

Struttura delle molecole

Ersilia Conte

© 2010-2011 Nuova Secondaria - EDITRICE LA SCUOLA

Scoperta della struttura molecolare



- La struttura degli aggregati atomici era ipotizzata fin dall'inizio della teoria atomico/molecolare, ma questo concetto emerge con la nascita della Chimica Organica, così definita da Berzelius nel 1806.

© 2010-2011 Nuova Secondaria - EDITRICE LA SCUOLA

Berzelius: Prof. a Stoccolma. I suoi contributi furono determinanti in tutti i principali campi della chimica: chimica organica e inorganica, chimica fisica e elettrochimica. Dal punto di vista teorico fu un sostenitore della teoria atomica e si impegnò a ricercare dati sperimentali che la rendessero più rigorosa. Determinò il peso atomico degli elementi allora conosciuti ottenendo risultati, tranne poche eccezioni, molto vicini a quelli attuali; confermò, con numerosi esperimenti, la validità della legge delle proporzioni multiple, fondamentale per l'interpretazione atomica delle reazioni chimiche, estendendola anche alle reazioni organiche. L'impostazione atomistica e il desiderio di organizzare le conoscenze chimiche in modo sistematico, portarono B. a proporre l'uso degli attuali simboli chimici per gli elementi; suggerì che i simboli dovessero rappresentare anche una definita quantità dell'elemento (inizialmente parlò di "volumi atomici"). In campo analitico, determinò la composizione centesimale di circa 2000 composti: i suoi lavori costituirono le premesse per la definizione delle reazioni in termini di equazioni chimiche. Importanti furono i suoi contributi in elettrochimica: a lui si deve l'introduzione della cella a catodo di mercurio; le sue riflessioni sulla decomposizione delle sostanze negli elementi tramite elettrolisi lo condussero alla formulazione della teoria dualistica che, anche se abbandonata in seguito, ebbe notevole importanza nello sviluppo della chimica perché diede fondamento materiale all'idea della affinità chimica e fornì una interpretazione unitaria alle reazioni acido-base, di decomposizione e di scambio: sulla base di tale teoria e di dati elettrochimici, compilò una tabella in cui gli elementi erano ordinati dal più elettropositivo (potassio)

Teoria della struttura molecolare

SPUNTI DI APPROFONDIMENTO

Nell'elaborazione del concetto di struttura molecolare si opposero due visioni:

Kekulé: non si possono conoscere con esattezza le posizioni degli atomi nelle molecole. Questa opinione si basava sul fatto che separando gli atomi dalle molecole si snatura il composto.

Butlerov: studiando l'andamento delle reazioni di sintesi si possono prevedere le strutture dei composti. Il termine **struttura chimica** assume con Butlerov il significato di disposizione dei legami nelle molecole.

© 2010-2011 Nuova Secondaria - EDITRICE LA SCUOLA

T

Butlerov, Aleksandr Michailovič. - Chimico russo (Čistopol, Kazan', 1828 - Pietroburgo 1886); allievo di Ch.-A. Wurtz, prof. a Pietroburgo. Insieme a A. Kekulé e V. Meyer fu uno dei fondatori della teoria chimica della struttura. Nel suo lavoro fondamentale "Sulla struttura chimica delle sostanze", 1861), assumendo per ogni atomo una definita valenza, B. dimostrò che le proprietà di una sostanza dipendono non solo dalla natura e dalla quantità degli atomi che compongono la molecola, ma anche dal modo in cui essi sono legati.

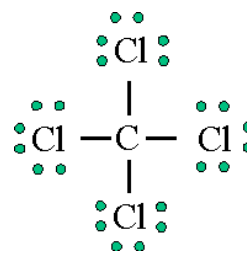
Forma delle molecole

Le proprietà chimiche di una molecola sono strettamente correlate alla sua forma spaziale, ovvero alla sua struttura tridimensionale.

Le formule di struttura elaborate da **Lewis**, sono in grado di fornire informazioni relative:

- al collegamento tra gli atomi
- agli orbitali di valenza
- al carattere dei legami

Le formule di struttura elaborate da Lewis, non sono in grado di fornire informazioni sulla struttura tridimensionale della molecola.



