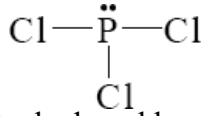
Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

CAPITOLO 7
IL LEGAME CHIMICO II: GEOMETRIA MOLECOLARE E IBRIDIZZAZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI

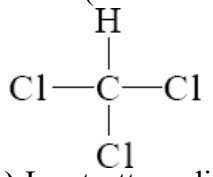
7.7

(a) La struttura di Lewis di PCl_3 è mostrata in basso. Dato che nel metodo VSEPR il numero delle coppie di legame e delle coppie solitarie di elettroni attorno all'atomo centrale (fosforo, in questo caso) è importante nella determinazione della struttura, le coppie solitarie di elettroni attorno all'atomo di cloro sono state omesse per semplicità. Ci sono tre legami ed una coppia solitaria di elettroni attorno all'atomo centrale di fosforo che identifica un caso AB_3E. Le informazioni della Tabella 10.2 mostrano che la struttura è una piramide trigonale come l'ammoniaca.

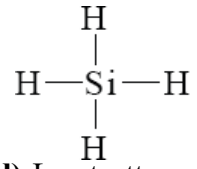


Quale dovrebbe essere la struttura della molecola se non ci fossero coppie solitarie e solo tre legami?

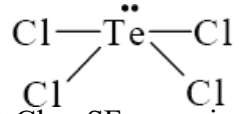
(b) La struttura di Lewis di $CHCl_3$ è mostrata sotto. Ci sono quattro legami e nessuna coppia solitaria attorno al carbonio che identifica questo come un AB_4. La molecola dovrebbe essere tetraedrica come il metano (Tabella 10.1)



(c) La struttura di Lewis di SiH_4 è mostrata sotto. Come nella parte (b) essa è una molecola tetraedrica AB_4.



(d) La struttura di Lewis di $TeCl_4$ è mostrata sotto. Ci sono quattro legami ed una coppia solitaria che rende questo un caso AB_4E. Consultando la tabella 10.2 vediamo che la struttura dovrebbe essere quella di un tetraedro distorto come SF_4.



$TeCl_4$ e SF_4 sono isoelettronici? Le molecole isoelettroniche dovrebbero avere la stessa struttura VSEPR?

7.8

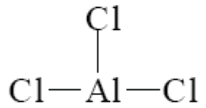
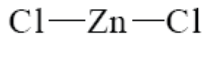
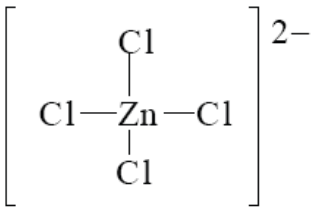
Impostazione: La sequenza di passaggi nella determinazione della geometria molecolare è quella che segue:

scrivi la struttura di Lewis → Trova la disposizione delle coppie di elettroni → trova la disposizione delle coppie leganti → determina la geometria basandoti sulle coppie leganti.

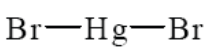
Soluzione:

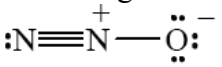
Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

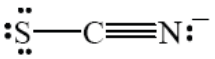
Struttura di Lewis | Coppie di elettroni sull'atomo centrale | Disposizione elettronica | Coppie solitarie | Geometria

Lewis structure	Electron pairs on central atom	Electron arrangement	Lone pairs	Geometry
(a) 	3	trigonal planar	0	trigonal planar, AB_3
(b) 	2	linear	0	linear, AB_2
(c) 	4	tetrahedral	0	tetrahedral, AB_4

7.9 La coppia solitaria di elettroni sugli atomi di bromo sono state omesse per semplicità.


linear

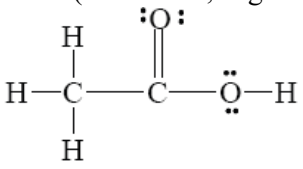

linear

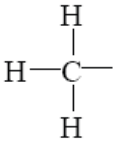

linear

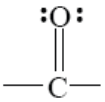
7.10

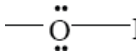
(a) AB_4 tetraedrica
(b) AB_2E_2 Angolare
(c) AB_3 trigonale planare
(d) AB_2E_3 lineare
(e) AB_4E_2 quadrato planare
(f) AB_4 tetraedrica
(g) AB_5 trigonale bipiramidale
(h) AB_3E trigonale piramidale
(i) AB_4 tetraedrica

7.11 La struttura di Lewis è: (tetraedrica; trigonale planare; angolare)

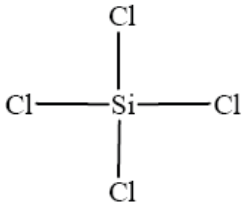


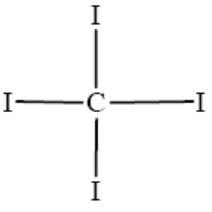
 AB_4 tetrahedral

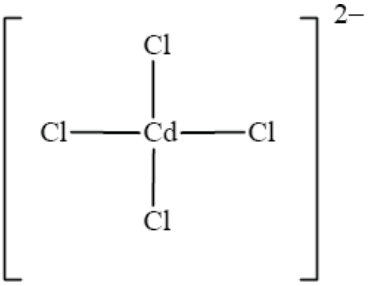
 AB_3 trigonal planar

 AB_2E_2 bent

7.12 Solo le molecole con quattro legami attorno all'atomo centrale e senza coppie solitarie sono tetraedriche (AB_4).







Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

Quali sono le strutture di Lewis e le forme di XeF_4 e SeF_4?

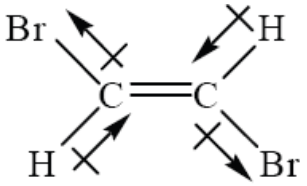
7.17 Tutte e quattro le molecole hanno due legami e due coppie solitarie (AB_2E_2) e quindi gli angoli di legame non sono lineari. Dato che l'elettronegatività decresce scendendo lungo un gruppo della tavola periodica, la differenza di elettronegatività tra l'idrogeno e gli altri elementi del gruppo 6 aumenta nell'ordine Te < Se < S < O. I momenti di dipolo aumenteranno nello stesso ordine. Si arriverebbe ad una conclusione così facile se gli elementi fossero in gruppi differenti?

7.18 L'elettronegatività degli alogeni decresce da F ad I. Quindi la polarità del legame H–X (dove X denota un alogeno) decresce allo stesso modo da HF ad HI. La differenza in elettronegatività spiega il decremento del momento di dipolo.

