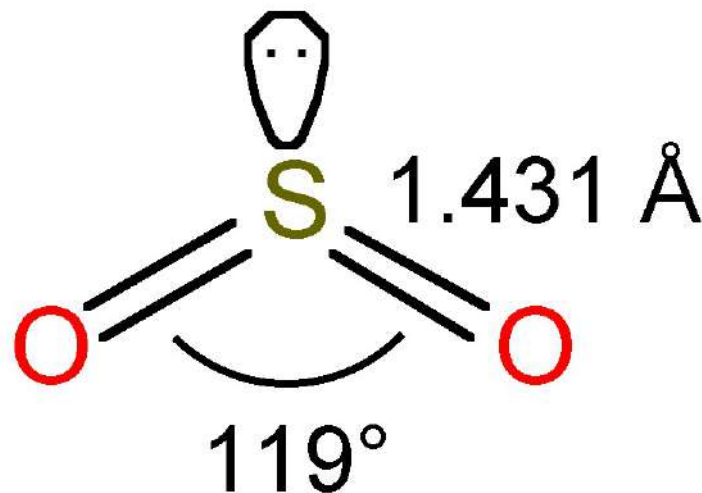
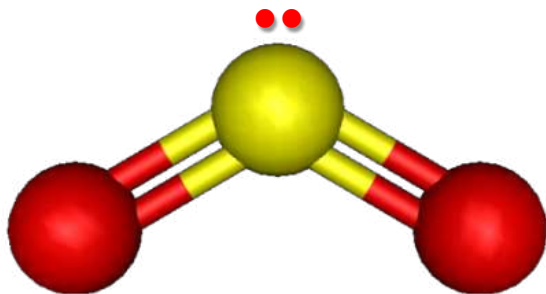
La repulsione delle coppie di elettroni solitarie è più forte di quella delle coppie di elettroni di legame

Questo influenza gli angoli di legame, rendendo gli angoli legame di coppia - legame di coppia più piccoli del previsto

Trigonale Distorta

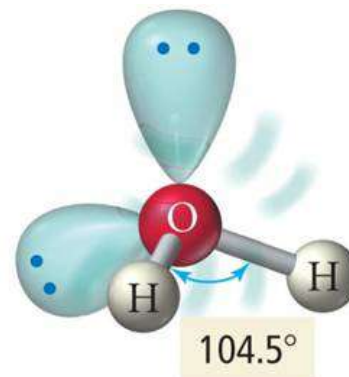
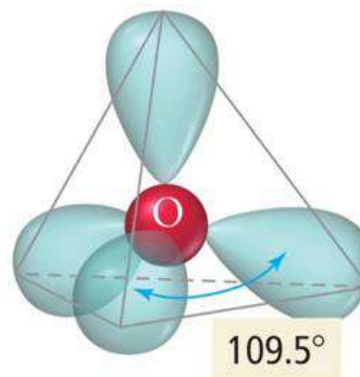
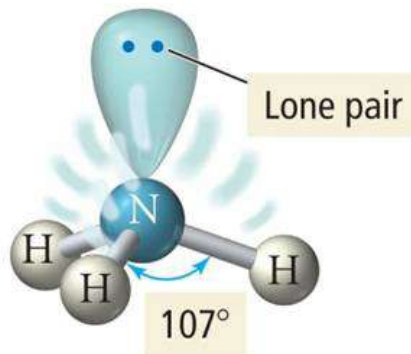
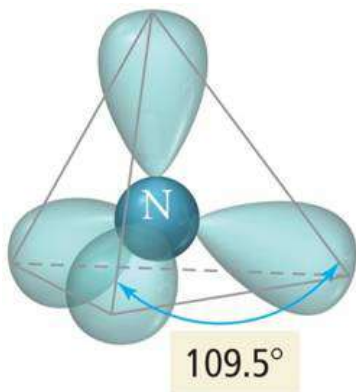
- Quando ci sono tre gruppi di elettroni di cui uno gruppo è **1 lone pair** la molecola assume una geometria trigonale distorta.
- L'angolo di legame è inferiore a 120° .

Es. SO_2

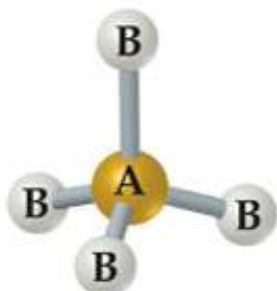


Geometria Tetraedrica Distorta

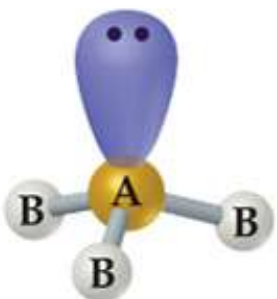
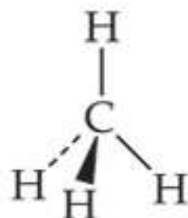
- Quando ci sono **4 gruppi di elettroni** di cui **1** è un *lone pair* la forma assunta è quella piramidale.
 - L'atomo centrale al vertice della piramide.
- Quando ci sono **4 gruppi di elettroni** e **2 lone pairs**, la forma assunta è quella di un tetraedro distorto.
- Per ambedue le forme l'angolo di legame è inferiore a 109.5° .



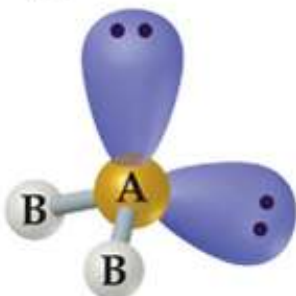
Geometria Tetraedrica Distorta



Tetrahedral



Trigonal
pyramidal



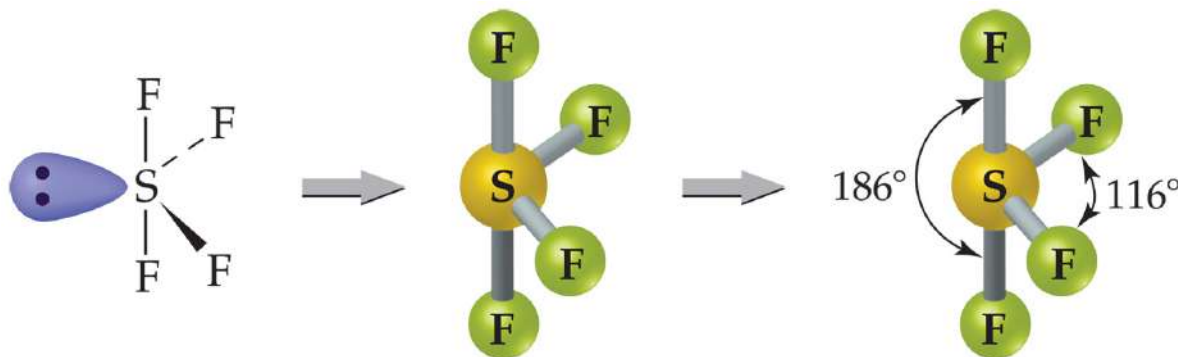
Bent



All'interno di ogni
geometria, ci possono
essere più di **una forma**.

Bipiramide Trigonale Distorta

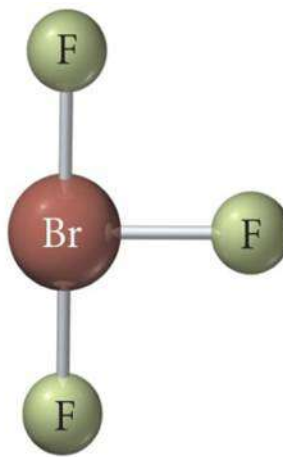
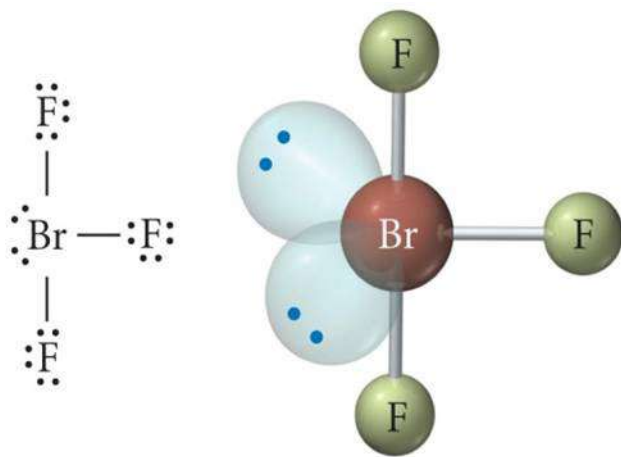
- Quando ci sono **5 gruppi** di elettroni intorno l'atomo centrale, e alcuni sono coppie solitarie, esse occupano le posizioni equatoriali perché vi è più spazio.
- Quando ci sono **5 gruppi** di elettroni intorno l'atomo centrale, e **1** è un doppietto, il risultato è chiamato forma tetraedrica distorta.
- Quando ci sono **5 gruppi** di elettroni intorno l'atomo centrale, e **2** sono coppie solitarie, il risultato è chiamato a forma di T.
- Quando ci sono **5 gruppi** di elettroni intorno l'atomo centrale e **3** sono coppie solitarie, il risultato è una forma lineare.
- Gli angoli di legame tra le posizioni equatoriali sono meno di 120° .
- Gli angoli di legame tra le posizioni assiali ed equatoriali sono meno di 90°
lineare = 180° assiale-assiale



5 gruppi di elettroni

- **4** di legame
- **1** di non legame

Bipiramide Trigonale Distorta

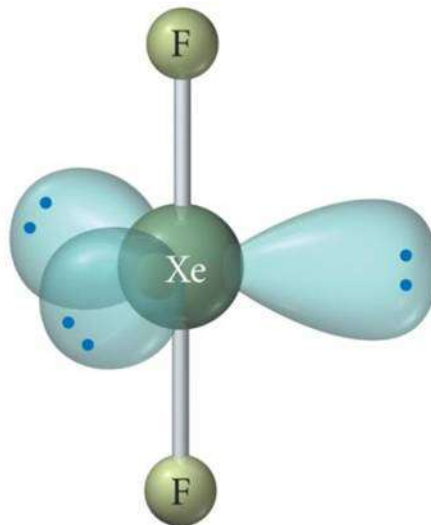
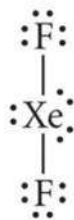


5 gruppi di elettroni

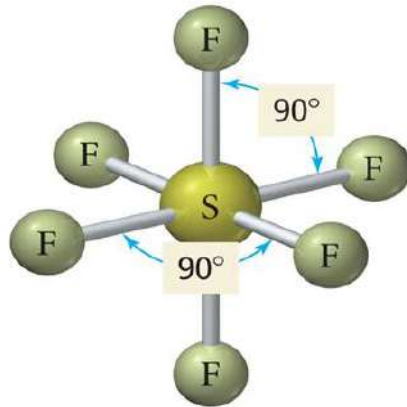
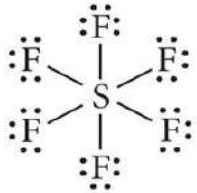
- 3 di legame
- 2 di non legame

5 gruppi di elettroni

- 2 di legame
- 3 di non legame



Strutture Derivanti dall'Ottaedro

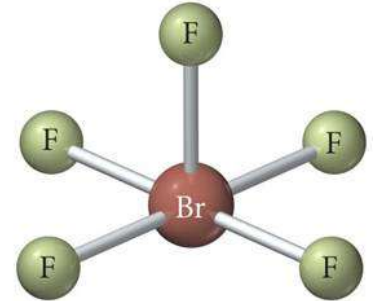
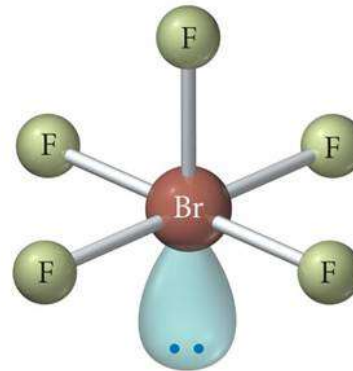
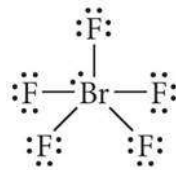


6 gruppi di elettroni

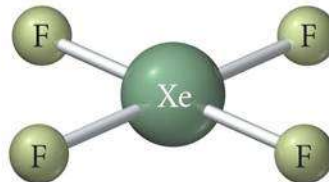
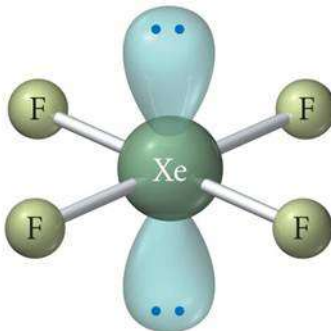
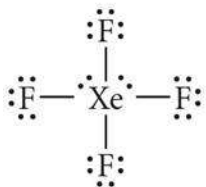
- 6 di legame

6 gruppi di elettroni

- 5 di legame
- 1 di non legame



Piramide quadrata

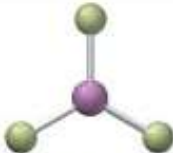


6 gruppi di elettroni

- 4 di legame
- 2 di non legame

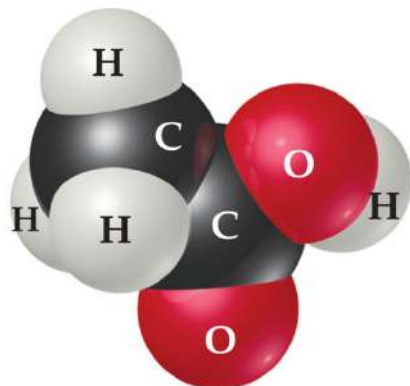
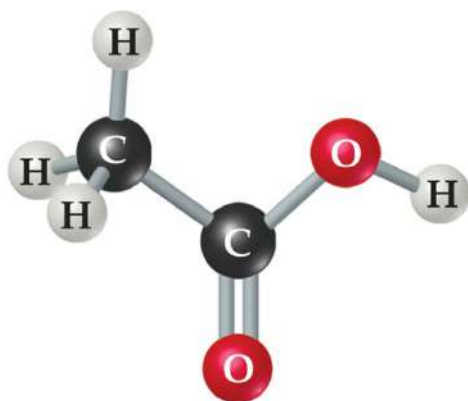
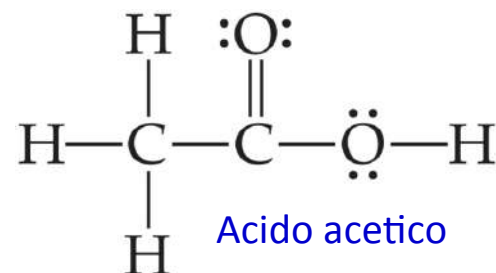
Geometrie Elettroniche e Molecolari

1. Disegnare la struttura di Lewis
2. Determinare il numero di gruppi di elettroni attorno all'atomo centrale
3. Classificare ogni gruppo di elettroni come **coppie di legame o coppie solitarie**.
- Legami multipli contano come un solo gruppo.
4. In base al numero e alla natura dei gruppi di elettroni si può prevedere la geometria molecolare.