Struttura di Lewis del CCl₄

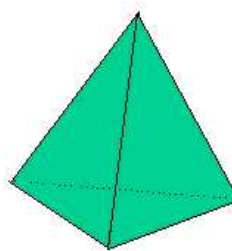
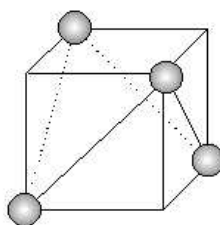
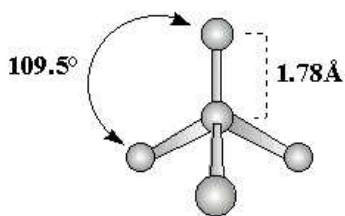
Elementi di Struttura

La struttura di una molecola è definita da:

1. Gli angoli di legame
2. Le lunghezze di legame

CCl_4 ha una struttura tetraedica:

- La lunghezza di ciascun legame C-Cl è $1.78\text{\AA}$
- Ciascun angolo di legame Cl-C-Cl è 109.5°



Teoria della repulsione delle coppie

VSEPR: Valence-Shell Electron Pair Repulsion

La forma di un semplice composto può essere predetta dalla teoria VSEPR

- Gli e^- di valenza sull'atomo centrale si respingono. Quindi si dispongono in modo tale da rendere minime queste repulsioni.
- Le molecole hanno massima stabilità quando di e^- si trovano alla massima distanza tra loro sull'atomo centrale

Geometrie molecolari

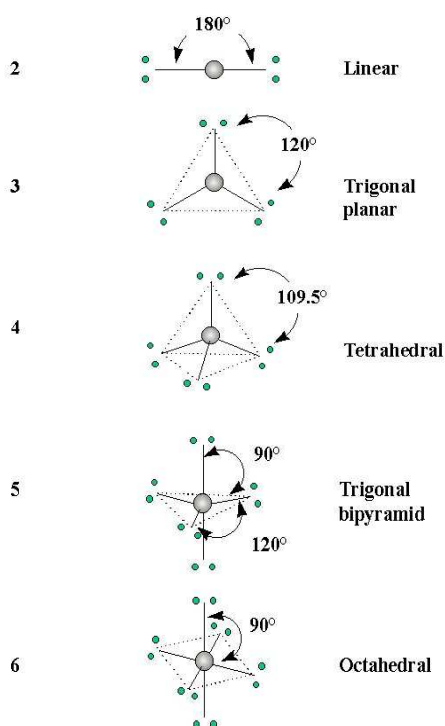
APPROFONDIMENTO

Disegnare la struttura della molecola secondo Lewis.

Contare il n° totale di coppie elettroniche intorno all'atomo centrale.

Disporre le coppie in modo da minimizzare la repulsione elettrostatica.

Descrivere la geometria della molecola in termini di disposizione angolare delle coppie elettroniche di valenza.

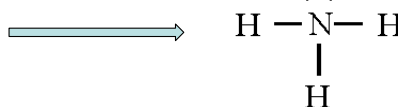


Predire la geometria di una molecola

Nelle strutture di Lewis ci sono due tipi di coppie elettroniche di valenza:

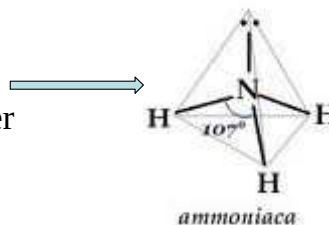
- Coppie di legame (condivise dagli atomi nel legame)
- Coppie non leganti (lone pairs o coppie solitarie)

Struttura di Lewis dell' NH_3 :



- 3 coppie elettroniche di legame
- 1 coppia non legante
- Totale 4 coppie,

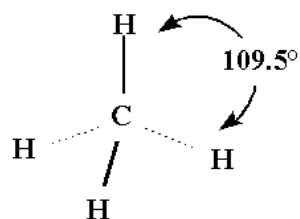
La geometria di riferimento è di tipo tetraedrico, ma trigonale piramidale per quanto riguarda le coppie di legame.