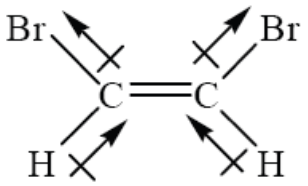
7.19 $CO_2 = CBr_4 (\mu = 0 \text{ for both}) < H_2S < NH_3 < H_2O < HF$

7.20 Scrivi le strutture di Lewis. Entrambe le molecole sono lineari (AB_2). In CS_2, i due momenti di legame C–S sono uguali in modulo ma hanno direzioni opposte. La somma o risultante del momento di dipolo sarà zero. Quindi CS_2 è una molecola non polare. Sebbene anche OCS sia lineare, i momenti di legame dei legami C–O e C–S non sono esattamente uguali, e ci sarà un piccolo momento di dipolo risultante. Quindi OCS ha un momento di dipolo più grande di CS_2 (zero).

7.21 La molecola **(b)** avrà un momento di dipolo più grande. Nella molecola (a) la disposizione trans cancella il momento di dipolo e la molecola è non polare.



(a)



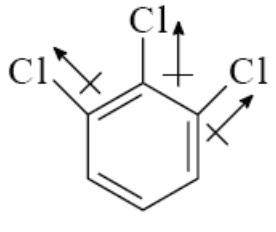
(b)

7.22 Impostazione: Tieni a mente che il momento di dipolo di una molecola dipende sia dalla differenza di elettronegatività degli elementi presenti che dalla sua geometria. Una molecola può avere legami polari (se gli atomi legati hanno diverse elettronegatività), ma essa può non possedere un momento di dipolo se esso ha una geometri altamente simmetrica.

Soluzione: Ogni vertice della struttura esagonale del benzene rappresenta la posizione di un atomo C. Attorno all'anello non c'è differenza di elettronegatività tra gli atomi di carbonio. cosi i soli legami che dobbiamo considerare sono i legami polari C–Cl.

Le molecole mostrate in **(b)** e **(d)** sono non polari. A causa della loro elevata delle molecole e l'uguale modulo dei momenti di legame, i momenti di legame in ogni molecola si annullano l'un l'altro. Il momento di dipolo risultante sarà *zero*. Per le molecole mostrate in **(a)** e **(c)** i momenti di legame non si cancellano e non ci sarà un momento di dipolo netto. Il momento di dipolo della molecola **(a)** è più grande di quello di **(c)** perché in **(a)** tutti i momenti di legame puntano nella stessa direzione relativa, rinforzandosi l'un l'altro (vedi la struttura di Lewis sotto riportata). Quindi l'ordine in cui aumenta il momento di dipolo è:

(b) = (d) < (c) < (a).

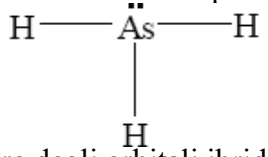


(a)

7.31 AsH_3 ha la struttura di Lewis di seguito riportata. Ci sono tre coppie di legame ed una coppia

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

solitaria. Le quattro coppie di elettroni hanno una disposizione tetraedrica è la geometria molecolare è trigonale piramidale (AB_3E) come l'ammoniaca (vedi Tabella 10.2). L'atomo As (arsenico) è in uno stato di ibridizzazione sp^3.



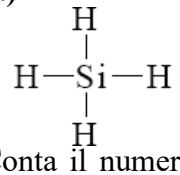
Tre degli orbitali ibridi sp^3 formano legami con gli atomi di idrogeno per sovrapposizione con gli orbitali 1s dell'idrogeno. Il quarto orbitale ibrido sp^3 porta gli elettroni della coppia solitaria.

7.32

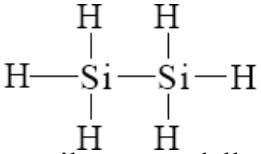
Impostazione: I passaggi per la determinazione dell'ibridizzazione dell'atomo centrale in una molecola sono:

scrivi la struttura di Lewis della molecola → usa il modello VSEPR per determinare la disposizione delle coppie di elettroni che circondano l'atomo centrale (Tabella 10.1 del testo) → usa la tabella 10.4 del testo per determinare lo stato di ibridizzazione dell'atomo centrale

Soluzione:
(a) Scrivi la struttura di Lewis della molecola.

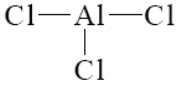


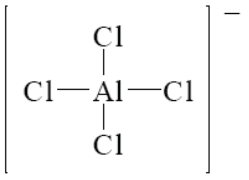
Conta il numero delle coppie di elettroni attorno all'atomo centrale. Dal momento che ci sono quattro coppie di elettroni attorno al Si, la disposizione degli elettroni che minimizza la repulsione tra le coppie di elettroni è **tetraedrica**.
Concludiamo che il Si è **ibridizzato sp^3** poiché ha una disposizione elettronica con quattro orbitali ibridi sp^3.
(b) Scrivi la struttura di Lewis della molecola.



Conta il numero delle coppie di elettroni attorno all' "atomo centrale". Dal momento che ci sono 4 coppie di elettroni attorno a ciascun atomo Si, la disposizione degli elettroni che minimizza le repulsioni tra le coppie di elettroni per ogni Si è **tetraedrica**.
Concludiamo che ogni atomo Si è **ibridizzato sp^3** poiché esso ha la disposizione elettronica di quattro orbitali ibridi sp^3.

7.33 Le strutture di Lewis di $AlCl_3$ e $AlCl_4^-$ sono mostrate in seguito. L'ibridizzazione di Al cambia da sp^2 in $AlCl_3$ a sp^3 in $AlCl_4^-$.





Quali sono le geometrie di queste molecole?

7.34 Scrivi le strutture di Lewis. Prima della reazione, il boro è ibridizzato sp^2 (disposizione elettronica trigonale planare) nel BF_3 e l'azoto è ibridizzato sp^3 (disposizione elettronica tetraedrica) nell'NH_3. Dopo la reazione, il boro e l'azoto sono entrambi ibridizzati sp^3 (disposizione degli elettroni tetraedrica).

7.35

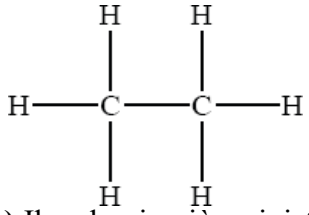
(a) NH_3 è una molecola di tipo AB_3E come l'AsH_3 del Problema 10.31. Con riferimento alla Tabella 10.4 del testo, l'azoto è ibridizzato sp^3.
(b) N_2H_4 ha due atomi di azoto equivalenti. Focalizzando l'attenzione su uno degli atomi di azoto vediamo che la molecola è riconducibile al modello AB_3E, quindi gli atomi di azoto sono ibridizzati sp^3.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

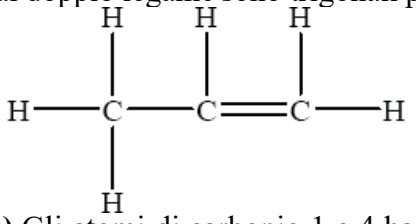
Partendo da considerazioni strutturali, come possiamo considerare N_2H_4 un derivato di NH_3?
(c) L'anione nitrato NO_3^- è isoelettronico e isostrutturale con l'anione carbonato CO_3^{2-} che è stato discusso nell'esempio 9.5 del testo. Ci sono tre strutture di risonanza, e lo ione è di tipo AB_3; l'azoto è ibridizzato sp^2.