Electron Groups*	Bonding Groups	Lone Pairs	Electron Geometry	Molecular Geometry	Approximate Bond Angles	Example
2	2	0	Linear	Linear	180°	$\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ 
3	3	0	Trigonal planar	Trigonal planar	120°	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}-\text{B}-\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$ 
3	2	1	Trigonal planar	Bent	<120°	$\text{:}\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{O}}\text{:}$ 
4	4	0	Tetrahedral	Tetrahedral	109.5°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 
4	3	1	Tetrahedral	Trigonal pyramidal	<109.5°	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 
4	2	2	Tetrahedral	Bent	<109.5°	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ 

Forme Molecolari con più di un Atomo Centrale

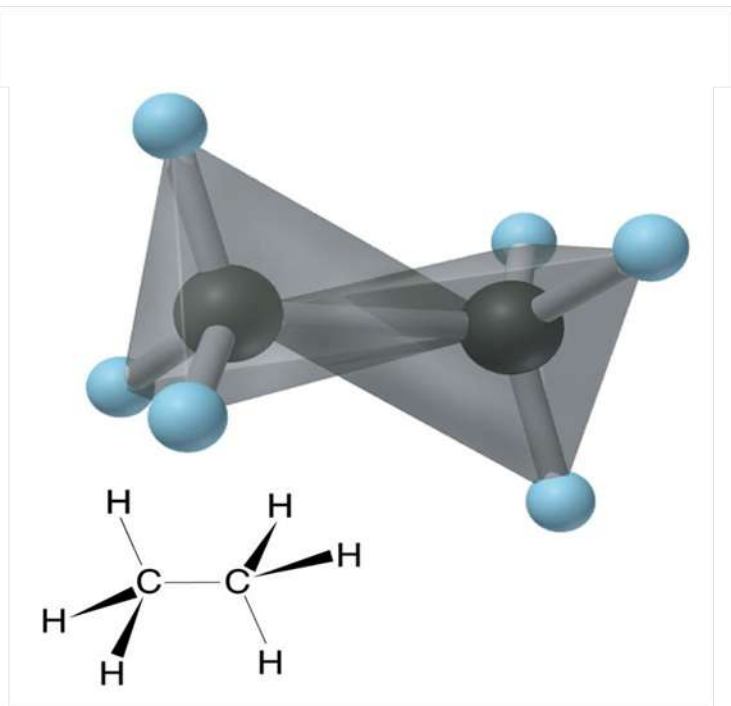
- Nelle molecole più grandi, si parla della geometria di un particolare atomo piuttosto che della geometria della molecola nel suo complesso.



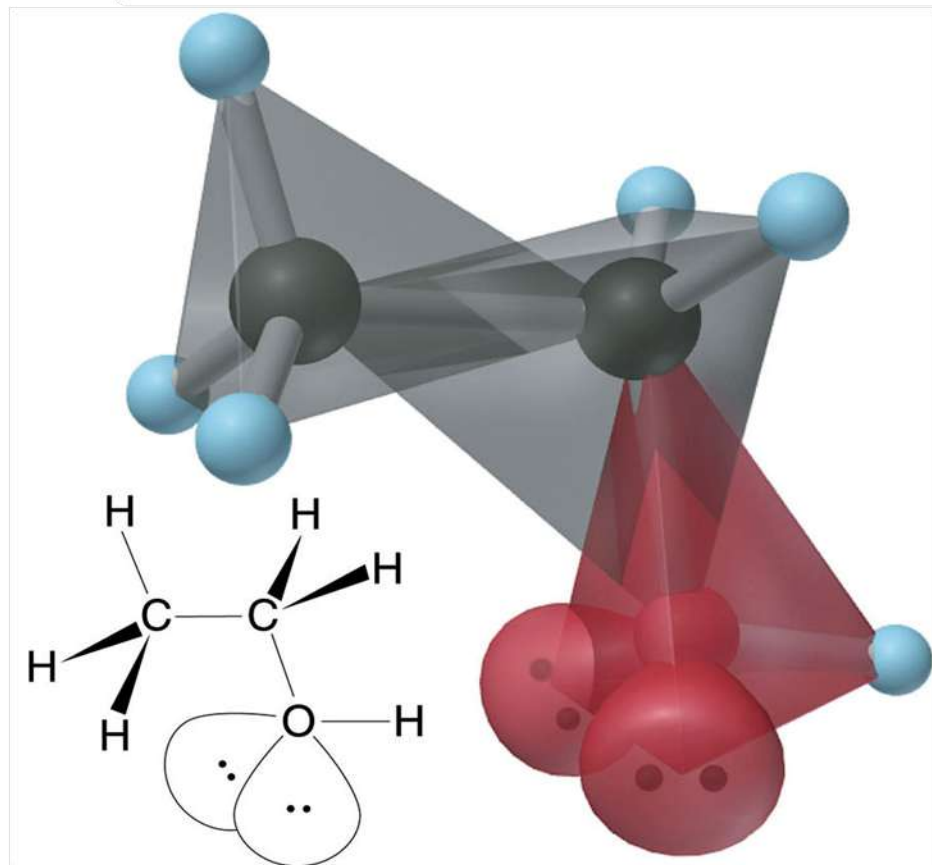
	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{:O:} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $		
Numero dei domini elettronici	4	3	4
Geometria dei domini elettronici	Tetraedrica	Trigonale	Tetraedrica
Angolo	109,5°	120,0°	109,5°

- La struttura dell'intera molecola è solo chiara quando si guarda l'intera molecola. Ma la geometria di ogni atomo segue ancora le stesse regole.

Forme Molecolari con più di un Atomo Centrale



Etano



Etanolo

Problemi della Teoria di Lewis

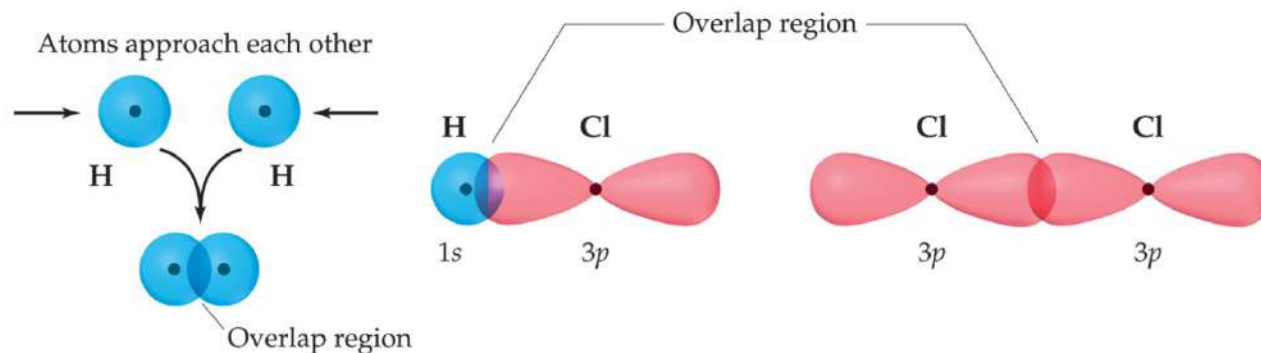
- La teoria di Lewis prevede generalmente dei trend nelle proprietà, ma non fornisce buone previsioni numeriche per esempio su:

➤ **forza o lunghezza di legame.**

- La teoria di Lewis fornisce in prima approssimazioni gli angoli di legame, ma solitamente non può essere utilizzata per ottenere gli angoli reali.
- La teoria di Lewis non permette di scrivere una struttura corretta per molte molecole dove la risonanza è importante.
- La teoria di Lewis spesso non è in grado di prevedere il comportamento magnetico corretto delle molecole (diamagnetico, paramagnetico).

Teoria del Legame di Valenza (VB)

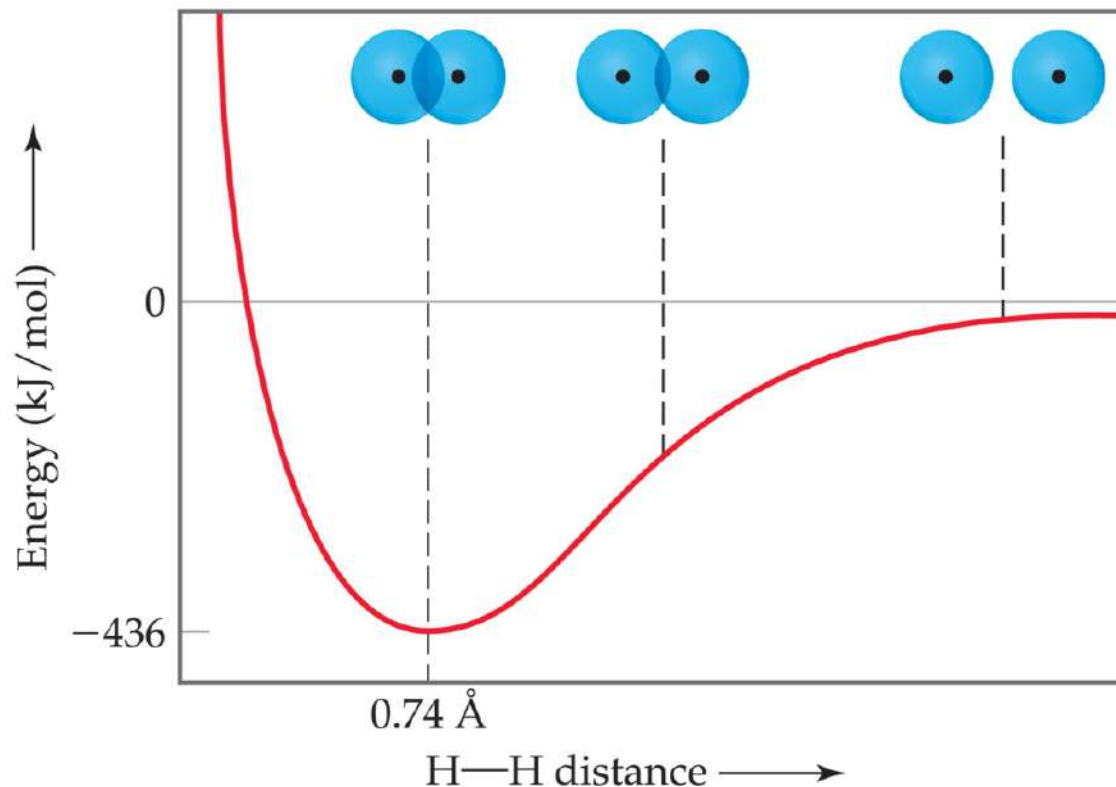
- Linus Pauling e altri hanno applicato i principi della meccanica quantistica alle molecole.
- Un legame chimico tra atomi si verifica solo quando gli orbitali su tali atomi possono interagiscono tra di loro, cioè sovrapporsi.
- Il tipo di interazione dipende dal fatto se orbitali sono allineati lungo l'asse tra i nuclei, o fuori dell'asse.



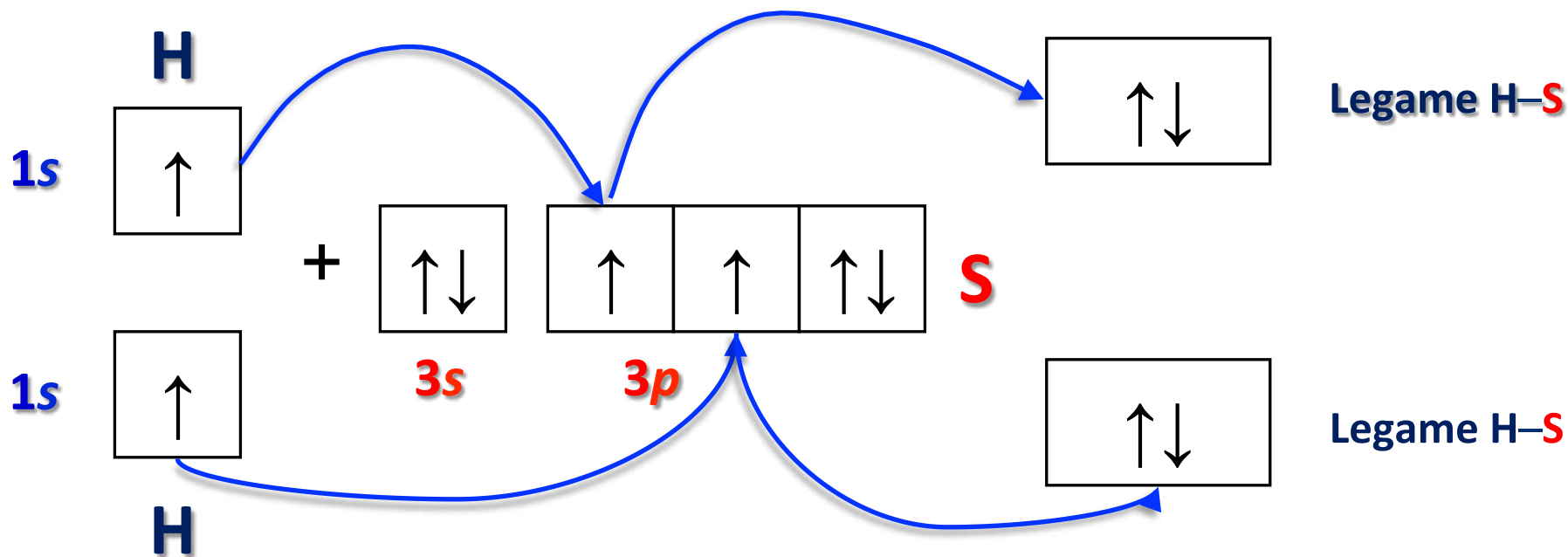
- ❖ Come due atomi si avvicinavano, gli orbitali di valenza atomici semioccupati (un solo e^-) di ogni atomo possono interagire per formare **orbitali molecolari**.
 - -**Gli orbitali molecolari sono regioni dello spazio dove è più alta la probabilità di trovare gli elettroni condivisi della molecola.**

