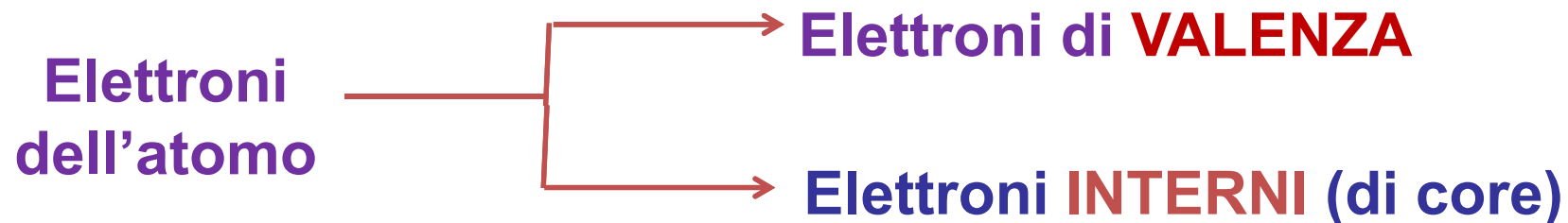


LE FORMULE DI LEWIS



LA REGOLA DELL'OTTETTO

Nella maggior parte dei composti covalenti gli elementi raggiungono la configurazione elettronica dei gas nobili (8 elettroni nel guscio più esterno)

Le strutture di Lewis **NON** danno informazioni sulla **GEOMETRIA** delle molecole!

COME SI DISEGNANO LE STRUTTURE DI LEWIS

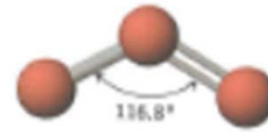
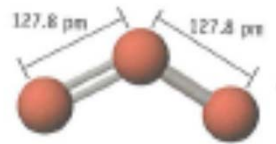
Regole per costruire le strutture di Lewis:

1. Riconoscere **l'atomo centrale** a cui sono legati gli altri atomi;
2. Trovare il **numero totale di elettroni di valenza**;
3. Si consideri ogni legame come un **legame singolo** e determinare il numero di **coppie di legame**;
4. Determinare il numero di **coppie solitarie (lone pair)**;
5. Disegnare la molecola disponendo: 1. le **coppie di legame**, 2. le **coppie solitarie** sugli **atomi terminali** per i quali è sempre soddisfatta la regola dell'ottetto;
6. Se l'atomo centrale ha **meno di 8 elettroni**, una o più coppie solitarie degli atomi terminali vengono trasformate in coppie di legame.

LA RISONANZA

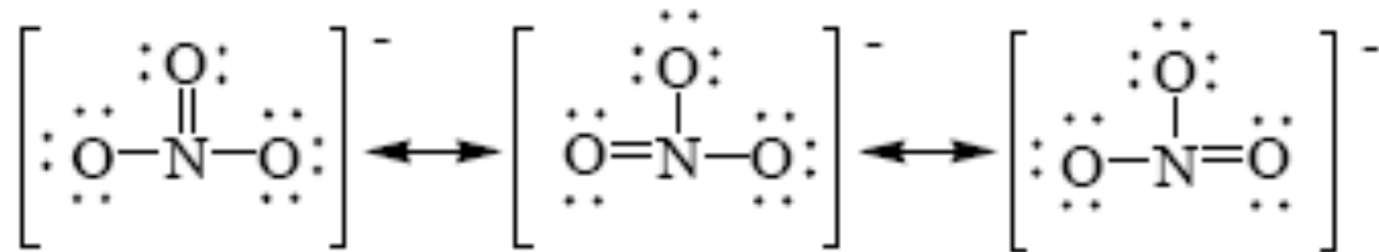
Risonanza = combinazione di strutture nelle quali gli atomi sono ugualmente collocati, mentre la disposizione degli elettroni è differente.