7.36

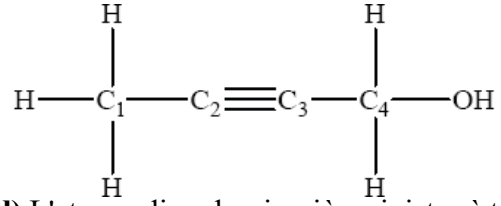
(a) Ogni atomo di carbonio ha quattro coppie di legami e nessuna coppia solitaria e quindi una disposizione degli elettroni tetraedrica. Ciò implica orbitali ibridi sp^3.



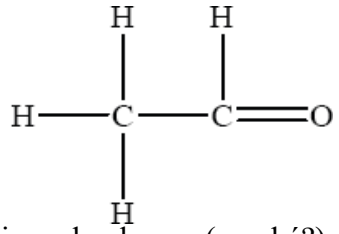
(b) Il carbonio più a sinistra è tetraedrico e quindi ha orbitali ibridi sp^3. I due atomi di carbonio connessi dal doppio legame sono trigonali planari con orbitali ibridi sp^2.



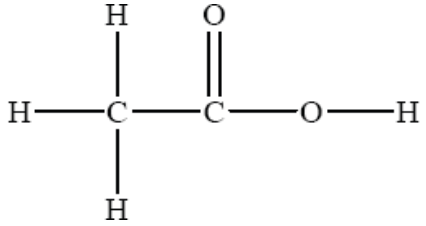
(c) Gli atomi di carbonio 1 e 4 hanno orbitali ibridi sp^3. Gli atomi di carbonio 2 e 4 hanno orbitali ibridi sp.



(d) L'atomo di carbonio più a sinistra è tetraedrico (orbitali ibridi sp^3). Il carbonio connesso all'ossigeno è



trigonale planare (perché?) con orbitali ibridizzati sp^2.
(e) L'atomo di carbonio più a sinistra è tetraedrico (orbitali ibridi sp^3). L'altro carbonio è trigonale planare con orbitali ibridizzati sp^2.



7.37

(a) *sp* **(b)** *sp* **(c)** *sp*

7.38

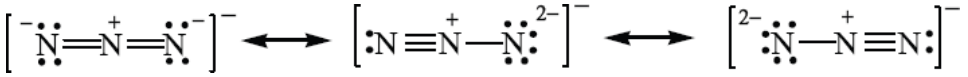
Impostazione: I passaggi per la determinazione dell'ibridizzazione dell'atomo centrale di una molecola sono:

scrivi la struttura di Lewis della molecola → usa il modello VSEPR per determinare la disposizione delle coppie di elettroni che circondano l'atomo centrale (Tabella 10.1 del testo) → usa la Tabella

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

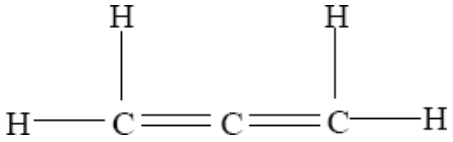
10.4 del testo per determinare lo stato di ibridizzazione dell'atomo centrale.

Soluzione: Scrivi la struttura di Lewis della molecola. Mostriamo le formule di risonanza con le cariche formali.

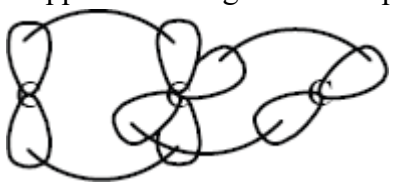


Conta il numero delle coppie elettroniche attorno all'atomo centrale. Dato che ci sono due coppie di elettroni attorno all'azoto, la disposizione elettronica che minimizza la repulsione delle coppie elettroniche è **lineare** (AB_2). Ricorda che per gli scopi del VSEPR, un legame multiplo conta come un legame singolo.
Possiamo concludere che l'N è **ibridizzato sp** poiché ha la disposizione elettronica di due orbitali ibridi sp.

7.39 La struttura di Lewis è mostrata di seguito. I due carboni terminali sono trigonali planari e quindi utilizzano orbitali ibridi sp^2. Il carbonio centrale è lineare e deve utilizzare orbitali ibridi *sp*.



Una struttura di Lewis non mostra necessariamente la geometria molecolare reale. Nota che i due gruppi CH_2 agli estremi della molecola devono essere perpendicolari. Questo perché i due doppi legami devono usare diversi orbitali 2p sull'atomo di carbonio centrale e questi due orbitali 2p sono perpendicolari. La sovrapposizione degli orbitali 2p su ogni carbonio è mostrata di seguito.

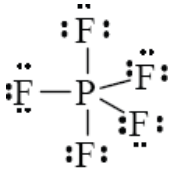


L'allene è una molecola polare?

7.40
Impostazione: I passaggi per la determinazione dell'ibridizzazione dell'atomo centrale di una molecola sono:

scrivi la struttura di Lewis della molecola → usa il modello VSEPR per determinare la disposizione delle coppie di elettroni che circondano l'atomo centrale (Tabella 10.1 del testo) → usa la Tabella 10.4 del testo per determinare lo stato di ibridizzazione dell'atomo centrale.

Soluzione: Scrivi la struttura di Lewis della molecola.



Conta il numero delle coppie di elettroni attorno all'atomo centrale. Dal momento che ci sono cinque elettroni attorno a P, la disposizione degli elettroni che minimizza la repulsione delle coppie elettroniche è trigonale bipiramidale (AB_5).

7.41 È quasi sempre vero che un legame singolo sia un legame σ, che un doppio legame è generalmente costituito da un legame σ ed un π e che un triplo legame è sempre costituito da un legame σ e due legami π.

(a) legami σ: 4; legami π: 0
(b) legami σ: 5; legami π: 1
(c) legami σ: 10; legami π: 3

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

7.42 Un legame singolo è generalmente un legame σ un doppio legame è generalmente costituito da un legame σ ed un π, mentre un triplo legame è sempre costituito da un legame σ e due legami π. Quindi, nella molecola, ci sono **nove legami π** e **nove legami σ.**

7.47 La configurazione elettronica degli orbitali molecolari e l'ordine di legame di ogni specie è mostrata di seguito.

H_2	H_2^+	H_2^{2+}
$\sigma_{1s}^\star$ ⎯⎯	$\sigma_{1s}^\star$ ⎯⎯	$\sigma_{1s}^\star$
σ_{1s} ⎯↑↓⎯	σ_{1s} ⎯↑⎯	σ_{1s}
ordine di legame = 1	ordine di legame = ½	ordine di legame = 0

La distanza internucleare nello ione +1dovrebbe essere maggiore di quella della molecola neutra di idrogeno. La distanza nello ione +2 sarà arbitrariamente maggiore perché non c'è legame (ordine di legame 0).