Teoria del Legame di Valenza

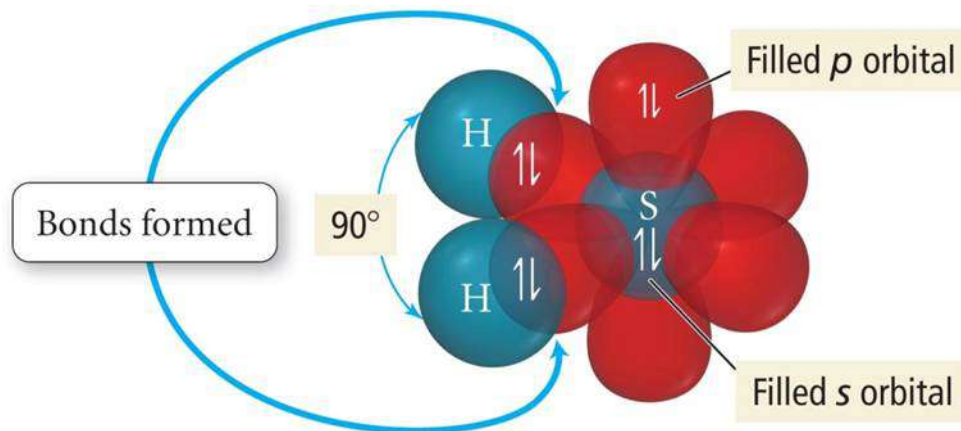
- ❖ Gli orbitali molecolari sono più stabili rispetto agli orbitali atomici separati perché contengono elettroni condivisi da entrambi gli atomi legati.
 - L'energia potenziale viene abbassata quando gli orbitali molecolari contengono un totale di due elettroni appaiati rispetto a quando sono separati sugli orbitali atomici.



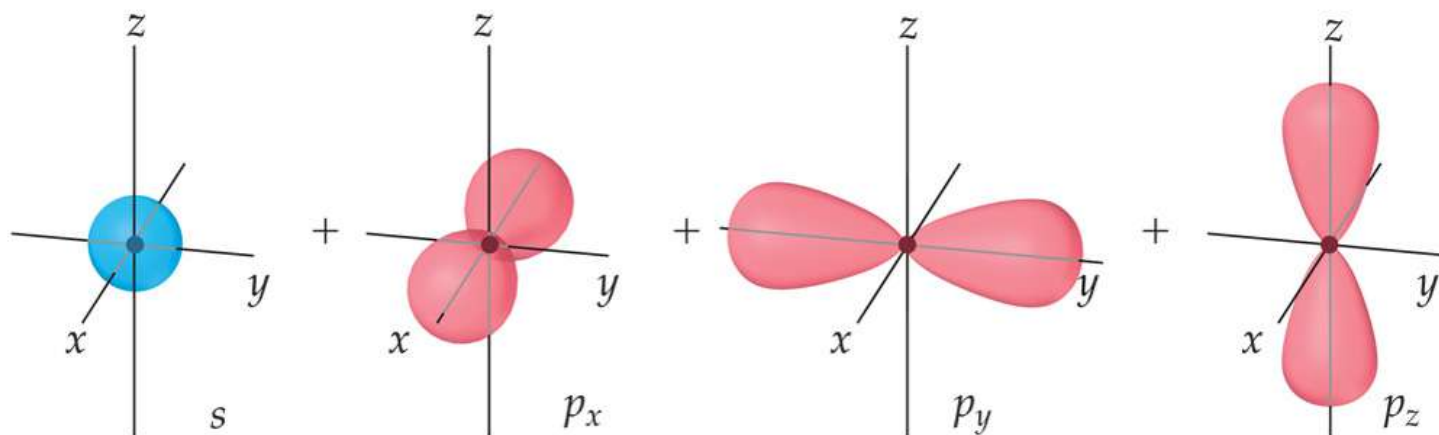
Orbitali nel H_2S



Angolo predetto = 90°
Angolo reale = 92°



Orbitali Ibridi

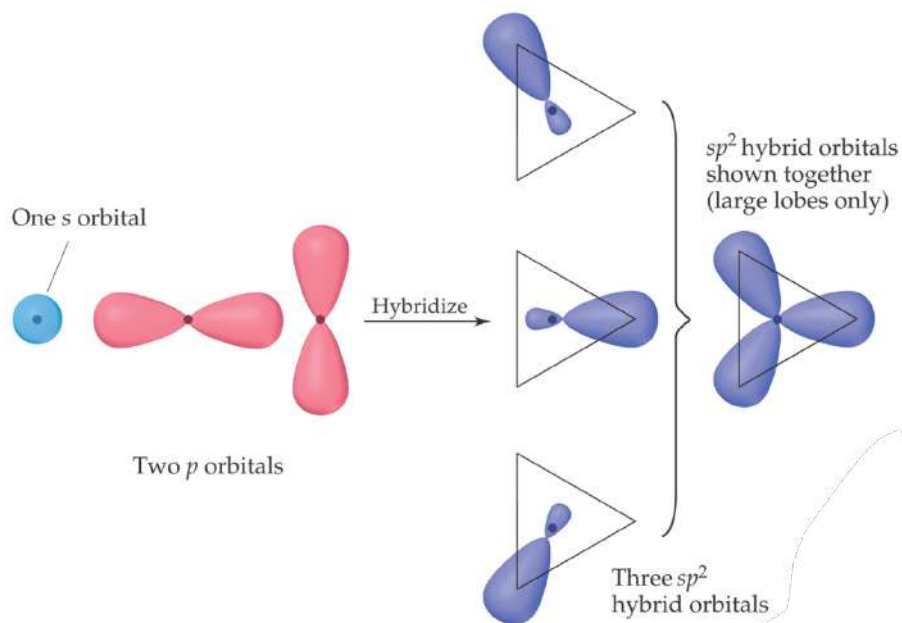
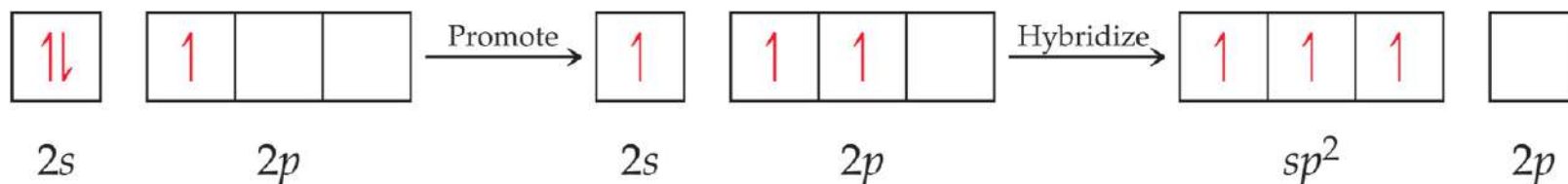


Ma come si ottengono forme tridimensionali tetraedriche, bipiramidali o altre geometrie quando gli orbitali atomici sembrano essere posti ad angoli retti (**90°**) l'uno rispetto all'altro?

L'Ibridizzazione

- Esempio: **il Boro**

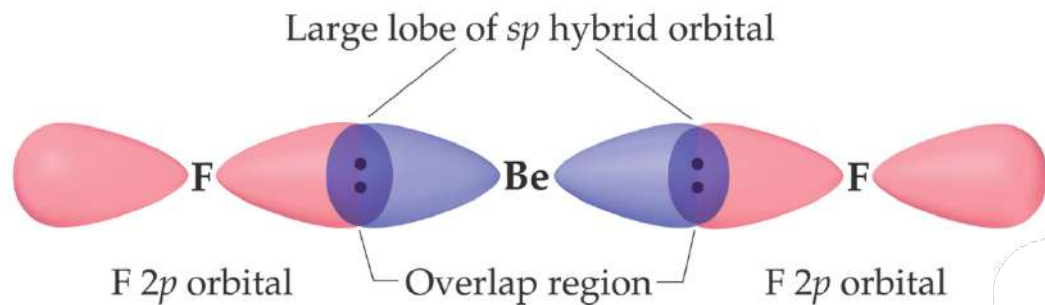
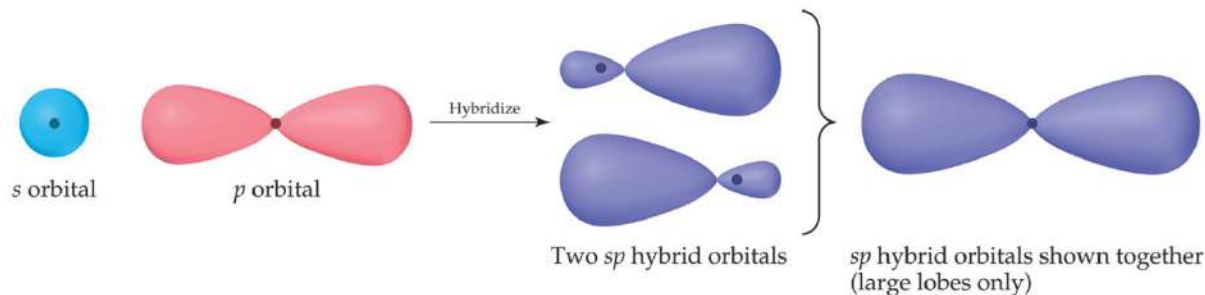
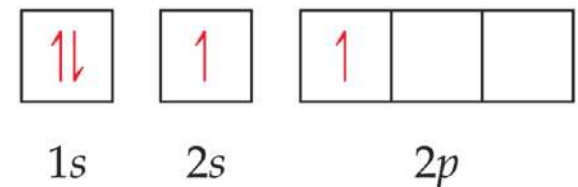
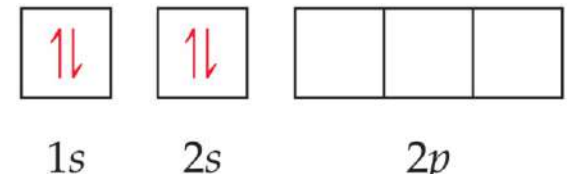
- Nel suo stato elettronico fondamentale, esso sarebbe in grado di formare un solo legame poiché presenta un solo orbitale semioccupato (**2p**)
- Tuttavia la promozione di un elettrone dall'orbitale **2s** al **2p** e successiva ricombinazione dei due orbitali atomici permette di ottenere tre nuovi orbitali **sp²** ibridi.



L'ibridizzazione

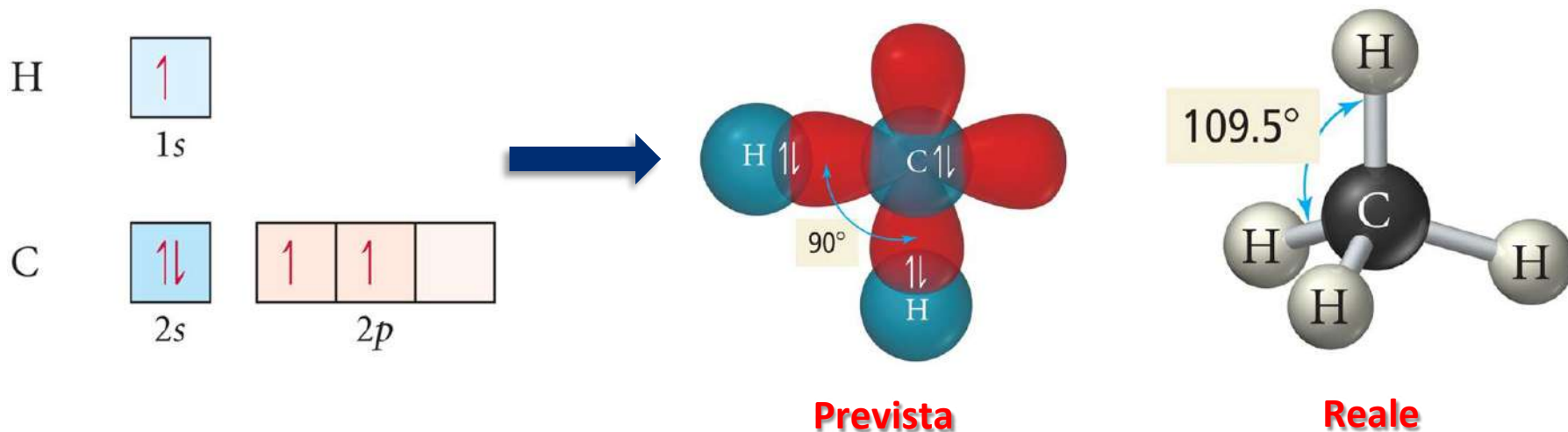
- Esempio: **il Berillio**

- Nel suo stato elettronico fondamentale, esso non sarebbe in grado di formare legami poiché non presenta nessun orbitale semioccupato.
- Tuttavia la promozione di un elettrone dall'orbitale **2s** al **2p** e successiva ricombinazione dei due orbitali atomici permette di ottenere due nuovi orbitali **sp** ibridi.



L'ibridizzazione

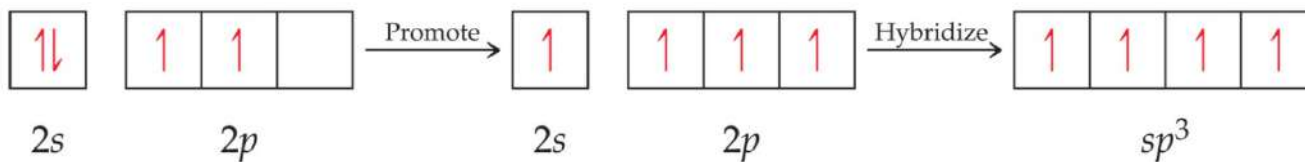
- ❖ Uno dei problemi che si pone è che il numero di orbitali atomici parzialmente pieni o vuoti non permette di predire il numero e l'orientamento dei legami.
 - Per esempio il Carbonio $C = 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ farebbe prevedere due o tre legami che sono **a 90°** , invece di quattro legami che sono $109,5^\circ$.
- ❖ Per regolare per queste incongruenze, è stato postulato che **gli orbitali atomici di valenza potrebbero ibridare prima che abbia luogo la formazione del legame**.
- ❖ Per esempio una possibile ibridazione di C è quello di mescolare tutti gli orbitali **2s** e **2p** per ottenere quattro orbitali che puntano agli angoli di un tetraedro (**sp^3**).