La molecola di O_3



LA RISONANZA

Lo ione nitrato



La freccia \leftrightarrow non indica una “reversibilità” ma che la reale struttura dello ione NO_3^- è una struttura intermedia tra le tre raffigurate. I dati sperimentali riportano che non è possibile distinguere nella struttura legami singoli e doppi ma tutti e tre i legami hanno una distanza intermedia tra il singolo e il doppio \Rightarrow gli elettroni di legame sono **delocalizzati** e l’energia del sistema si abbassa.

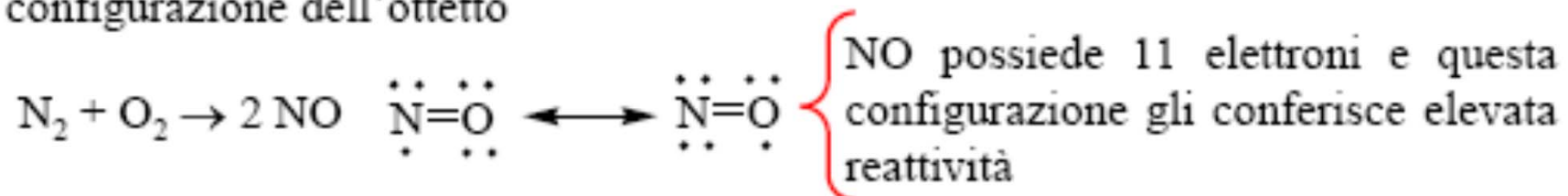
Delocalizzazione = la densità elettronica in più dovuta alla seconda coppia di e^- di un doppio legame non viene condivisa da una coppia in particolare ma si distribuisce tra più atomi

ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO

1. Molecole e ioni poliatomici contenenti un numero dispari di elettroni
 2. Molecole e ioni poliatomici in cui un atomo ha meno di un ottetto di elettroni di valenza
 3. Molecole e ioni poliatomici in cui un atomo ha più di un ottetto di elettroni di valenza
-

Molecole e ioni poliatomici contenenti un numero dispari di elettroni

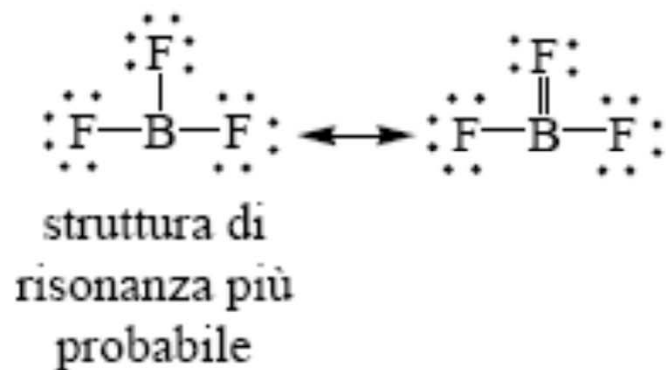
Le molecole e ioni poliatomici contenenti un numero dispari di elettroni sono denominati **radicali**. Per le specie radicaliche non è mai possibile raggiungere la configurazione dell'ottetto



ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO

Molecole e ioni poliatomici in cui un atomo ha meno di un ottetto di elettroni di valenza

La maggior parte degli elementi del gruppo IIIA non raggiungono la configurazione dell'ottetto poiché posseggono solo 3 elettroni nel guscio di valenza. Formano quindi tre legami covalenti e raggiungono la configurazione elettronica di 6



struttura di risonanza che prevede che per raggiungere la configurazione dell'ottetto dell'atomo di boro il fluoro, elemento molto elettronegativo, metta in compartecipazione un doppietto di elettroni. Questa forma di risonanza è quindi poco rilevante

ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO

Molecole e ioni poliatomici in cui un atomo ha più di un ottetto di elettroni di valenza

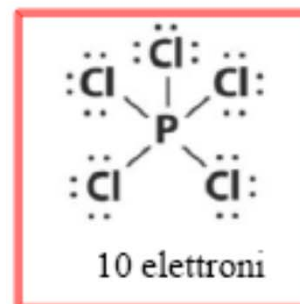
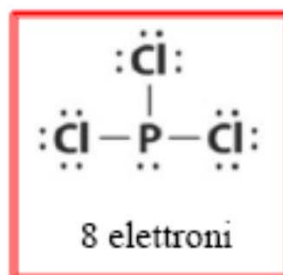