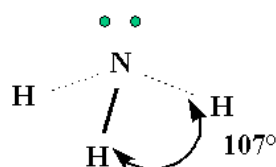
Alcuni esempi

La presenza di
coppie
elettroniche di
non legame
induce distorsioni
nella struttura

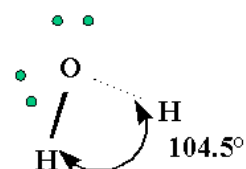
Methane



Ammonia



Water

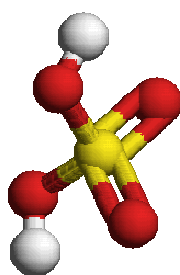
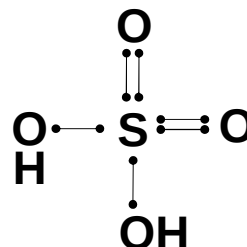


Presenza di doppi legami

APPROFONDIMENTO

Es: acido solforico H_2SO_4

Ci sono 6 coppie elettroniche,
se ne contano 4.
La geometria dei legami intorno
all'atomo di S, sarà quindi
tetraedrica.



I doppi legami, nella formula di Lewis,
vengono contati come singole coppie
elettroniche di legame

Limiti delle teorie di legame

Le strutture di Lewis, non sono in grado di spiegare:

- perché si formi un legame
- Perché non sempre è rispettata la regola dell'ottetto

La teoria VSEPR, utile per prevedere la geometria molecolare non riesce a spiegare la molecola di CH_4 , in cui il C forma 4 legami perfettamente identici con 4 H.

Teoria degli Orbitali molecolari

Quando due atomi collidono, i loro nuclei ed elettroni vengono a trovarsi in prossimità influenzandosi con le forze di attrazione di natura elettrica che esistono tra i protoni e gli elettroni.

La **meccanica quantistica** in questo caso prevede che gli elettroni si dispongano in **orbitali molecolari** che includono i due nuclei e hanno forme e livelli di energia diversi dagli orbitali atomici di partenza.

*Si forma in tal modo un collegamento tra i due nuclei ovvero un **legame chimico**.*

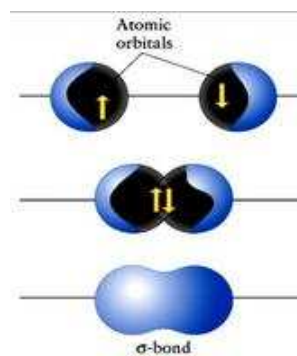
Formazione di un legame

Un legame covalente si forma quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono. I principi che regolano la sovrapposizione degli orbitali sono tre:

- quando due orbitali atomici si sovrappongono per formare un legame, la regione di sovrapposizione può ospitare solo 2 e⁻ di spin opposto.
- La forza di legame dipende dall'attrazione esercitata dai nuclei sugli elettroni condivisi, maggiore è la sovrapposizione degli orbitali più è forte (stabile) il legame.
- L'entità della sovrapposizione dipende dalla forma e dall'orientamento degli orbitali coinvolti.

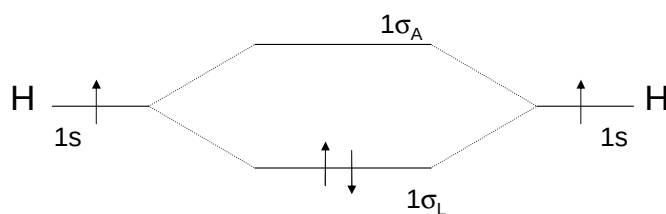
Molecola di H₂- legame σ

- Ogni atomo H ha un elettrone nell'orbitale 1s.
- Man mano che gli atomi si avvicinano, i due orbitali si sovrappongono ed i 2 e⁻ sono localizzati tra i nuclei.
- Se gli orbitali si sovrappongono **frontalmente** si forma un **legame chiamato σ** (sigma).