L'Ibridizzazione

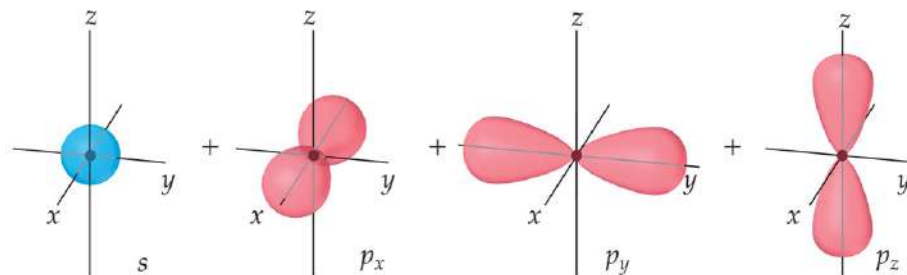
- Alcuni atomi ibridizzano i loro orbitali per massimizzare il legame
 - **più legami = più orbitali pieni = più stabilità**
- L'ibridizzazione è il mescolamento di differenti tipi di orbitali atomici del guscio di valenza per generare un nuovo set di orbitali degeneri:
 - **$sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2$**
- Lo stesso tipo di atomo può presentare differenti tipi di ibridizzazione:
 - **$C = sp, sp^2, sp^3$**
- Il numero degli orbitali atomici standard combinati = il numero di orbitali ibridi formati.
 - Per esempio combinando un **$2s$** con un **$2p$** si hanno **2** orbitali ibridi **$2sp$** .
 - **H** non può ibridizzare.
 - Il suo guscio di valenza presenta solo un orbitale.
- Il numero e il tipo di orbitali ibridi determina la geometria molecolare.

Ibridizzazione sp^3 del Carbonio

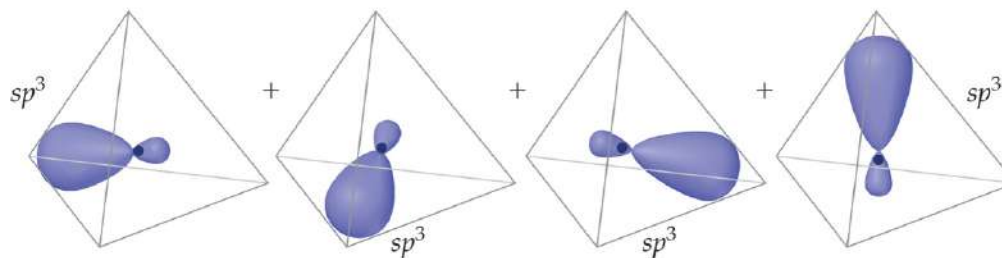


Orbitali standard del Carbonio

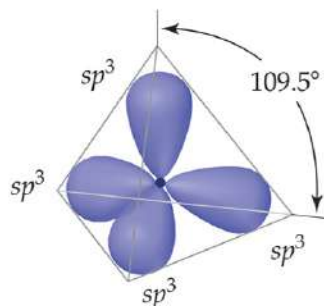
4 orbitali degeneri sp^3



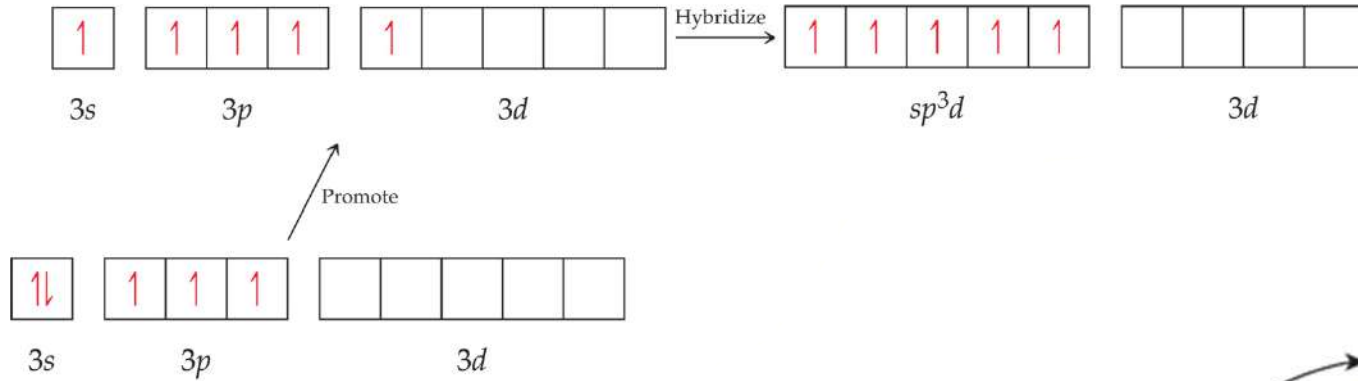
Hybridize to form four sp^3 hybrid orbitals



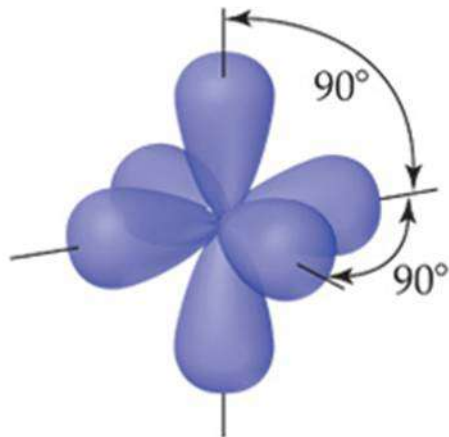
Shown together (large lobes only)



Ibridizzazione sp^3d (sp^3d^2)

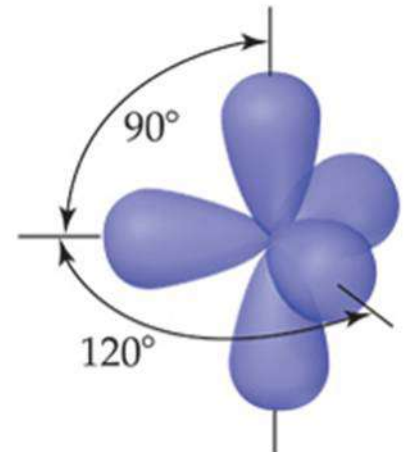


5 orbitali degeneri sp^3d



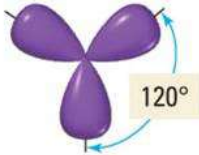
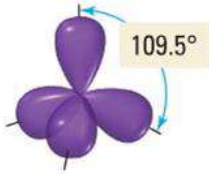
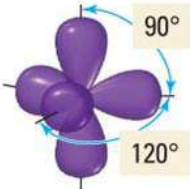
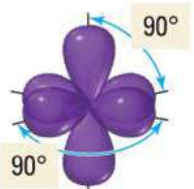
Ottaedrica

6 orbitali degeneri sp^3d^2



Bipiramide trigonale

Tipi di Ibridizzazione

Number of Electron Groups	Electron Geometry (from VSEPR Theory)	Hybridization Scheme	
2	Linear	sp	
3	Trigonal planar	sp^2	
4	Tetrahedral	sp^3	
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d	
6	Octahedral	sp^3d^2	

Tipi di Legami

Secondo la teoria del legame di valenza, il legame si realizza tra due atomi quando i loro orbitali atomici o ibridi si **sovrappongono**.

- ❖ Un legame sigma (σ) nasce per sovrapposizione degli orbitali atomici lungo l'asse congiungente i due nuclei.
 - ❖ Gli orbitali atomici possono essere standard o ibridi.
 - ❖ *s-su-s, p-su-p, ibrido-su-ibrido, s-su-ibrido, p-su-ibrido, etc.*
- ❖ Un legame pi greco (π) nasce dalla sovrapposizione di orbitali atomici paralleli tra loro e perpendicolari all'asse congiungente i due nuclei.
- ❖ L'interazione (sovrapposizione) degli orbitali paralleli è meno forte per cui i legami σ sono più forti dei legami π .

Tipi di Legami

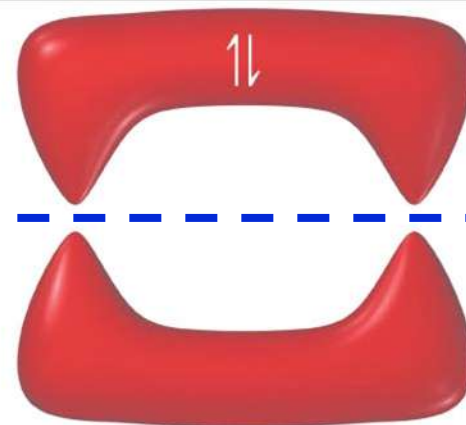


p_y o p_z
semipieno

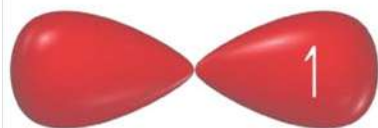
+



p_y o p_z
semipieno

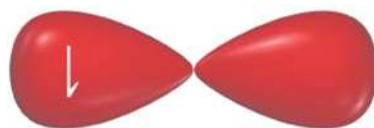


Legame π



p_x
semipieno

+



p_x
semipieno



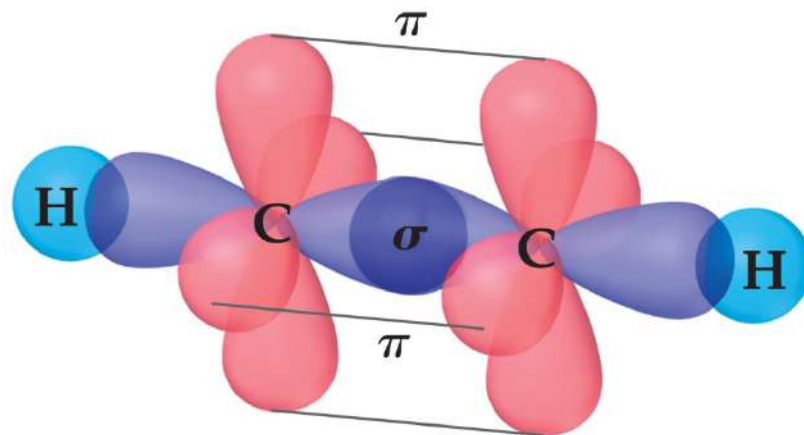
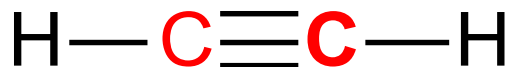
Legame σ

Legami Singoli & Multipli

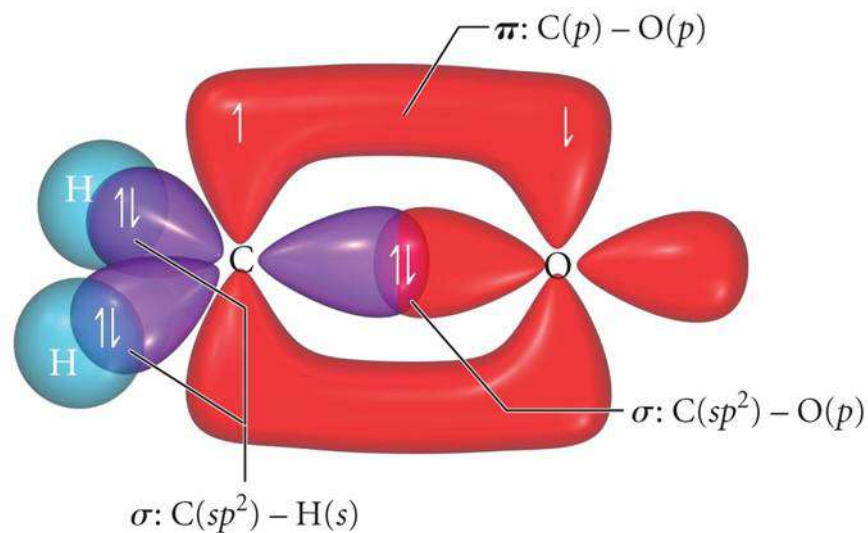
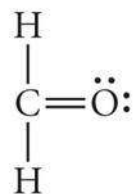
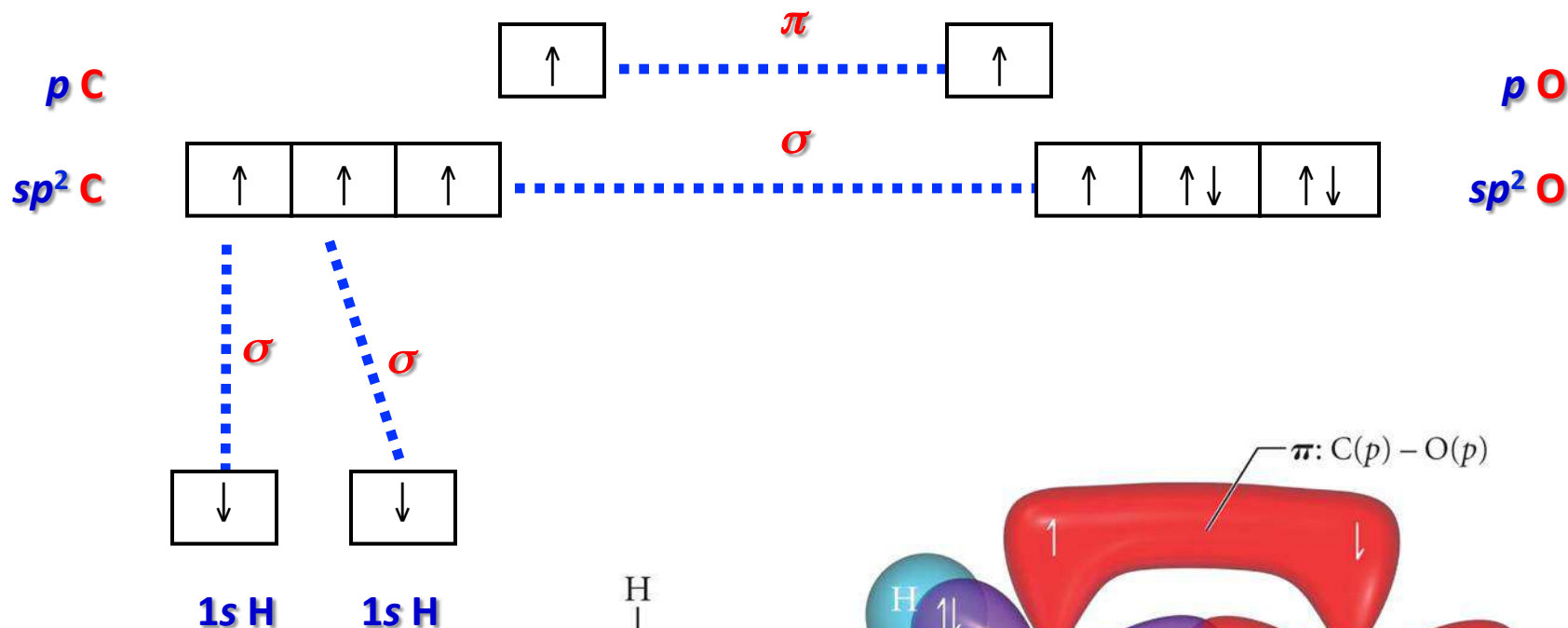
I **legami singoli** sono sempre legami σ , e poichè la sovrapposizione σ è più grande, si ottiene un legame più forte.