TABELLA 8.6 Strutture di Lewis di molecole in cui vi sono più di otto elettroni attorno all'atomo centrale

Gruppo 4A	Gruppo 5A	Gruppo 6A	Gruppo 7A	Gruppo 8
SiF_5^- 	PF_5 	SF_4 	ClF_3 	XeF_2
SiF_6^{2-} 	PF_6^- 	SF_6 	BrF_5 	XeF_4

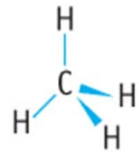
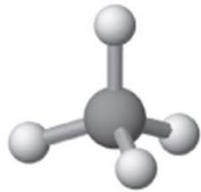
PROPRIETA' DEL LEGAME

Ordine di legame

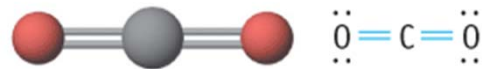
Distanza di legame

Energia di legame

ORDINE DI LEGAME



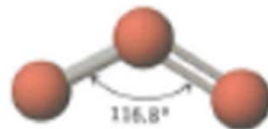
Ordine di legame
1



Ordine di legame
2



Ordine di legame
3



Ordine di legame
1.5

DISTANZA DI LEGAME

TABELLA 7-4 *Distanze di legame medie (in Å) per alcuni legami selezionati*

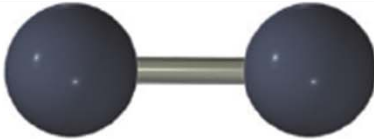
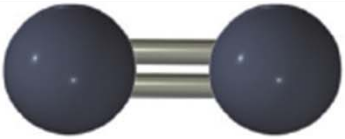
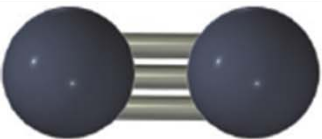
	Legame singolo						Legame doppio	Legame triplo
	H	C	H	O	F	S		
H	0,74	1,10	0,98	0,94	0,92	1,32		
C		1,54	1,47	1,43	1,41	1,81	C = C 1,34	C ≡ C 1,21
N			1,40	1,36	1,34	1,74	C = N 1,27	C ≡ C N 1,15
O				1,32	1,30	1,70	C = O 1,22	C ≡ O 1,13
F					1,28	1,68		
S						2,08		

ENERGIA DI LEGAME

TABELLA 7-3 *Energie di dissociazione (in kJ/mol) per alcuni legami selezionati*

	Legame singolo						Legame doppio	Legame triplo
	H	C	H	O	F	S		
H	436	413	391	463	563	347		
C		346	305	358	485	272	C = C 602	C ≡ C 835
N			163	201	283	—	C = N 615	C ≡ C N 887
O				146	190	—	C = O 732 (eccetto	C ≡ O 1072
F					155	284	in CO ₂ , per cui	
S						226	vale 799)	

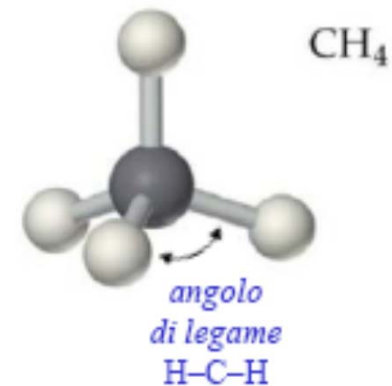
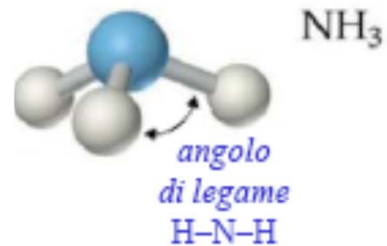
DISTANZE ED ENERGIE DI LEGAME

	Legame singolo	Legame doppio	Legame triplo
			
Distanza di legame (Å)	1.54 Å	1.34 Å	1.21 Å
		Legami più corti	
Energia di legame (kJ/mol)	346	602	835
		Legami più forti	