7.48 Affinché i due atomi di idrogeno si combinino per formare una molecola H_2, gli elettroni devono avere spin opposto. Inoltre, l'energia combinata dei due atomi non deve essere troppo grande. D'altra parte, la molecola H_2 troppa energia e si dividerà ritornando ai due atomi di idrogeno.

7.49 I diagrammi dei livelli energetici sono mostrati di seguito.

He_2	HHe	He_2^+
$\sigma_{1s}^\star$ ⎯↑↓⎯	$\sigma_{1s}^\star$ ⎯↑⎯	$\sigma_{1s}^\star$ ⎯↑⎯
σ_{1s} ⎯↑↓⎯	σ_{1s} ⎯↑↓⎯	σ_{1s} ⎯↑↓⎯
ordine di legame = 0	ordine di legame = ½	ordine di legame = ½

7.50 Le configurazioni elettroniche sono elencate. Con riferimento alla Tabella 10.5 del testo per il diagramma degli orbitali molecolari.

Li_2: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^\star)^2(\sigma_{2s})^2$ ordine di legame = 1

Li_2^+: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^\star)^2(\sigma_{2s})^1$ ordine di legame = ½

Li_2^-: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^\star)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^\star)^1$ ordine di legame = ½

L'ordine di stabilità crescente è: $\mathbf{Li_2^-} = \mathbf{Li_2^+} < \mathbf{Li_2}$
In realtà, Li_2^+ è più stabile di Li_2^- poiché in Li_2^+ c'è minore repulsione elettrostatica.

7.51 La molecola Be_2 non esiste perché c'è un ugual numero di elettroni negli orbitali molecolari leganti e antileganti, rendendo nullo l'ordine di legame.

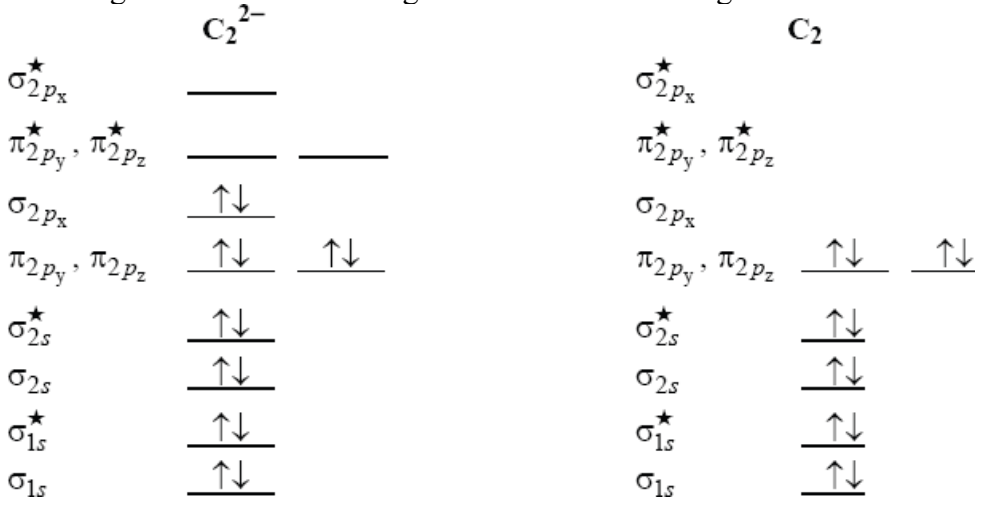
$\sigma_{2s}^\star$ ⎯↑↓⎯
σ_{2s} ⎯↑↓⎯

$\sigma_{1s}^\star$ ⎯↑↓⎯
σ_{1s} ⎯↑↓⎯
ordine di legame = 0

7.52 Vedi la Tabella 10.5 del testo. La rimozione di un elettrone dal B_2 (ordine di legame = 1) da B_2^+ che ha un ordine di legame di (1/2). Quindi B_2^+ ha un legame più debole e più lungo di B_2.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

7.53 I diagrammi dei livelli energetici sono mostrati di seguito.



L'ordine di legame dello ione carburo è 3 mentre quello del C_2 è solo 2. Qual è la molecola diatomica isoelettronica con lo ione carburo?

7.54 In entrambe le strutture di Lewis e nel diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari (Tabella 10.5 del testo), la molecola di ossigeno ha un doppio legame (ordine di legame = 2). La differenza principale è che secondo la teoria degli orbitali molecolari essa avrà due elettroni spaiati (sarà paramagnetica). Questo è stato verificato sperimentalmente.

7.55 Nella formazione di N_2^+ da N_2 viene rimosso un elettrone dall'orbitale molecolare σ legante. Di conseguenza l'ordine di legame decresce da 3 a 2.5. Nella formazione dello ione O_2^+ l'elettrone è invece rimosso da un orbitale molecolare π antilegante. Di conseguenza l'ordine di legame aumenta da 2.0 a 2.5.

7.56 Facciamo riferimento alla tabella 10.5 del testo.
O_2 ha ordine di legame 2 ed è paramagnetico (due elettroni spaiati).
O_2^+ ha ordine di legame 2.5 ed è paramagnetico (un elettrone spaiato).
O_2^- ha ordine di legame 1.5 ed è paramagnetico (un elettrone spaiato).
O_2^{2-} ha ordine di legame 1 ed è diamagnetico.
Basandoci sulla teoria degli orbitali molecolari, la stabilità di queste molecole aumenta come segue:

$$\mathbf{O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+}$$

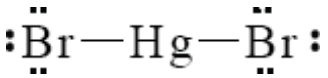
7.57 Dalla tabella 10.5 vediamo che l'ordine di legame di F_2^+ è 1.5 rispetto a 1 di F_2. Quindi, F_2^+ dovrebbe essere più stabile di F_2 (legame più forte) e dovrebbe avere una lunghezza di legame più corta.

7.58 Come riportato nel testo (vedi Tabella 10.5) il legame singolo in B_2 è un legame π (gli elettroni sono in un orbitale molecolare π legante) e il doppio legame in C_2 è costituito da due legami π gli elettroni si trovano in orbitali molecolari leganti π).

7.61 Solo (**c**) non sarà tetraedrica. Tutti gli altri avranno delle strutture di Lewis di tipo AB_4 e saranno pertanto tetraedriche. Per SF_4 la struttura di Lewis è di tipo AB_4E e darà luogo ad una geometria tetraedrica distorta (Tabella 10.2 del testo).

7.62

Impostazione: La sequenza dei livelli nella determinazione della geometria molecolare è la seguente:
Scrivi la struttura di Lewis → trova la disposizione delle coppie elettroniche → trova la disposizione delle coppie di legame → determina la geometria basandoti sulle coppie di legame

Soluzione: Scrivi la struttura di Lewis della molecola. 