In un legame multiplo uno dei legami è sempre σ ed il resto sono legami π .

Nel triplo legame dell'acetilene **2** orbitali ibridi del carbonio **sp** formano il legame σ tra i due carboni, e **2** coppie di orbitali **p** si sovrappongono per formare i due legami π .



Es. gli Orbitali della Formaldeide

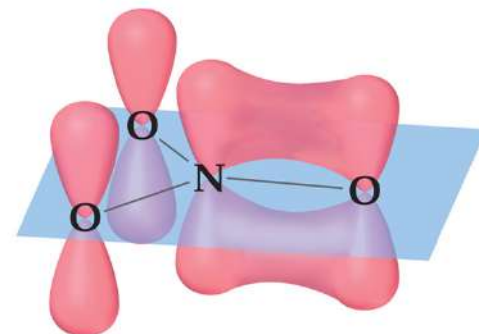
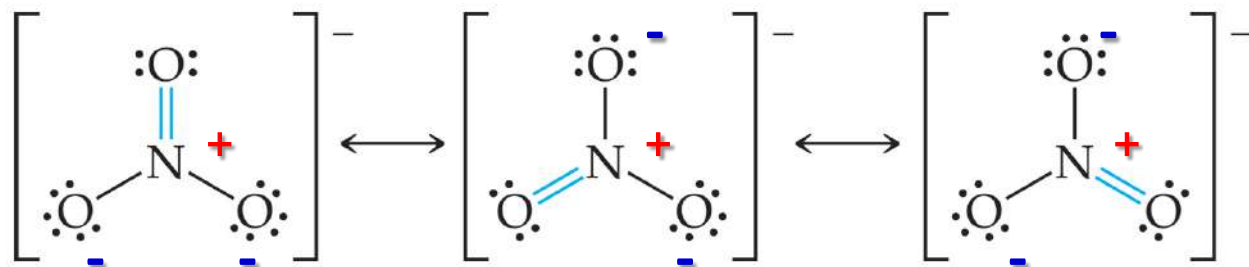


Struttura di Lewis

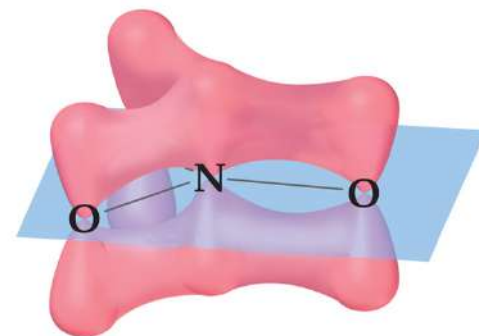
Modello legame di valenza

Elettroni Delocalizzati: La Risonanza

Quando si scrivono le strutture di Lewis per specie come per esempio lo ione nitrato (NO_3^-), noi sia costretti a disegnare le strutture di risonanza per riflettere in modo più accurato la struttura e le proprietà dello ione.

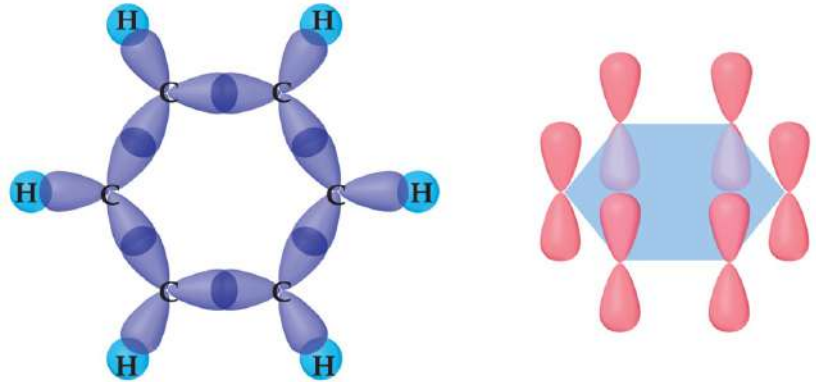


Ciò significa che gli elettroni π non sono localizzati tra l'azoto e uno degli ossigeni, ma sono delocalizzati (condivisi) su tutto lo ione.

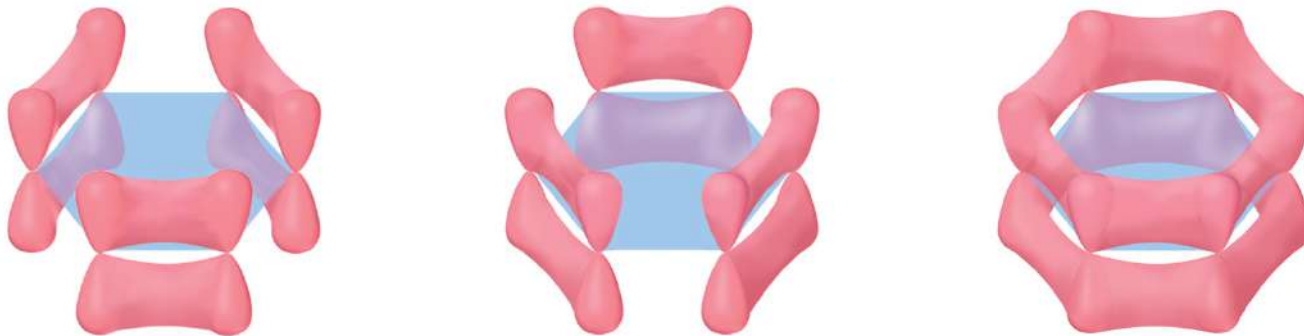


Elettroni Delocalizzati: La Risonanza

La molecola del benzene ha sei legami σ e un orbitale p su ciascun atomo di carbonio.



- In realtà gli elettroni π nel benzene non sono localizzati ma delocalizzati sull'intera struttura.
- La distribuzione uniforme degli elettroni π nel benzene rende la molecola particolarmente stabile (energia di risonanza).



Effetti della Geometria Molecolare

La forma (la geometria delle molecole) influenza molte proprietà molecolari

- **Proprietà Fisiche:**

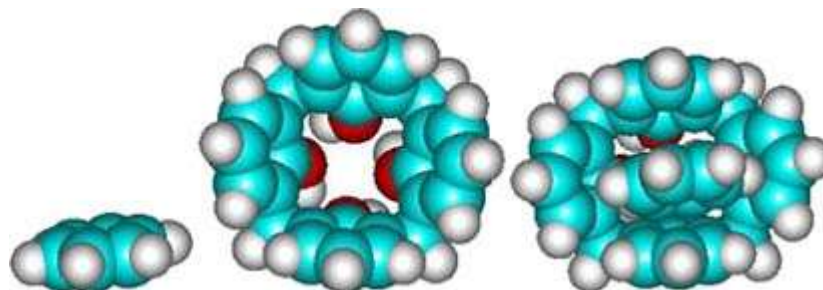
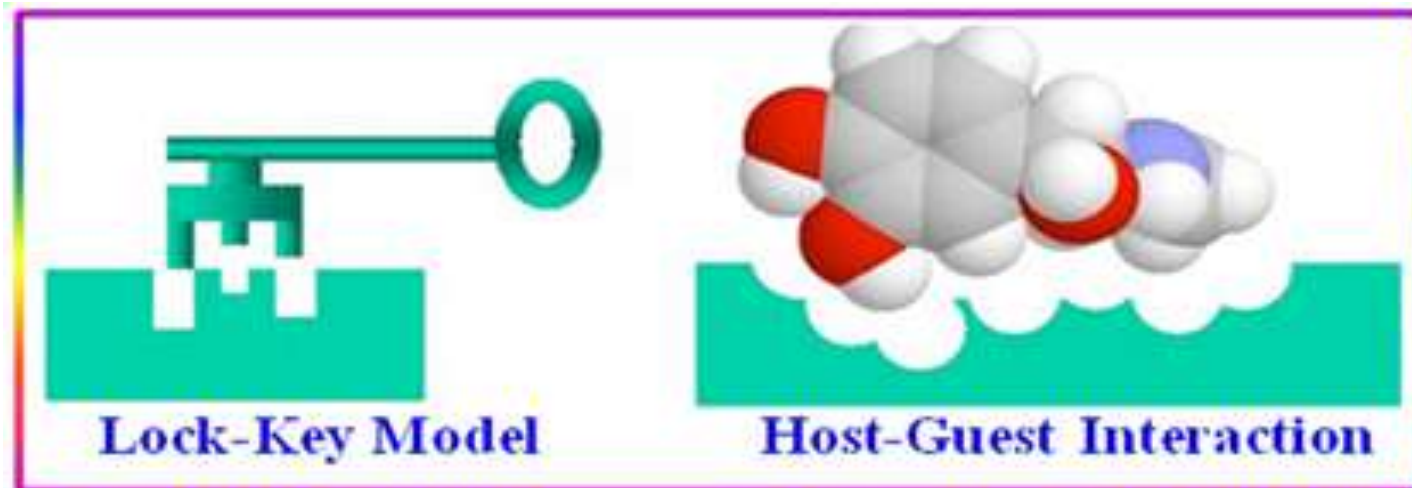
- Influenza il p.f., il p.e.
- Influenza lo stato fisico
- Influenza la densità
- Influenza la solubilità
- **Influenza il momento di dipolo della molecola**
- Influenza le proprietà spettrali
- Influenza le interazioni intermolecolari
- Ecc.

- **Proprietà Chimiche:**

- Influenza la reattività chimica
- Influenza le posizioni, i siti di reazione
- Influenza il riconoscimento ionico e molecolare
- Influenza il tipo di catalizzatore che può intervenire sulla reazione
- Ecc.

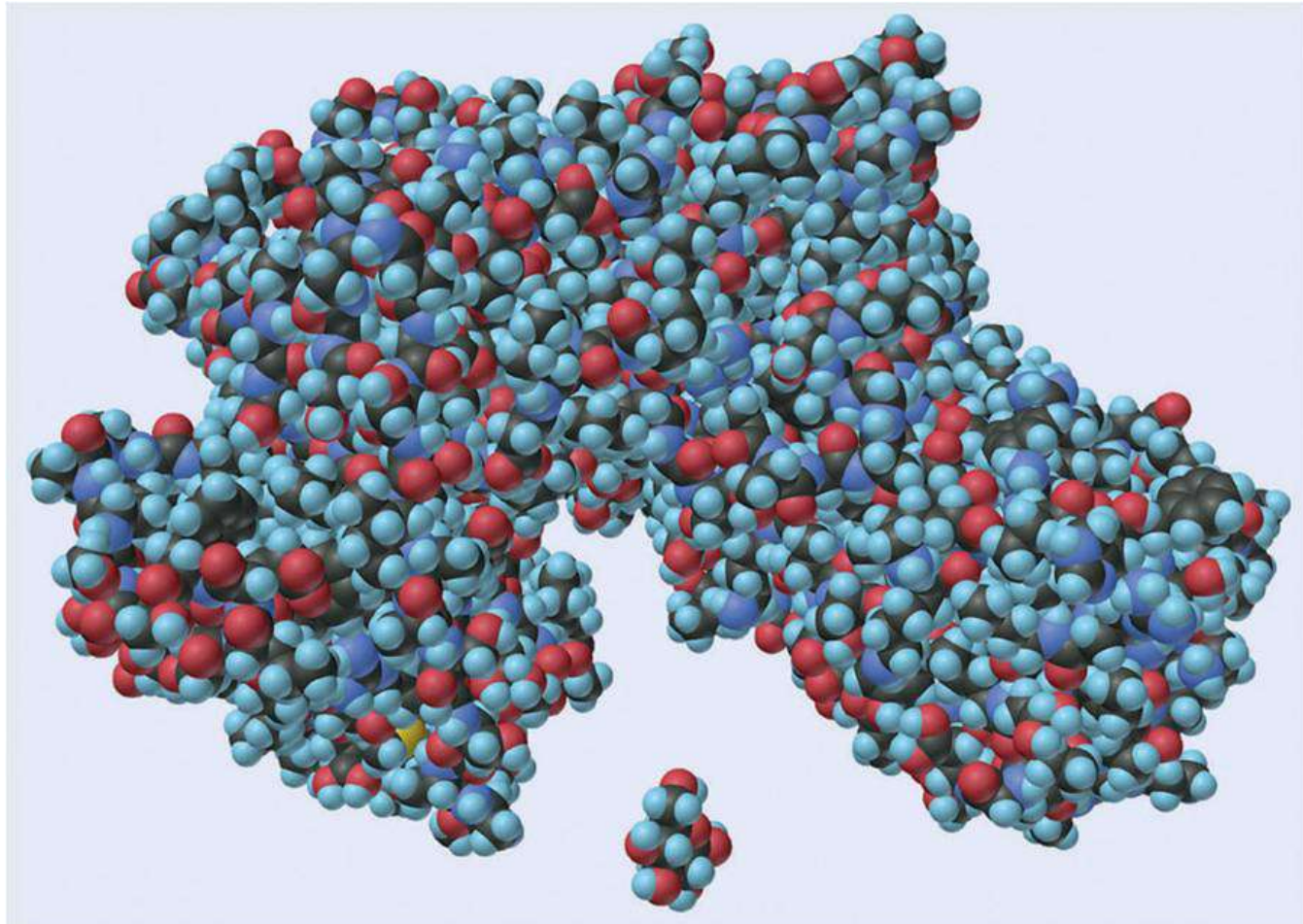
Riconoscimento Molecolare

La forma delle molecole gioca un ruolo essenziale in tutti i processi di riconoscimento ionico e molecolare.



