RIPASSO CHIMICA GENERALE

02-03-21

Numeri quantici:

n → Energia e dimensione (n quantico principale)

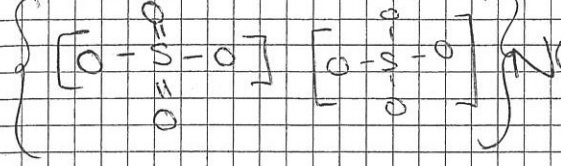
l → Forma (n quantico azimutale)

me → orientazione nello spazio (n quantico magnetico)

Strutture di Lewis

Sono strutture elaborate, almeno quelle che servono a noi, per ex:

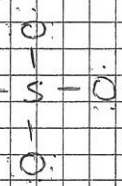
ANIONE SOLFATO : SO_4^{2-}



SO_4^{2-} → abbiamo a disposizione 32 elettroni

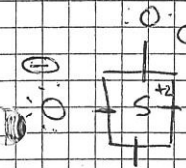
La prima cosa che si deve fare è saturare gli ossigeni, quindi si cerca di dare l'ottetto.

1 STEP → STRUTTURA SCHELETRO



CALCOLO DELLA CARICA FORMALE

Carica formale: considera il legame covalente con gli elettroni perfettamente ripartiti, vuol dire che il tipo di taglio che vado a fare è un taglio che dividerà questi elettroni di legame in 2 parti uguali

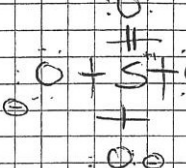


Si va ad avere l'ossigeno con 7 elettroni, dopo il taglio, quindi con CARICA FORMALE NEGATIVA.

Lo zolfo dopo il taglio ha solo 4 elettroni intorno, mentre ne dovrebbe avere 6, quindi la sua CARICA FORMALE SARÀ 2

2 STEP → MINIMIZZARE LE CARICHE FORMALI

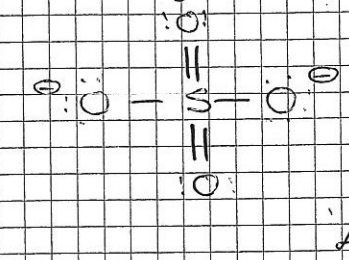
Si può quindi considerare il fatto che lo zolfo può espandere l'ottetto, la struttura di Lewis corretta tende ad eliminare la carica, e utilizza i 2 elettroni dell'ossigeno per formare un doppio legame con lo zolfo, va quindi a scomparire una coppia di elettroni sull'ossigeno e si vanno a ricalcolare le CARICHE formali della molecola



Se si va di nuovo a tagliare, si vede che l'ossigeno con il doppio legame ha perso la sua carica formale. Negli altri resta -1.

Lo zolfo avrà ora CF +1

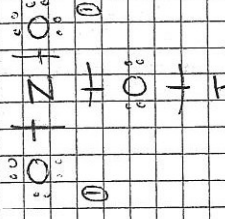
Si procede a fare doppi legami tra O e S



In questo caso lo zolfo ha CF = 0

La struttura di Lewis è COMPLETA

ACIDO NITRICO HNO_3 → in tutto si hanno 24 elettroni



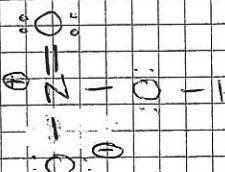
H → CF = 0

O legato ad N e H ha CF = 0

gli O legati solo ad N hanno CF = -1

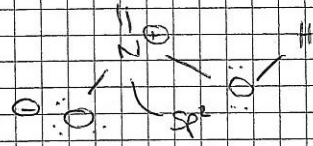
N ha soli 3 elettroni avrà CF = +2

Si cerca ora di minimizzare la CF allora si opera con i doppi legami

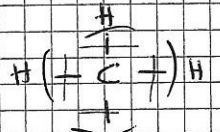


← STRUTTURA CORRETTA

GEOMETRIA GIUSTA:



Metano CH_4



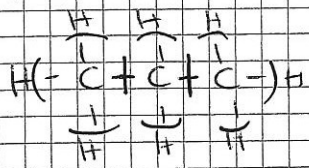
- Carica formale non c'è (tagli verdi)
- per il numero di ossidazione:

Vediamo che tra l'idrogeno e il carbonio, il carbonio è + elettronegativo per cui il taglio per il n. Ox (tagli viola)

quindi il n. ox dell'idrogeno è +1

il carbonio invece ora ha 8 elettroni, ma solo 4 di valenza quindi il n. Ox carbonio = -4 perché ha 4 elettroni in +

Propano C_3H_8



tagli dei n. ox (tagli viola)

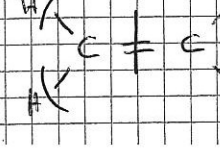
Il n. ox. del 1° carbonio = -3 perché ha 7 elettroni e ne dovrebbe averne 4

Il n. ox del 2° carbonio = -2

Il n. ox. del 3° carbonio = -3

Non hanno tutti lo stesso n. ox.

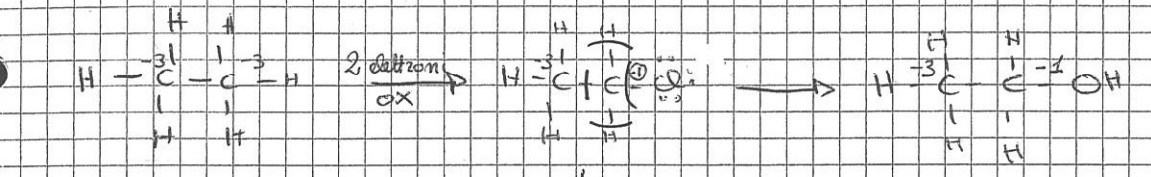
Etilene C_2H_4



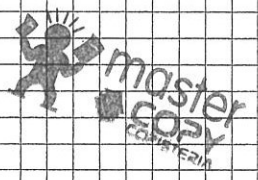
n. ox del carbonio a sx: -2

" " dx: -2

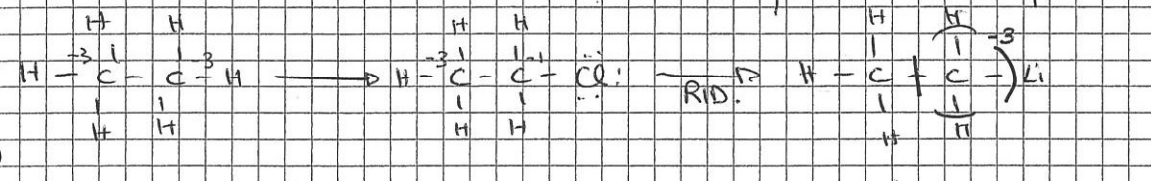
Se dall'etano vogliamo ottenere una reazione di clorurazione e da quella alla formazione dell'etanolo:



Così la clorurazione radicalica dell'etano facciamo una reazione di ossidazione perché uno dei 2 carbonii cambia ossidazione da -3 a -1



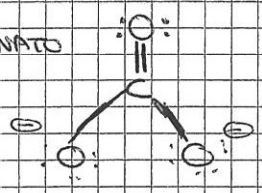
Se invece faccio:



avviene una riduzione

- CONCETTO DI RISONANZA -

IONE CARBONATO

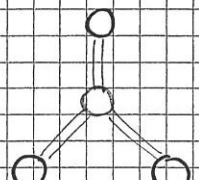


[Struttura Lewis]

Dalla struttura si deduce che:

- 2 legami C–O + lunghi (legami singoli) e un legame + corto (legame doppio)
- La carica negativa è localizzata su i 2 ossigeni

La vera struttura:

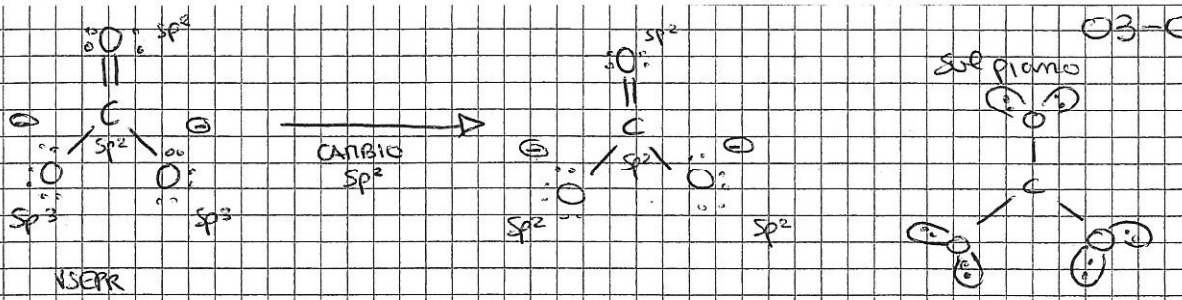


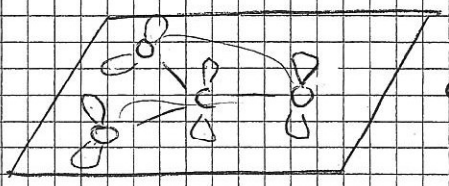
- I legami C–O sono tutti e 3 uguali
- I legami C–O sono + lunghi di un doppio legame ma più corti di un legame singolo
- La carica negativa è equamente distribuita su tutti e 3 gli ossigeni

La singola struttura di Lewis non è sufficientemente adeguata a rappresentare la realtà.

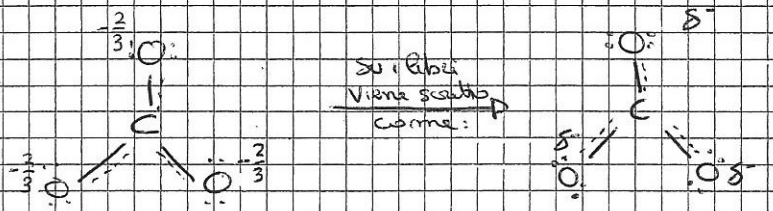
Posso scrivere 3 strutture di Lewis dove in pratica faccio ruotare il doppio legame (per densità elettronica)

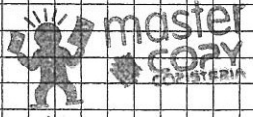
03-03-21



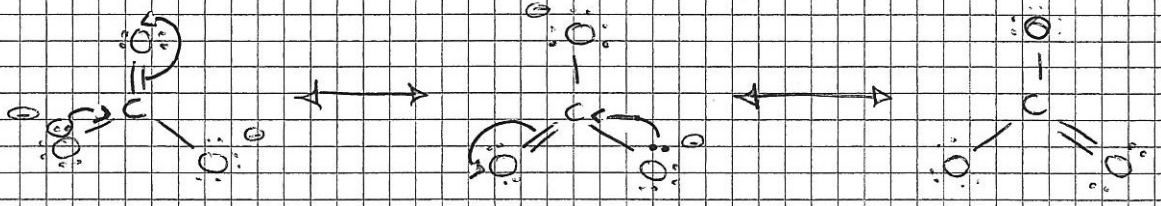


6 elettroni in un sistema π





Struttura di risonanza del CO_3 [⟷ RISONANZA]



Questo doppio legame nella realtà non ruotano continuamente altrimenti avremo un equilibrio.
Queste strutture sono una base con cui rappresento la vera struttura che è l'ibrido di risonanza che è una combinazione lineare di queste 3 strutture.

Le strutture di Lewis si dicono strutture limite.

Struttura 1 → Ψ_1 E_1 | Struttura 2 → Ψ_2 E_2 | Struttura 3 → Ψ_3 E_3

$\Psi_{IBRIDO} = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3$

Ψ_{ibrido} e Ψ_x sono rispettivamente la funzione d'onda dell'ibrido e della struttura limite x. E_x è l'energia potenziale associata alla struttura limite x.

L'ibrido di risonanza è COMBINAZIONE LINEARE delle strutture limite: minore è l'energia associata a Ψ_x e maggiore sarà C_x.

PIÙ UNA STRUTTURA È STABILE PIÙ CONTRIBUISCE ALL'IBRIDO.