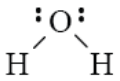
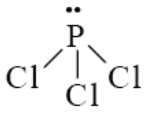
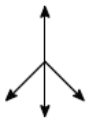
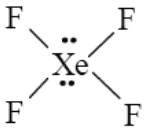
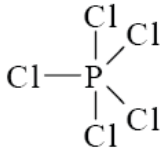
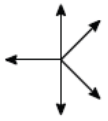
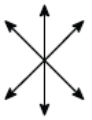
Conta il numero di coppie elettroniche attorno all'atomo centrale. Ci sono due coppie di elettroni attorno al mercurio.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

Dal momento che ci sono due coppie di elettroni attorno al mercurio, la disposizione delle coppie di elettroni che minimizza la repulsione delle coppie elettroniche è **lineare.**
Inoltre, dato che non ci sono coppie solitarie attorno all'atomo centrale, la geometria è ancora **lineare** (AB_2).
Puoi stabilire la geometria di $HgBr_2$ misurando il suo momento di dipolo. Se il bromuro di mercurio (II) fosse angolare, dovrebbe avere un momento di dipolo misurabile. Sperimentalmente, esso non ha un momento di dipolo e quindi deve essere lineare.

7.63

Struttura a punti | Sigla | Forma | Momento di legame | Risultante Momento di dipolo

Dot structure	*Label*	*Shape*	*Bond dipole*	*Resultant*	*dipole moment*
	AB_2E_2	bent			$\mu > 0$
	AB_3E	trigonal pyramidal			$\mu > 0$
	AB_4E_2	square planar			$\mu = 0$
	AB_5	trigonal bipyramid			$\mu = 0$
	AB_6	octahedral			$\mu = 0$

(*Angolare - trigonale piramidale - quadrato planare - trigonale bi piramidale – ottaedrica***)**

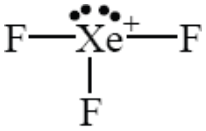
Perché la somma dei momenti di legame in PCl_5 è zero?

7.64 Secondo la teoria del legame di valenza, un legame π è formato attraverso la sovrapposizione laterale di una coppia di orbitali *p*. Man mano che le dimensioni atomiche aumentano, la distanza tra gli atomi diventa troppo grande per dare luogo ad una sovrapposizione laterale efficace. Se due orbitali si sovrappongono debolmente, cioè essi condividono poco spazio, il legame risultante sarà molto debole. Questa situazione si applica al caso del legame p tra atomi di silicio così come tra atomi di altri elementi che non sono del secondo periodo. È generalmente molto più energeticamente favorevole per il silicio, così come per altri elementi pesanti, formare due legami singoli (σ) con due altri atomi piuttosto che formare un legame doppio (σ + π) con un solo altro atomo.

7.65 Geometria: angolare; ibridizzazione: sp^3.

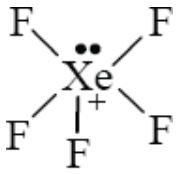
7.66 Le strutture di Lewis e le geometrie VSEPR di queste specie sono mostrate di seguito. Le tre coppie di elettroni non leganti su ogni atomo di fluoro sono state omesse per semplicità.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl



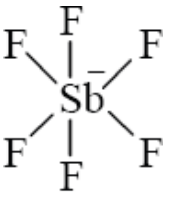
AB_3E_2

Forma a T



AB_5E

Piramidale quadrata

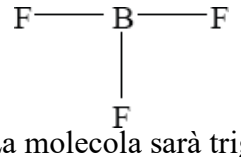


AB_6

Ottaedrica

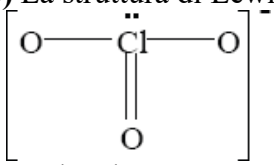
7.67

(a) La struttura di Lewis è:



La molecola sarà trigonale **planare** (AB_3).

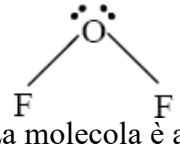
(b) La struttura di Lewis è:



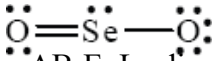
La molecola sarà una piramide trigonale (**non planare**).

(c) La struttura di Lewis ed il momento di dipolo per H_2O è presentato nel problema 7.63. Il momento di dipolo è diretto dall'atomo di idrogeno positivo all'atomo di ossigeno più negativo.

(d) La struttura di Lewis è:



La molecola è angolare è quindi **polare**.

(e) La struttura di Lewis è: 

L'atomo di selenio è del tipo AB_2E. La disposizione delle coppie di elettroni è trigonale planare; quindi, l'angolo di legame OSeO dovrebbe essere approssimativamente, ma minore di 120°.

Quali delle specie in questo problema ha delle strutture di risonanza?

7.68 Per predire gli angoli di legame nelle molecole, dovresti disegnare le strutture di Lewis e determinare la geometria utilizzando il modello VSEPR. Dalla geometria puoi risalire agli angoli di legame.

(a) $BeCl_2$: Tipo AB_2, 180° (lineare).
(b) BCl_3: Tipo AB_3, 120° (trigonale planare).
(c) CCl_4: Tipo AB_4, 109.5° (tetraedrica).
(d) CH_3Cl: Tipo AB_4, 109.5° (tetraedrica con una possibile leggera distorsione risultante dalle differenti dimensioni degli atomi di cloro e di idrogeno).
(e) Hg_2Cl_2: Ogni atomo di mercurio è del tipo AB_2. L'intera molecola è lineare con angoli di legame di 180°.
(f) $SnCl_2$: Tipo AB_2E, approssimativamente 120° (angolare).
(g) H_2O_2: La disposizione degli atomi è HOOH. Ogni atomo di ossigeno è del tipo AB_2E_2 e l'angolo di legame H–O–O è di circa 109.5°.
(h) SnH_4: Tipo AB_4, 109.5° (tetraedrica).

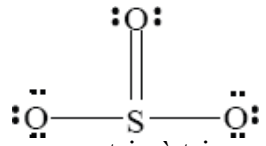
7.69 I due approcci sono discussi nei Paragrafi 10.1, 10.3 e 10.4 del testo.

7.70 Dato che l'arsenico e il fosforo sono entrambi dello stesso gruppo della tavola periodica, questo

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

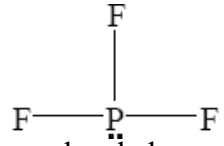
problema è esattamente analogo al problema 10.40. AsF_5 è una molecola del tipo AB_5, quindi la geometria è trigonale bipiramidale. Concludiamo che l'As è **ibridizzato *sp*^{3}*d***.

7.71
(a) La struttura di Lewis è:



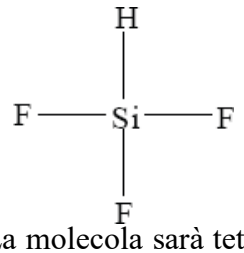
La geometria è trigonale planare; la molecola è **non polare**.