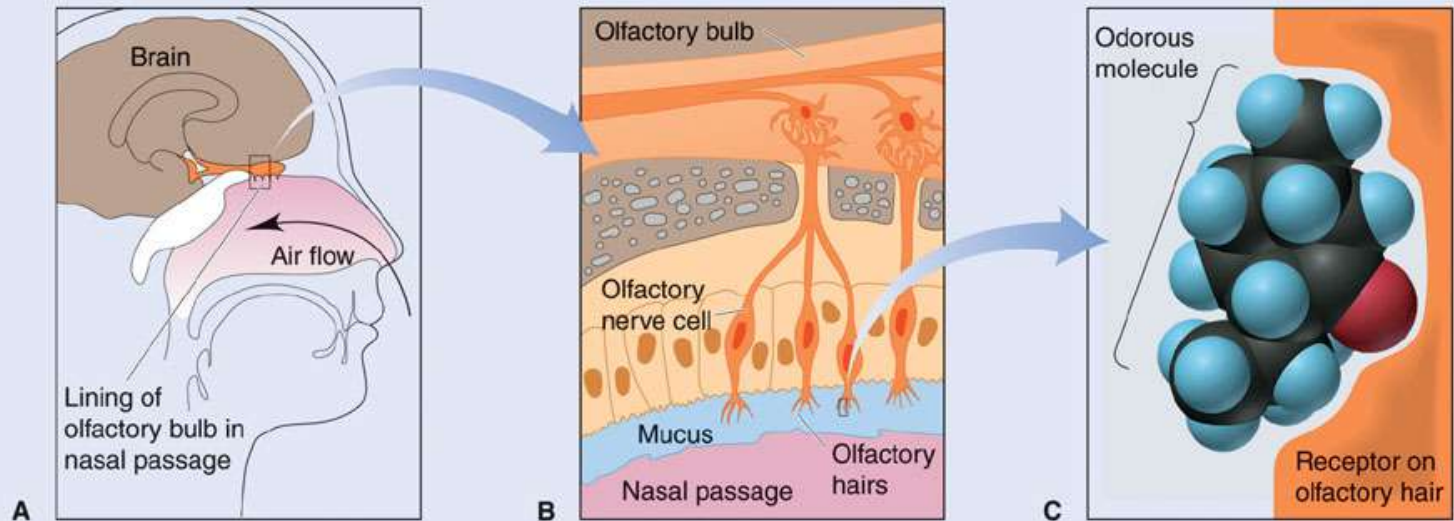
Riconoscimento Molecolare

Complementarità di forma (*geometrica*) tra la macromolecola enzimatica e il substrato

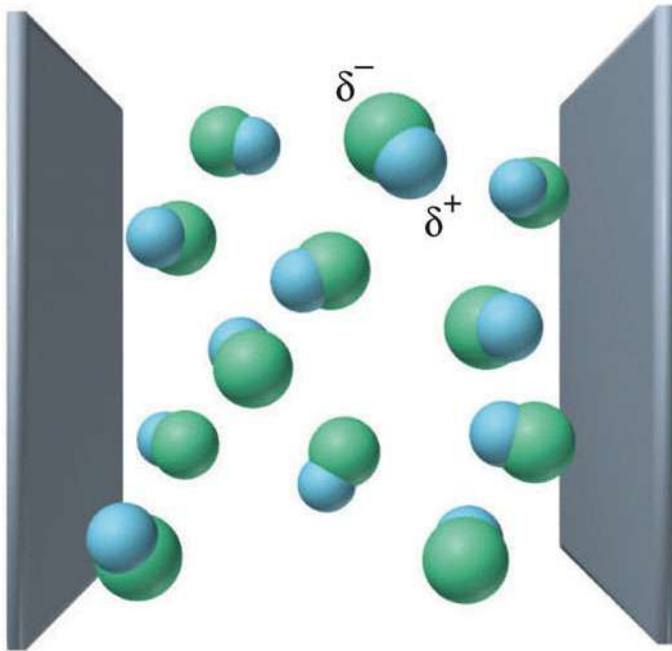
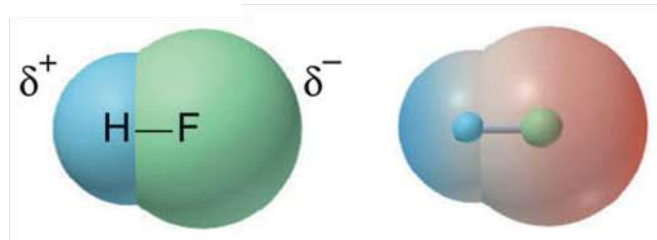


Riconoscimento Molecolare

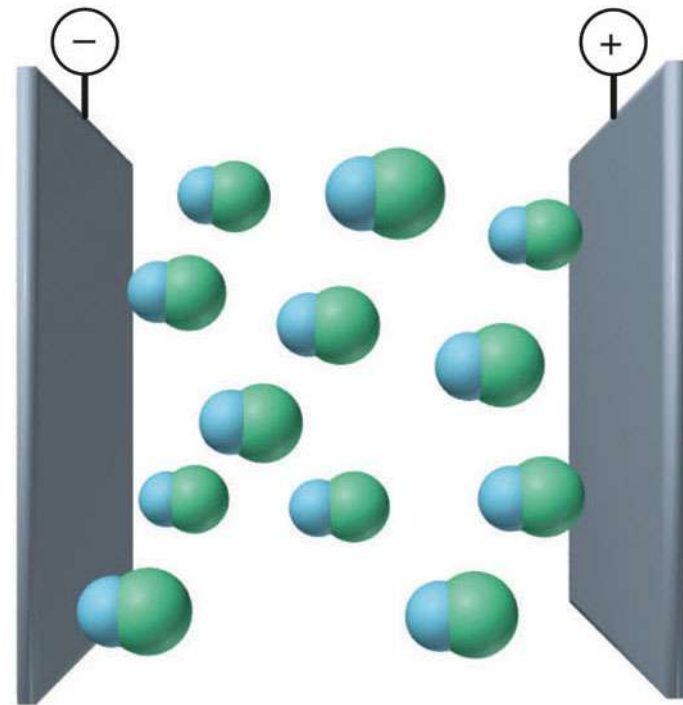
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Molecole Dipolari



Differenza di
potenziale = 0

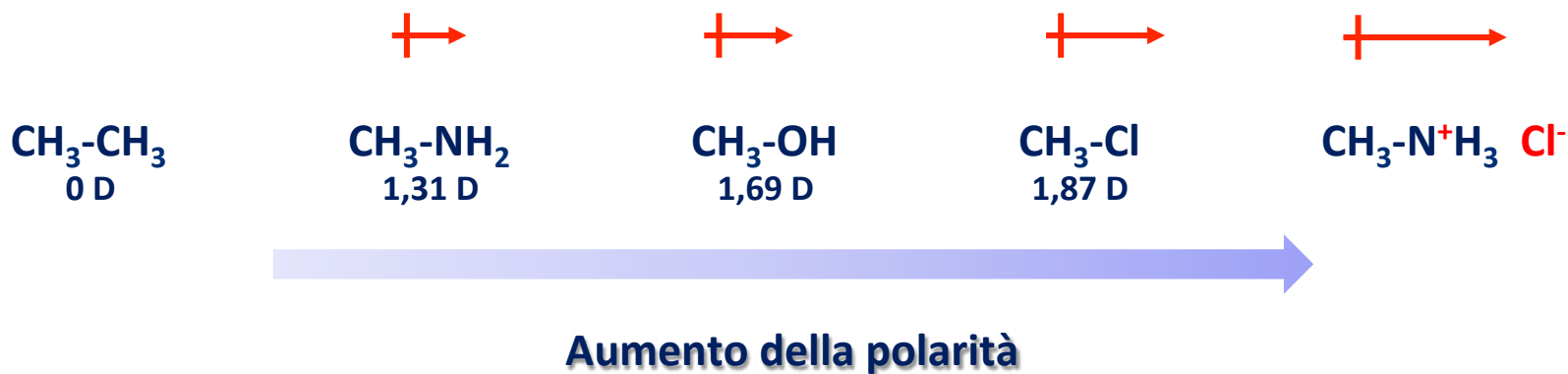


Differenza di
potenziale $\neq 0$

Momento di Dipolo di Legame

- ❖ É legato alla differenza di elettronegatività degli atomi che formano il legame.
- ❖ Il suo valore dipende dalla densità di carica e dalla distanza di separazione delle cariche.
- ❖ Si misura in Deby: $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ coulomb} \cdot \text{m}$:

$$\mu = 4.8 \times \delta (\text{carica elettrone}) \times d(\text{\AA})$$



Previsione della Natura Dipolare delle Molecole

1. Scrivere la struttura della molecola nella sua forma reale.
2. Determinare se i legami nella molecola sono polari (*elettronegatività atomi coinvolti*).
 - a) Se non ci sono legami polari la molecola non è polare
 - b) Se ci sono legami polari non è detto che la molecola sia polare.
3. Il momento di dipolo netto della molecola è ottenibile dalla somma vettoriale dei singoli momenti di dipolo dei legami.

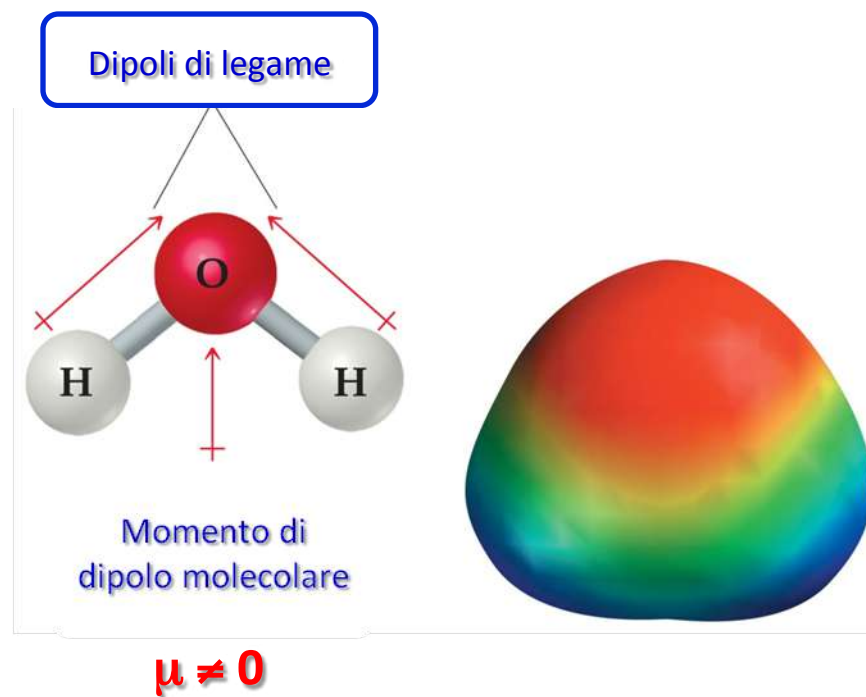
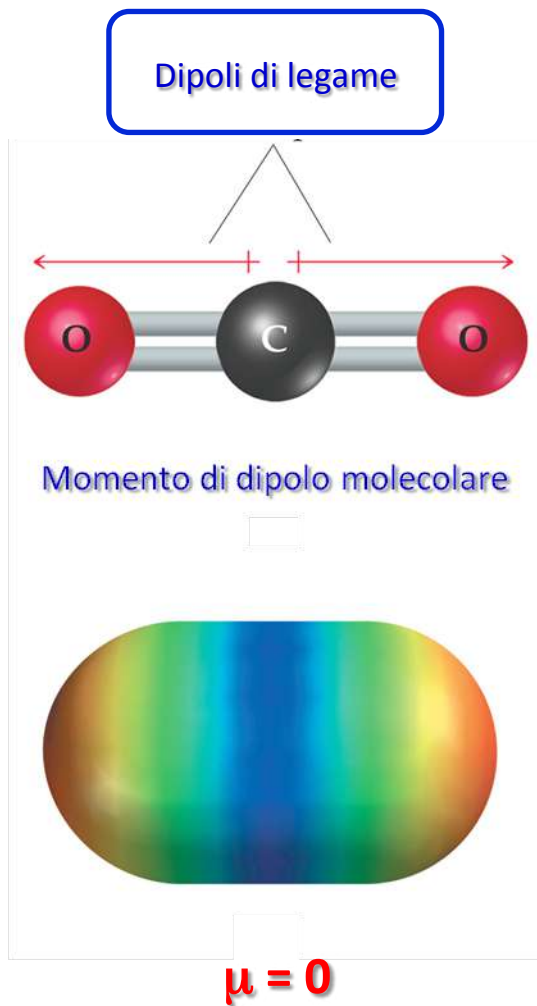


Nell'acido cloridrico **H-Cl** il legame è polarizzato, la molecola biatomica è quindi polare.

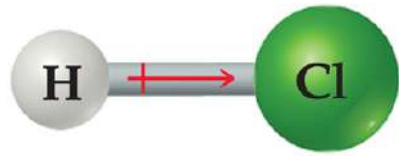
Polarità delle Molecole

Dalla somma vettoriale dei dipoli dei singoli legami si ottiene il momento di dipolo totale (μ_T) della molecola.