ENERGIA DI RISONANZA: la differenza di energia potenziale tra l'energia della struttura limite più stabile e l'energia potenziale dell'ibrido.

Regole per la scrittura delle strutture di risonanza

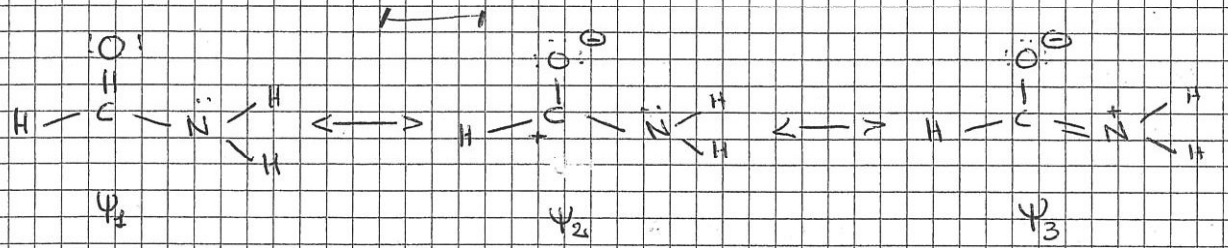
1. Tutte le strutture limite devono avere lo stesso numero di elettroni
2. Le strutture devono essere accettabili: l'H non deve avere più di 2 elettroni nel guscio di valenza e gli atomi del secondo periodo non più di 8.
3. I nuclei stanno fermi, si muovono solo gli elettroni.
4. Il numero di elettroni appaiati e spaiati deve essere lo stesso in tutte le strutture.

Suggerimenti:

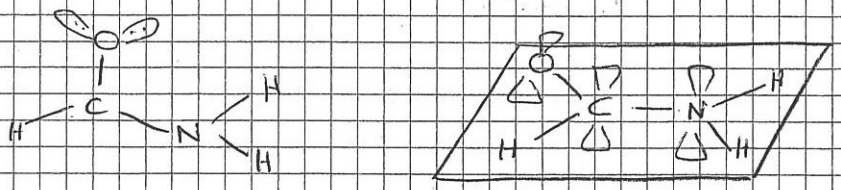
- Spostare soltanto coppie (o elettroni spaiati se si tratta di un radicale) e elettroni π dei legami multipli
- Spostare gli elettroni verso le cariche positive
- Non superare l'ottetto nel caso degli elementi del secondo periodo.

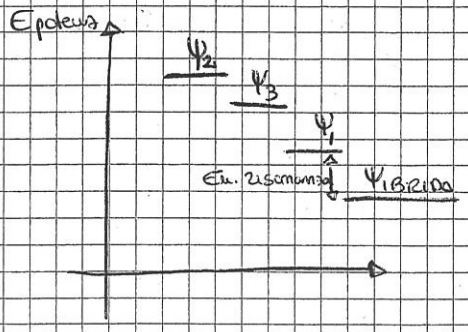
Criteri per la struttura di risonanza (in ordine di importanza)

1. Maggiore è il numero di legami maggiore è il contributo della struttura limite (le strutture in cui tutti gli atomi hanno l'ottetto completo contribuiscono molto di più all'ibrido delle altre).
2. Le strutture che presentano una separazione di carica contribuiscono meno di quelle in cui la separazione di carica non è presente.
3. La posizione delle cariche: le strutture in cui la carica negativa è sull'atomo più elettronegativo (la carica positiva sull'atomo meno elettronegativo) contribuiscono di più rispetto a quelle in cui la carica negativa è sull'atomo più elettropositivo (la carica positiva sull'atomo più elettronegativo).



Sul piano:





Il numero di legami della struttura Ψ_2 è minore rispetto a Ψ_1 e Ψ_3. Quindi secondo il 1° criterio, Ψ_2 ha l'energia potenziale più elevata.

Per il secondo criterio vediamo che Ψ_3, che ha la separazione di carica, sicuramente contribuisce meno di Ψ_1 perciò ha un E_{pot} più elevata.

La distanza tra Ψ_1 e l'IBRIDO è l'ENERGIA DI RISONANZA