(b) La struttura di Lewis è:



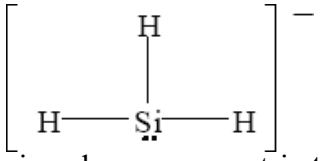
La molecola ha una geometria trigonale piramidale. Essa è **polare**.

(c) La struttura di Lewis è:



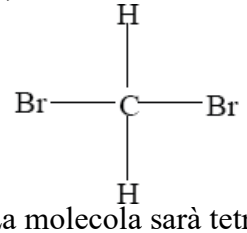
La molecola sarà tetraedrica (AB_4). Sia il fluoro che l'idrogeno sono più elettronegativi del silicio, ma il fluoro è l'elemento più elettronegativo, quindi la molecola sarà polare (il fluoro è la parte negativa).

(d) La struttura di Lewis è:



Lo ione ha una geometria **trigonale piramidale** (AB_3E).

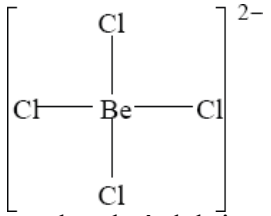
(e) La struttura di Lewis è:



La molecola sarà tetraedrica ma ancora **polare**. La parte negativa del momento di dipolo sarà dalla parte dei due atomi di bromo; la parte positiva dalla parte dell'idrogeno.

7.72 Solo ICl_2^- e $CdBr_2$ saranno lineari. Le restanti saranno angolari.

7.73 La struttura di Lewis è mostrata di seguito.



La molecola è del tipo AB_4 e dovrebbe quindi essere **tetraedrica**. L'ibridizzazione dell'atomo Be dovrebbe essere ***sp***^{3}.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

7.74

(a) Impostazione: I passaggi per la determinazione dell'ibridizzazione dell'atomo centrale in una molecola sono:

scrivi la struttura di Lewis della molecola usa il modello VSEPR per determinare la disposizione delle coppie elettroniche attorno all'atomo centrale (Tabella 10.1 del testo) usa la Tabella del testo per determinare l'ibridizzazione dell'atomo centrale

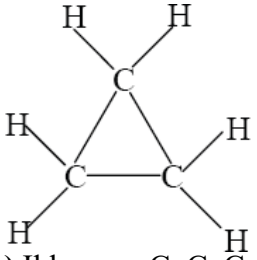
Soluzione: La geometria attorno ad ogni atomo di azoto è identica. Per completare un ottetto di elettroni attorno all'azoto devi addizionare una coppia solitaria. Conta il numero di coppie elettroniche attorno ad N. Ci sono tre coppie elettroniche attorno ad ogni N.
Dato che ci sono tre coppie di elettroni attorno ad N, la disposizione delle coppie elettroniche che minimizza la repulsione è **trigonale planare**.
Concludiamo che ogni atomo di azoto è **ibridizzato sp^2**.

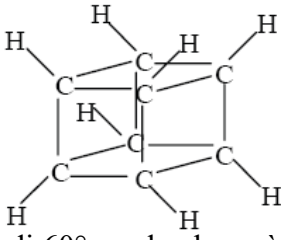
(b) Impostazione: Tieni a mente che il momento di dipolo di una molecola dipende sia dalla differenza di elettronegatività degli elementi presenti che dalla geometria della molecola. Una molecola può avere legami polari (se gli atomi legati hanno diversa elettronegatività), ma può non possedere un momento di dipolo se ha una geometria altamente simmetrica.

Soluzione: Il legame N–F è polare perché F è più elettronegativo di N. La struttura sulla destra ha un momento di dipolo perché i due momenti di legame N–F non si annullano l'un l'altro. Al contrario, i due legami N–F nella struttura di sinistra si annullano a vicenda. La somma del momento di dipolo risultante sarà nulla.

7.75

(a) Le strutture del ciclopropano e del cubano sono

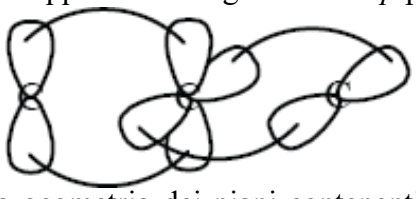




(b) Il legame C–C–C nel ciclopropano è di 60° e nel cubano è di 90°. Entrambi sono più piccoli di 109.5° del carbonio ibridizzato sp^3. Di conseguenza c'è una considerabile tensione nelle molecole.
(c) Essi dovrebbero essere più difficili da sintetizzare rispetto ad un atomo di carbonio sp^3 in una struttura priva di tensioni (cioè non in un piccolo anello) in cui gli atomi di carbonio possono assumere angoli prossimi a 109.5°.

7.76 Nell'1,2-dicloroetano, i due atomi di carbonio sono uniti da un legame sigma. La rotazione attorno al legame singolo non distrugge il legame che è libero (o relativamente libero) di ruotare. Quindi tutti gli angoli sono permessi e la molecola è non polare perché i momenti di legame dei legami C–Cl si annullano l'un l'altro a causa dell'effetto della rotazione. Nel *cis*-dicloroetilene i due legami C–Cl sono bloccati nella loro posizione. Il legame π tra i due atomi di carbonio previene la rotazione (affinché ci sia la rotazione il legame π deve essere rotto usando una fonte di energia come la luce o il calore). Dal momento che non c'è alcuna rotazione attorno al legame C=C nel *cis*-dicloroetilene la molecola è polare.

7.77 L'analisi nel problema 10.39 mostra che la molecola di allene è polare (perché?). Considera la sovrapposizione degli orbitali *2p* per ogni atomo di carbonio.



La geometria dei piani contenenti i gruppi CHCL ad ogni estremità della molecola sono mutualmente perpendicolari. Ciò perché i due doppi legami carbonio-carbonio usano due diversi orbitali *2p* sull'atomo

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

centrale, e questi due orbitali *2p* sono perpendicolari. Questo significa che i due atomi di cloro possono essere considerati su un lato della molecola e i due atomi di idrogeno su un altro. La molecola ha un momento di dipolo. Disegna la vista estrema della molecola se non sei convinto.

7.78 C non ha orbitali *d* mentre Si li ha (3*d*). Quindi le molecole di acqua possono addizionare al Si in un'idrolisi (espansione del guscio di valenza).

7.79 B_2 è $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^{\star})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^{\star})^2(\pi_{2p_y})^1(\pi_{2p_z})^1$. Esso è **paramagnetico**.

7.80 I carboni sono in uno stato di ibridizzazione sp^2. Gli azoti sono in uno stato di ibridizzazione sp^3, tranne per l'azoto dell'anello legato con un doppio legame al carbonio che è ibridizzato sp^2. L'atomo di ossigeno è ibridizzato sp^2.