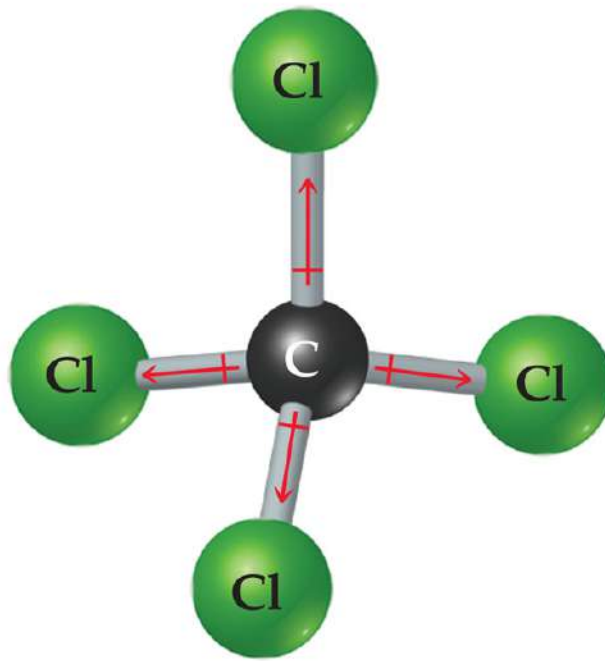
La presenza di un momento di dipolo molecolare dipende quindi non solo dai μ dei singoli legami presenti ma anche dalla geometria della molecola.



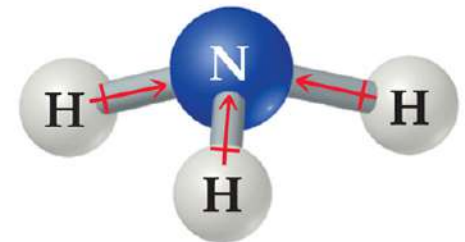
Polarità delle Molecole



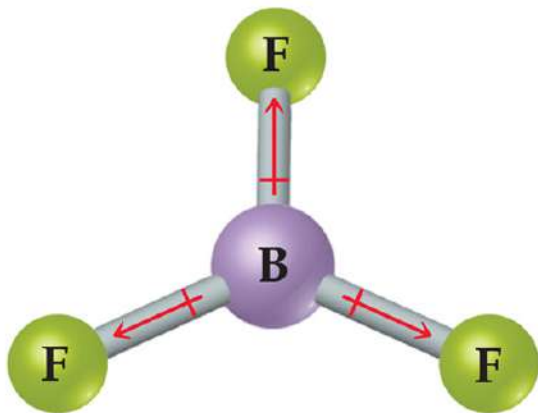
Polar



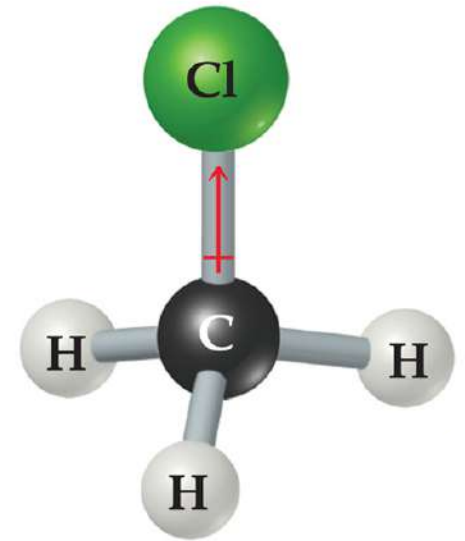
Nonpolar



Polar



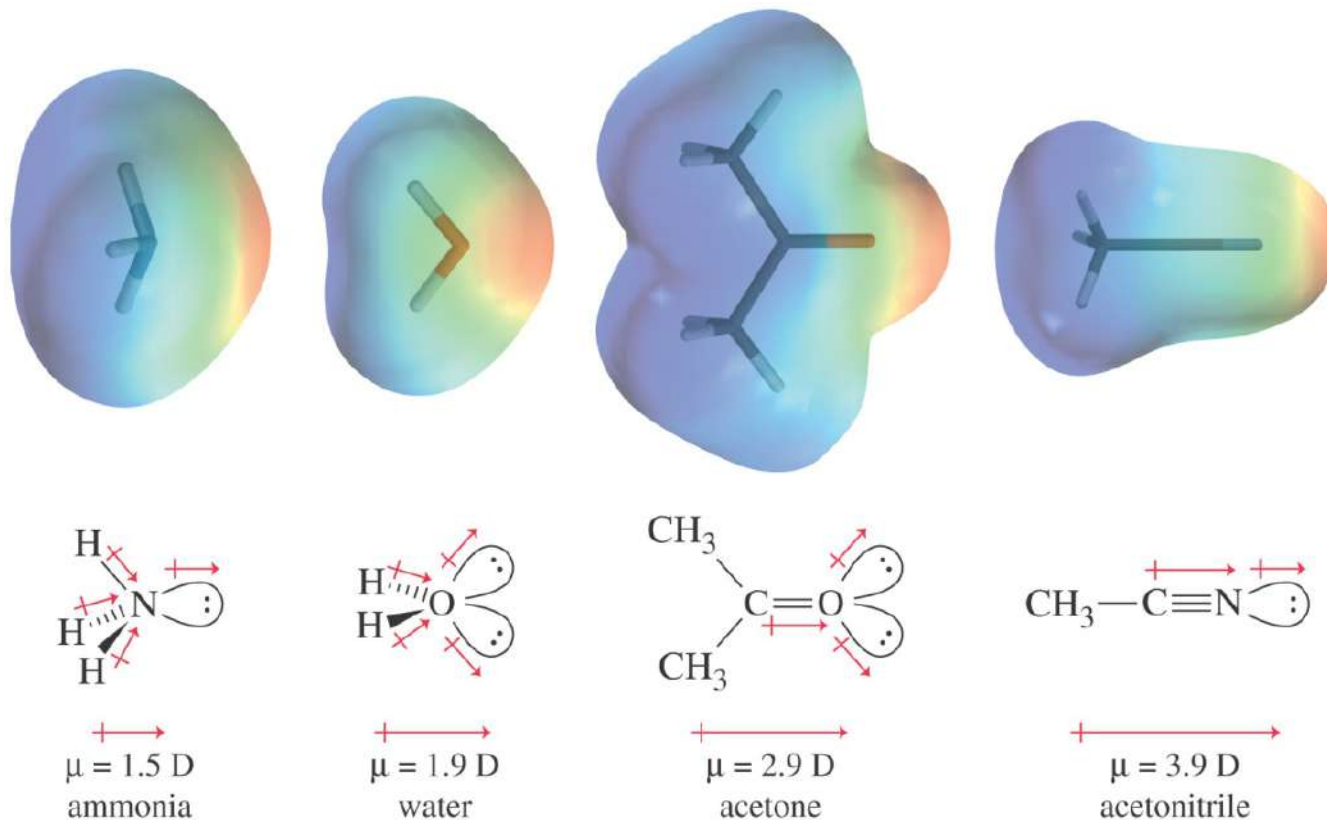
Nonpolar



Polar

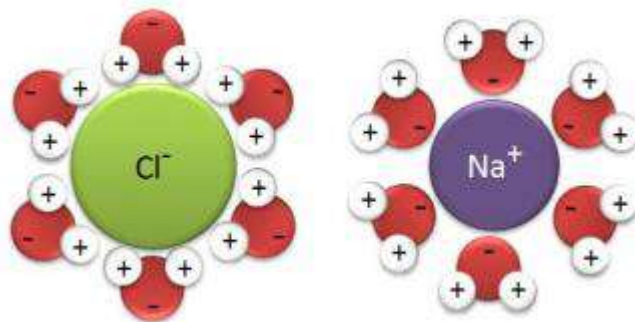
Influenza dei Lone Pair

Eventuali coppie di elettroni di non legame influenzano il valore del momento di dipolo della molecola



Effetti della Polarità sulla Solubilità

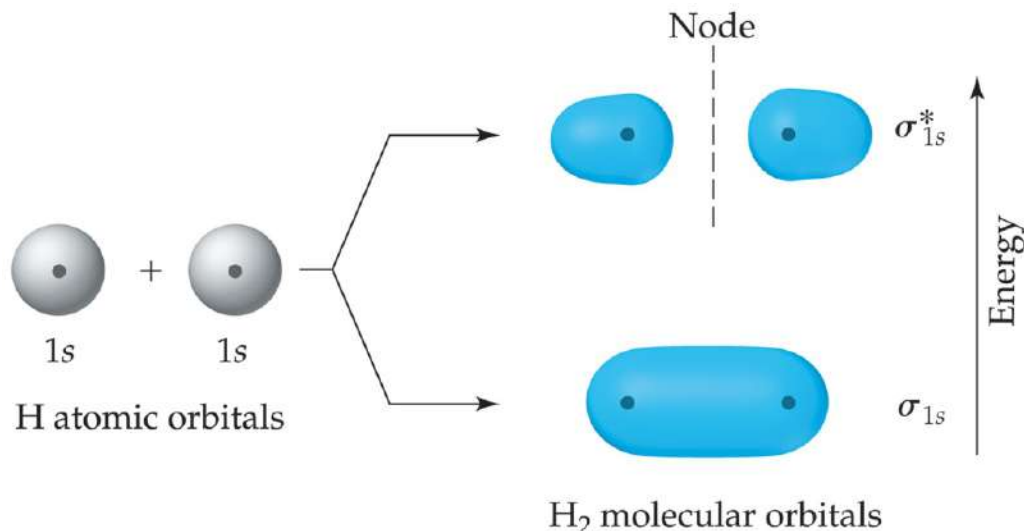
- Molecole polari interagiscono meglio con altre molecole polari.
- L'acqua è una molecola polare, quindi solubilizza bene sostanze che hanno molecole polari e sostanze costituite da specie ioniche.
- Soluti apolari si solubilizzeranno poco o per nulla in solventi con molecole polari.
- Soluti costituiti da molecole non polari o poco polari si solubilizzeranno meglio in solventi aventi molecole non polari.
- Molecole con interazioni intermolecolari simili si mescolano meglio tra di loro. (**il simile scioglie il simile**)



Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO)

La teoria dei legami di Valenza funziona molto bene per la maggior parte delle proprietà osservate per ioni e molecole, ma ci sono alcuni aspetti, che sono meglio interpretati dalla teoria dell'orbitale molecolare. Nella teoria **MO**, si fa riferimento alla natura ondulatoria degli elettroni. Un orbitale molecolare descrive la regione di spazio dove è più probabile trovare gli elettroni .

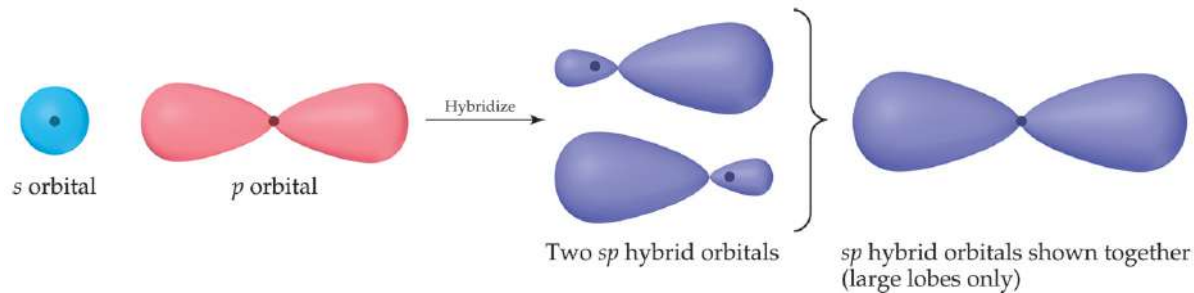
- Se le onde (funzioni d'onda) interagiscono tra di loro in modo distruttivo, l'orbitale risultante è a più alta energia: un orbitale molecolare di **antilegame**



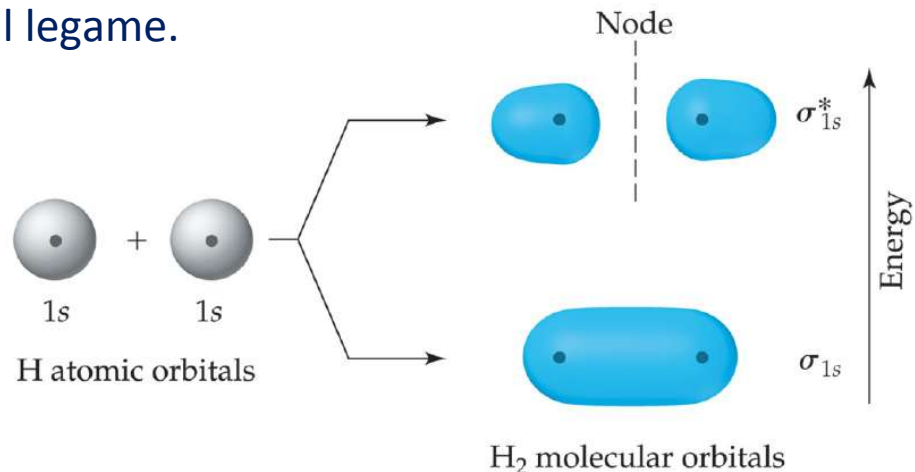
- Se le onde (funzioni d'onda) interagiscono in modo costruttivo, l'orbitale risultante è a più bassa energia: un orbitale molecolare di **legame**

Teoria MO & VB

- Teoria del legame di valenza:
- Gli orbitali atomici vengono mescolati in ogni singolo atomo prima di legarsi.



- Teoria dell'orbitale molecolare:
- Nessun mescolamento pre-legame. Gli orbitali molecolari sono calcolati dopo il legame.