LA DISPOSIZIONE DEGLI ELETTRONI NELLA MOLECOLA DI H₂ Approfondimento

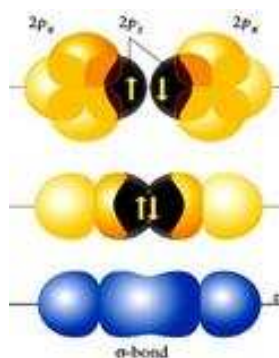
- La formazione degli orbitali molecolari e i rispettivi livelli energetici come la disposizione dei due e⁻ secondo il Principio di Pauli e la Regola di Hund può essere schematizzata come segue:



I due e⁻ della molecola si collocano nell'orbitale molecolare a più bassa energia $1\sigma_L$

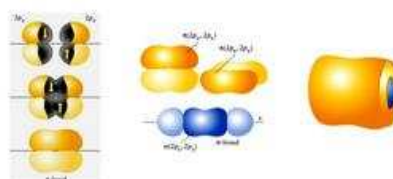
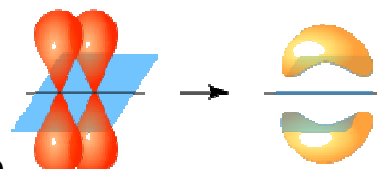
Altri legami σ

- Nel caso della molecola di azoto N_2 , due orbitali 2p si sovrappongono per formare un legame σ .
- Tuttavia, l'azoto ha altri due orbitali di tipo 2p, ognuno contenente un elettrone, che possono formare legami covalenti.



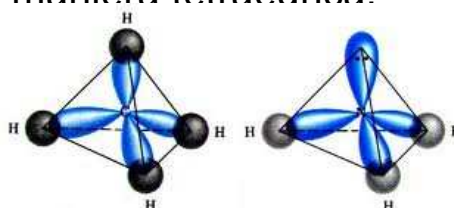
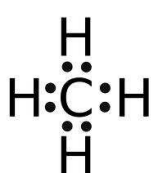
Legami π

- I due rimanenti orbitali 2p di ogni atomo di azoto sono perpendicolari all'asse del legame, e perciò **non** possono formare un legame σ .
- L'unico modo che questi orbitali hanno per formare un legame è sovrapporsi lateralmente, in modo da formare i legami di tipo π . In N_2 se ne formano 2.



Limiti della teoria degli orbitali molecolari

- Questa teoria non spiega la struttura del CH_4 , in cui l'atomo di C lega 4 atomi di H con legami covalenti uguali per lunghezza ed energia, disposti in maniera tetraedrica.



Per spiegare il fatto che i quattro legami C-H del metano sono identici per lunghezza ed energia, si ricorre alla teoria degli orbitali ibridi.

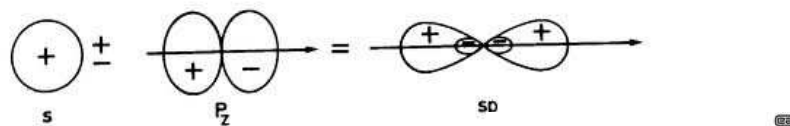
Teoria degli orbitali ibridi:

Affinché si possa formare un legame chimico tra atomi è necessario che il sistema formato (molecola) abbia una energia minore dello stato di atomi separati.

- In un dato atomo orbitali con energie confrontabili possono “**combinarsi**” tra loro per generare nuovi **orbitali ibridi**, mediante un processo detto **ibridazione**.
- il numero di orbitali ibridi deve essere uguale al numero degli orbitali atomici di partenza.
- Questi orbitali ibridi si sovrappongono con gli orbitali di altri atomi per condividere gli elettroni e formare i legami.

Orbitali ibridi

La fusione di 1 orbitale s e 1 orbitale p genera 2 orbitali sp



La fusione di 1 orbitale s e 2 orbitali p genera 3 orbitali sp²



La fusione di 1 orbitale s e 3 orbitali p genera 4 orbitali sp³