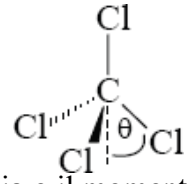
7.81

carica elettronica: $(e) = 1.6022 \times 10^{-19}\ \text{C}$

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\% = \frac{1.92\ \text{D} \times \dfrac{3.336 \times 10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}}{1\ \text{D}}}{(1.6022 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (91.7 \times 10^{-12}\ \text{m})} \times 100\% = \mathbf{43.6\%}$$

carattere ionico

7.82 CCl_4 può essere rappresentato da:



Sia ρ il momento di legame C–Cl. Quindi,

$$\rho = 3\rho \cos\theta$$

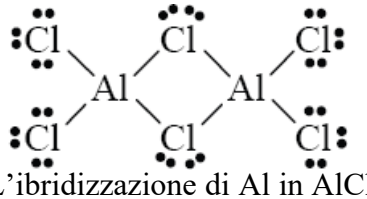
$$\cos\theta = \frac{1}{3}$$

$$\theta = 70.5°$$

Angolo tetraedrico $= 180° - 70.5° = \mathbf{109.5°}$

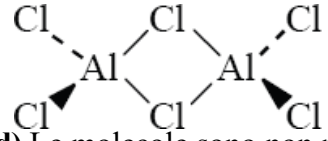
7.83

(a)



(b) L'ibridizzazione di Al in $AlCl_3$ è sp^2. La molecola è trigonale planare. L'ibridizzazione di Al in Al_2Cl_6 è sp^3.

(c) La geometria attorno ad ogni atomo di alluminio è tetraedrica.



(d) Le molecole sono non polari; esse non hanno un momento di dipolo.

7.84

(a) Partendo dalla configurazione elettronica di N_2 mostrata nella Tabella 10.5 del testo, scriviamo la configurazione elettronica per P_2. $[Ne_2](\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^{\star})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_z})^2(\sigma_{3p_x})^2$

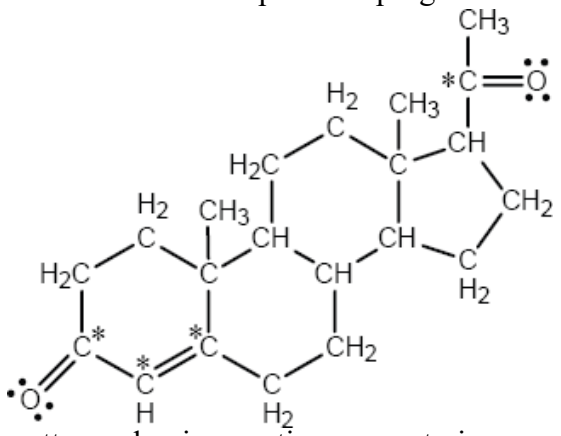
(b) Ci sono 8 elettroni leganti e 2 elettroni antileganti. L'ordine di legame è:

ordine di legame $= \frac{1}{2}(8-2) = \mathbf{3}$

(c) Tutti gli elettroni nella configurazione elettronica sono accoppiati. P_2 è **diamagnetico**.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

7.85 La struttura completa del progesterone è mostrata di seguito.



I quattro carboni marcati con un asterisco sono ibridizzati sp^2. I restanti carboni sono ibridizzati sp^3.

7.86 Il secondo e il terzo modo vibrazionale sono responsabili del comportamento da gas serra della CO_2. La CO_2 è una molecola non polare. Il secondo e il terzo modo vibrazionale creano una variazione nel momento di dipolo. La prima vibrazione, uno stiramento (stretching) simmetrico, *non* crea un momento di dipolo. Dato che CO, NO_2 e N_2O sono tutte molecolari polari, esse si comporteranno come gas serra.

7.87

(a) Un legame σ è formato dalla sovrapposizione assiale di orbitali. La rotazione non romperà questa sovrapposizione. Un legame π è formato dalla sovrapposizione laterale di orbitali. Le due rotazioni di 90° (180° in totale) romperanno e riformeranno il legame π portando alla conversione del *cis*-dicloroetilene a *trans*-dicloroetilene.

(b) Il legame π è più debole a causa della minore estensione della sovrapposizione laterale, comparata alla sovrapposizione assiale del legame σ.

(c) L'entalpia di legame è data in kJ/mole. Per trovare la lunghezza d'onda più lunga della luce necessaria per portare a termine la conversione da *cis* a *trans* dobbiamo conoscere l'energia necessaria a rompere un legame π in una singola molecola. Convertiamo da kJ/mole a J/molecola.

$$\frac{270\ \text{kJ}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{mol}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{molecules}} = 4.48 \times 10^{-22}\ \text{kJ/molecule} = 4.48 \times 10^{-19}\ \text{J/molecule}$$

Adesso conosciamo l'energia necessaria per provocare la conversione da *cis* a *trans* in una molecola, quindi possiamo calcolare la lunghezza d'onda associata a questa energia.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.63 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{4.48 \times 10^{-19}\ \text{J}}$$

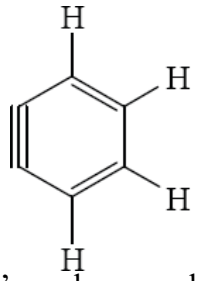
$$\boldsymbol{\lambda = 4.44 \times 10^{-7}\ \text{m} = 444\ \text{nm}}$$

7.88 Per ogni caso, esaminiamo l'orbitale molecolare occupato dagli elettroni di valenza della molecola per vedere se esso è un orbitale molecolare legante o antilegante. Se l'elettrone si trova in un orbitale molecolare legante, esso è più stabile di un elettrone in un orbitale atomico (orbitali atomici 1*s* o 2*p*) e quindi avrà un'energia di ionizzazione più alta rispetto a quella dell'atomo isolato. D'altra parte, se l'elettrone è in un orbitale molecolare antilegante, esso sarà meno stabile dell'elettrone nell'orbitale atomico (orbitali atomici 1*s* o 2*p*) e quindi avrà un'energia di ionizzazione più bassa rispetto a quella dell'atomo isolato. Fai riferimento alla Tabella 10.5 del testo.

(a) H_2 **(b)** N_2 **(c)** O **(d)** F

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

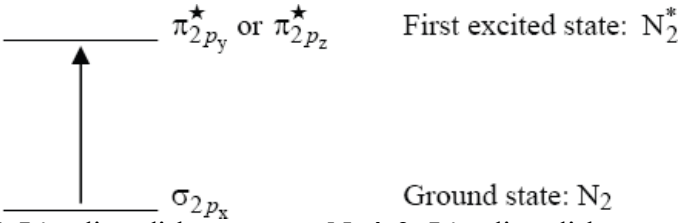
7.89



L'angolo normale di un esagono è di 60°. Tuttavia, il triplo legame richiede un angolo di 180° (lineare) e quindi c'è una grande tensione nella molecola. Di conseguenza la molecola è molto reattiva (rottura del legame per alleggerire la tensione).