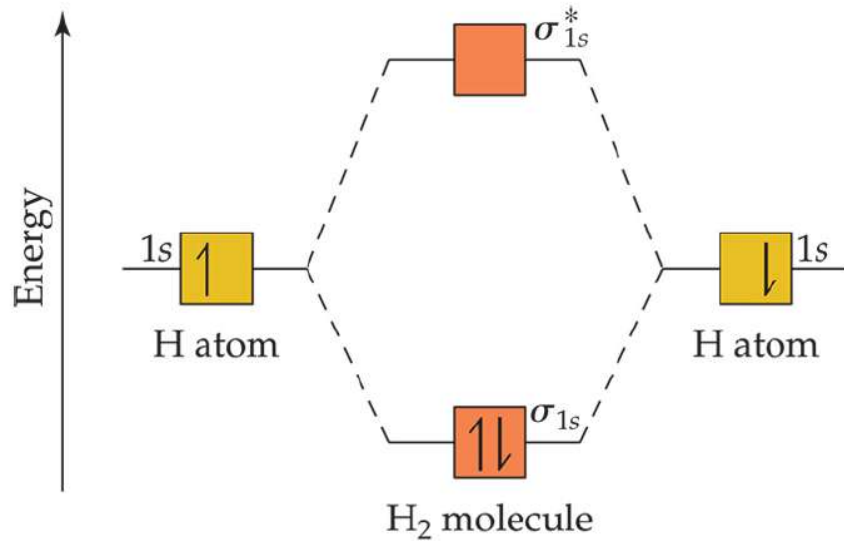
Teoria MO & VB

La teoria MO permette di spiegare cose che la teoria del legame di valenza non riesce a spiegare in maniera in maniera convincente.

- ❖ Magnetismo
- ❖ Il Colore delle Molecole
- ❖ Gli Stati Eccitati delle Molecole

Teoria Orbitale Molecolare

H₂



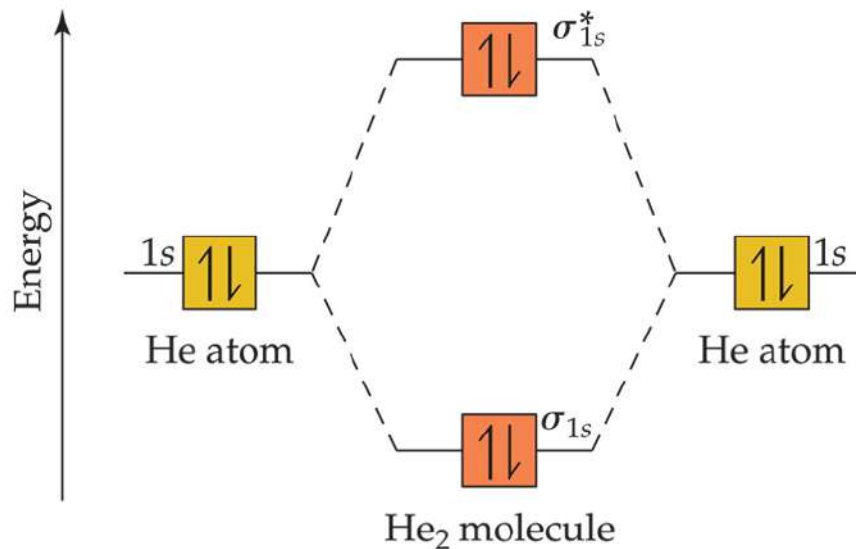
- ✓ Nella molecola di H₂ i due elettroni vanno nell'orbitale di legame.
- ✓ L'ordine di legame è $\frac{1}{2}$ della differenza tra il numero degli elettroni di legame e quelli di anti legame.

□ Per la molecola di idrogeno con due elettroni nell'orbitale di legame e nessuno nell'orbitale di antilegame l'ordine di legame è: **1**

$$-\frac{1}{2} \times (2 - 0) = 1$$

Teoria Orbitale Molecolare

Esiste la molecola di elio He_2 ?



❑ Per He_2 l'ordine di legame sarebbe: $\frac{1}{2} \times (2 - 2) = 0$

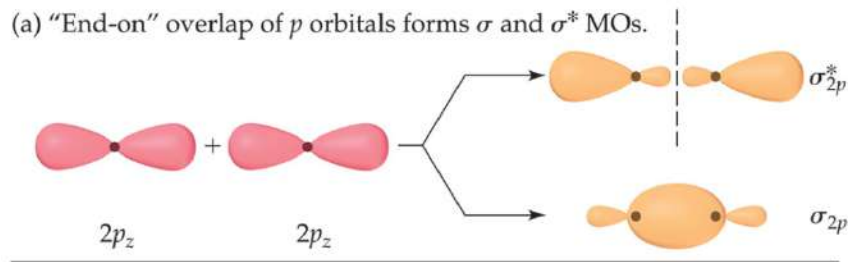
- Perciò, He_2 non esiste

Regole per costruire e riempire MOs

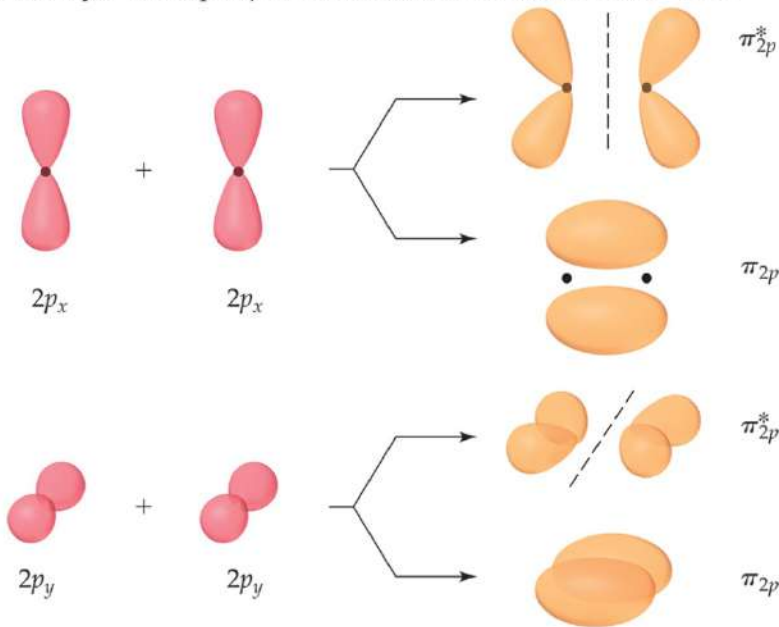
- 1. Il numero di orbitali molecolari è **=** a quello degli orbitali atomici.
- 2. La sovrapposizione di due orbitali atomici dà due orbitali molecolari:
1 di legame e 1 di antilegame.
- 3. Gli orbitali atomici si combinano con orbitali atomici di energie simili.
- 4. Più sovrapposizione significa che l'orbitale va ad energia più bassa, mentre l'orbitale di antilegame va ad energia più alta.
- 5. Ogni orbitale molecolare ha **2** elettroni.
- 6. Orbitali della stessa energia si riempiono di 1 elettrone alla volta fino a quando non vengono riempiti.

Orbitali Molecolari

(a) "End-on" overlap of p orbitals forms σ and σ^* MOs.



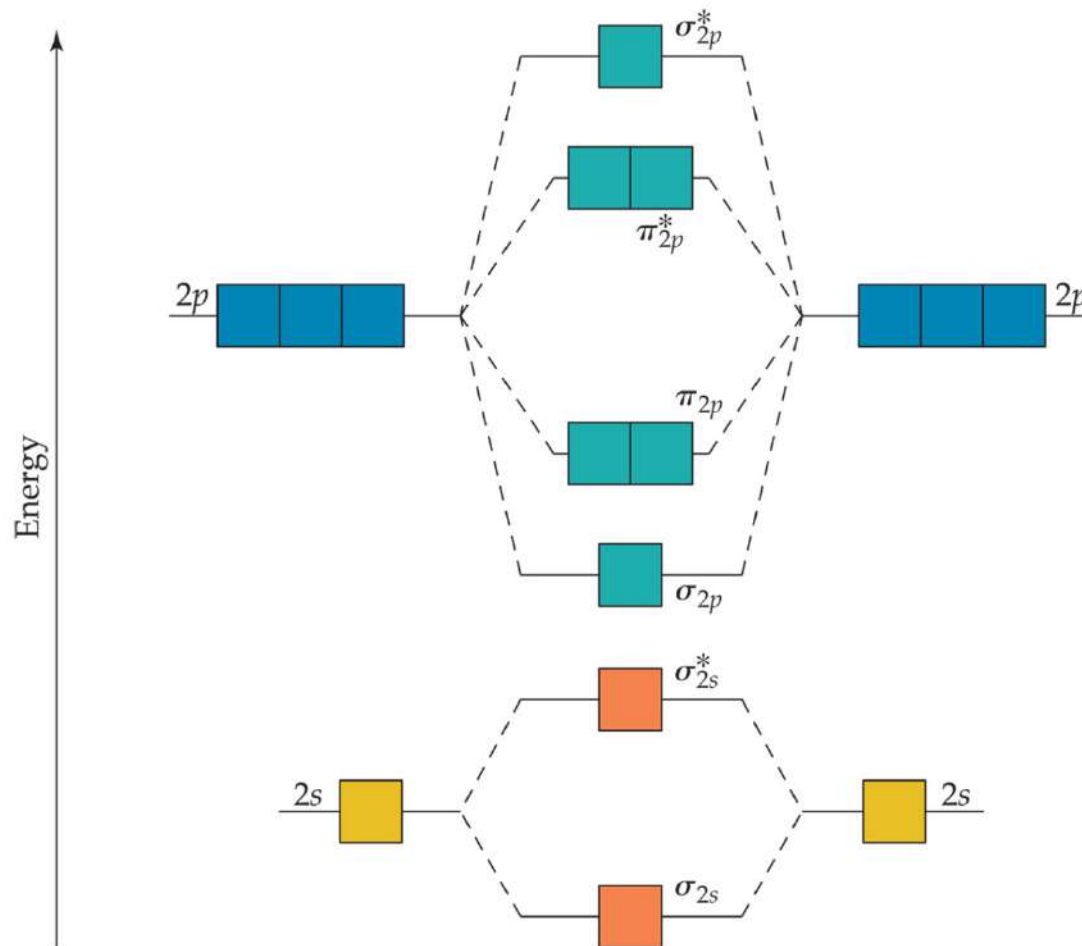
(b) "Sideways" overlap of p orbitals forms two sets of π and π^* MOs.



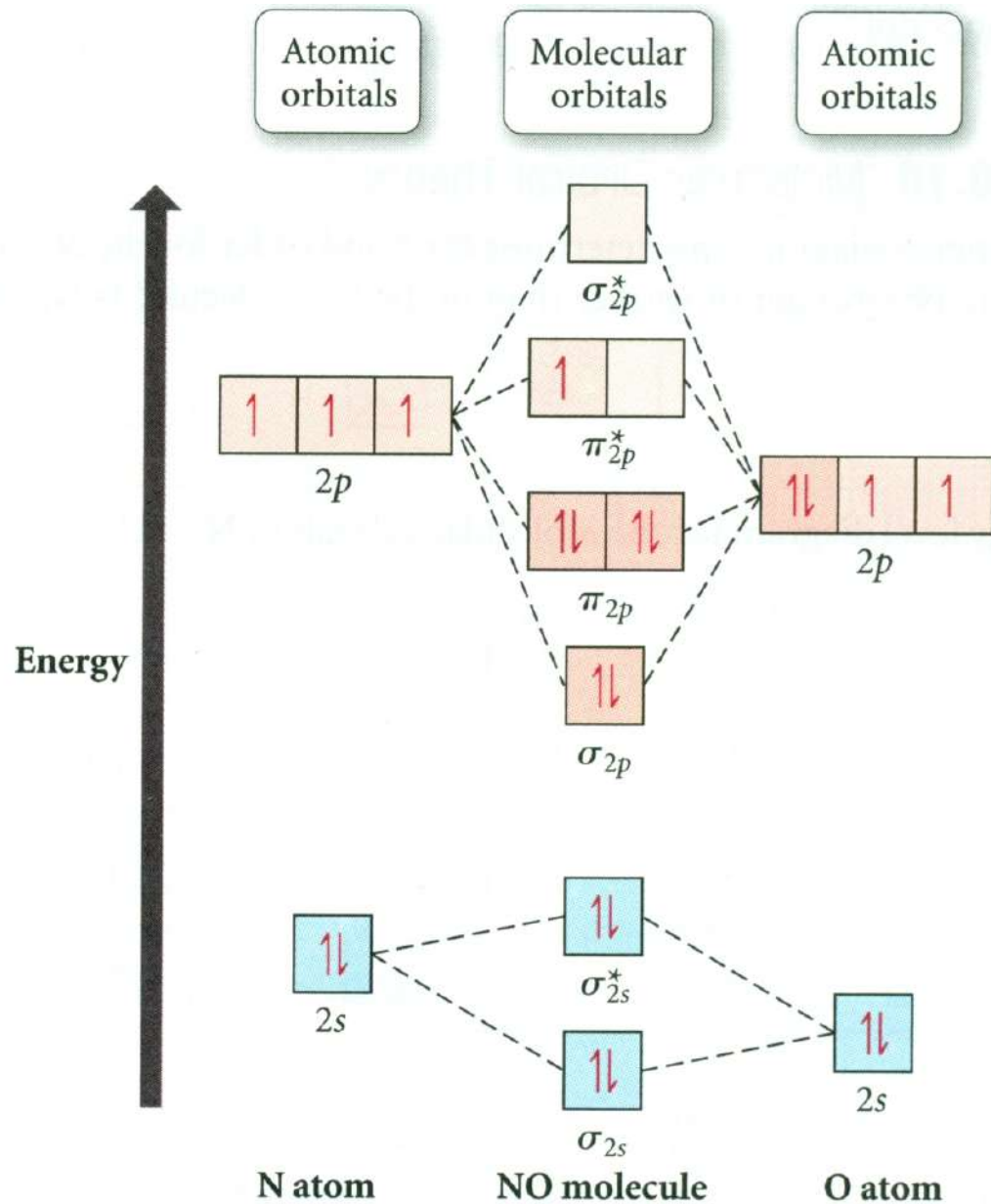
- ❖ Per gli atomi con entrambi gli orbitali s e p , esistono due tipi di interazioni:
 - Gli orbitali s e p che sono di faccia l'uno con l'altro danno orbitali molecolari σ .
 - Gli altri due set di orbitali p si sovrappongono in modo da formare un orbitale π .

Orbitali Molecolari

- Lo schema MO risultante è simile a questo.
- Ci sono orbitali molecolari di legame sia σ che π , e orbitali molecolari di antilegame σ^* e π^* .



Orbitali Molecolari: NO



**GRAZIE DELL'ATTENZIONE
& PAZIENZA**