7.90

(a) Dalla Tabella 10.5 del testo:
(*Primo stato eccitato - Stato fondamentale*)



(b) L'ordine di legame per N_2 è 3. L'ordine di legame per N_2* è $\frac{1}{2}(5-1)=2$. N_2* dovrebbe avere una lunghezza di legame più lunga di N_2.
(c) N_2* è diamagnetica. Gli elettroni non cambiano il loro spin durante la transizione.

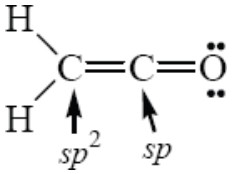
(d) $$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00\times10^{8}\ \text{m/s})}{470\times10^{-9}\ \text{m}} = \mathbf{4.23\times10^{-19}\ J}$$

7.91 La struttura di Lewis mostra 4 coppie di elettroni sui due atomi di ossigeno. Dalla Tabella 10.5 del testo, vediamo che questi 8 elettroni di valenza sono posti negli orbitali

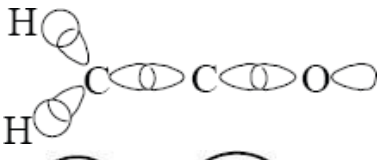
σ_{2p_x}, π_{2p_y}, π_{2p_z}, $\pi^{\star}_{2p_y}$ $\pi^{\star}_{\pi^{\star}_{2p_y}}$ $\pi^{\star}_{2p_z}$

Affinché tutti gli elettroni siano accoppiati è necessaria dell'energia per invertire lo spin in uno degli orbitali molecolari antileganti (o). In accordo con la regola di Hund, questa disposizione è meno stabile della configurazione dello stato fondamentale mostrata nella tabella 10.5 e quindi la struttura di Lewis mostrata corrisponde ad uno stato eccitato della molecola di ossigeno.

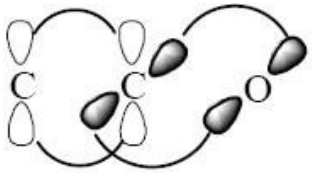
7.92



legami σ



legami π



7.93

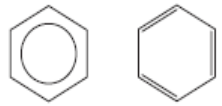
(a) Sebbene gli atomi di O siano ibridizzati sp^3, essi sono bloccati in una struttura planare dall'anello benzenico. La molecola è simmetrica e quindi non possiede un momento di dipolo.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

(b) 20 legami σ e 6 legami π.

7.94 Il benzene è stabilizzato da orbitali molecolari delocalizzati. I legami C—C sono equivalenti, piuttosto che alternare legami singoli e doppi. La stabilizzazione aggiuntiva rende i legami nel benzene molto meno reattivi chimicamente rispetto ai doppi legami isolati come quelli dell'etilene

7.95

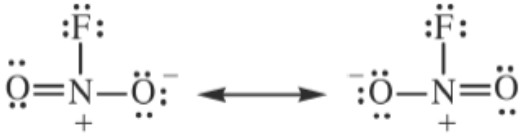


Il simbolo a sinistra mostra il legame π delocalizzato sull'intera molecola. Il simbolo a destra mostra solo una delle due strutture di risonanza del benzene: è una rappresentazione incompleta.

7.96

Se i due anelli risultano perpendicolari nel bifenile, gli orbitali molecolari π sono meno delocalizzati. Nel naftalene l'orbitale molecolare π è sempre delocalizzato sull'intera molecola. Quale pensi sia la struttura più stabile per il bifenile: entrambi gli anelli sullo stesso piano o entrambi gli anelli perpendicolari?

7.97
(a) Di seguito sono mostrate due strutture di risonanza di Lewis. Sono indicate cariche formali diverse da zero.



(b) Non ci sono coppie solitarie sull'atomo di azoto; ha una disposizione planare trigonale delle coppie di elettroni e quindi usa orbitali ibridi sp^2.
(c) I legami sigma uniscono l'atomo di azoto agli atomi di fluoro e ossigeno. Inoltre vi è un orbitale π delocalizzato sugli atomi N e O. Il fluoruro di nitrile è isoelettronico con lo ione carbonato?

7.98 Lo ione contiene 24 elettroni di valenza. Di questi, sei sono coinvolti in tre legami sigma tra gli atomi di azoto e ossigeno. L'ibridazione dell'atomo di azoto è sp^2. Ci sono 16 elettroni senza legame sugli atomi di ossigeno. I restanti due elettroni si trovano in un orbitale molecolare π delocalizzato che risulta dalla sovrapposizione dell'orbitale p_z dell'azoto e degli orbitali p_z dei tre atomi di ossigeno. Gli orbitali molecolari sono simili a quelli dello ione carbonato (vedi il Paragrafo 7.7 del testo).

7.99 Le strutture di risonanza dell'ozono sono:

L'atomo di ossigeno centrale è ibridato sp^2 (AB_2E). L'orbitale $2p_z$ non ibridato sull'ossigeno centrale si sovrappone agli orbitali $2p_z$ sui due atomi terminali.

7.100
(a) La formula molecolare del paracetamolo è **$C_8H_9NO_2$**.
(b) Le ibridazioni dei 6 atomi di carbonio nell'anello e del carbonio con il doppio legame di ossigeno sono sp^2. Il carbonio del gruppo metilico, —CH_3, (all'estremo destro della struttura) è ibridato sp^3. L'atomo di azoto è ibridato sp^3. L'ossigeno a sinistra della struttura è ibridato sp^3 e quello a destra è ibridato sp^2.
(c) La geometria attorno ai carboni ibridati sp^2 è **trigonale planare** e la geometria attorno al carbonio ibridato sp^3 è **tetraedrica**. La geometria dell'azoto ibridato sp^3 è **trigonale piramidale**. La geometria attorno all'ossigeno ibridato sp^3 è **piegata** o a forma di V.

Copyright © 2020 – McGraw-Hill Education (Italy) srl

7.101

(a) La formula molecolare della caffeina è **$C_8H_{10}N_4O_2$**.
(b) Le ibridazioni degli atomi di carbonio negli anelli e dell'ossigeno sono sp^2. Il carbonio dei gruppi metilici, —CH_3, sono ibridati sp^3. I 3 atomi di azoto legati ai gruppi metilici, —CH_3, sono ibridati sp^3. Il quarto azoto è ibridato sp^2.
(c) La geometria attorno ai carboni ibridati sp^2 è **trigonale planare** e la geometria attorno al carbonio ibridato sp^3 è **tetraedrica**. La geometria dell'azoto ibridato sp^3 è **trigonale piramidale**. La geometria dell'azoto ibridato ibridato sp^2 è **piegata** o a forma di V.