LA GEOMETRIA DELLE MOLECOLE

Geometria molecolare = disposizione relativa nello spazio degli atomi costituenti una molecola o un composto covalente a struttura infinita

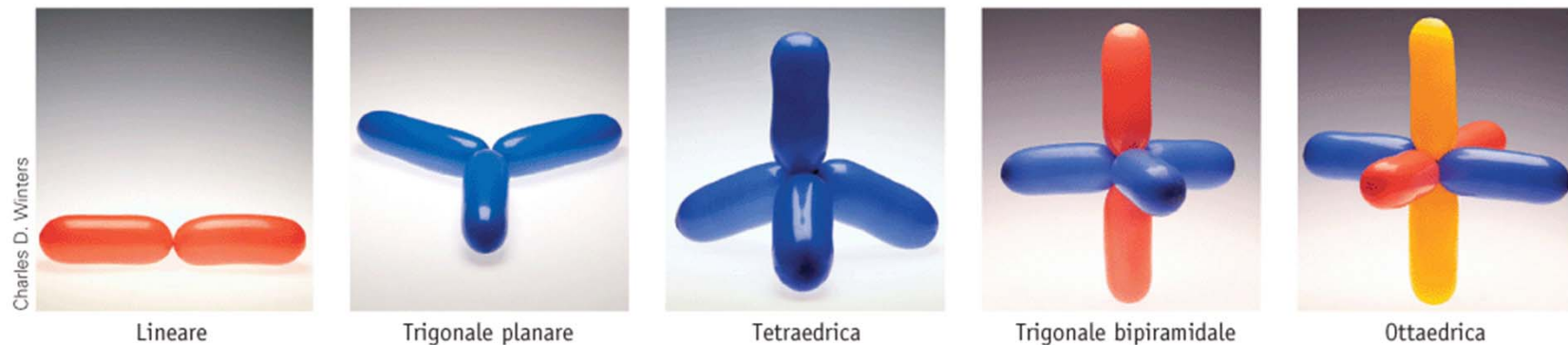
Angoli di legame = gli angoli individuati dagli assi di due legami che hanno un atomo in comune



IL MODELLO VSEPR (Valence Shell electron Pair Repulsion) (Repulsione delle Coppie di Elettroni del Guscio di Valenza)

Le coppie di elettroni del guscio di valenza dell'atomo centrale si respingono tra loro, pertanto nello spazio si dispongono in modo tale da essere il più lontano possibile le une dalle altre.

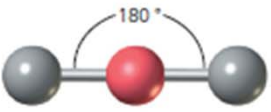
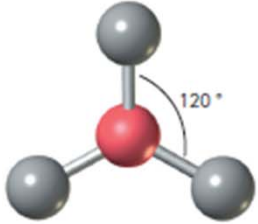
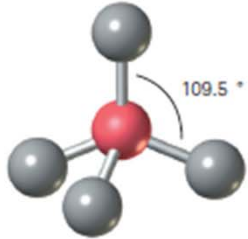
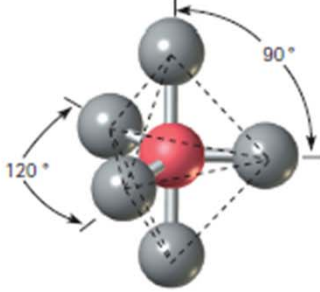
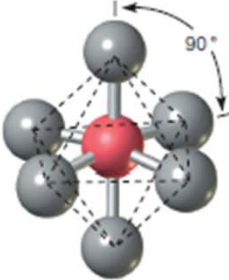
Esiste una sola possibile geometria che soddisfa questo requisito.



Il numero sterico = numero di doppietti elettronici di valenza presenti attorno all'atomo centrale.

**GEOMETRIE
PREVISTE DAL
MODELLO VSEPR**

NS

	Tipo di specie	Orientazione delle coppie elettroniche	Angoli di legame previsti	Esempio	Modello ball and stick
2	AX_2	Lineare	180°	BeF_2	
3	AX_3	Trigolare planare	120°	BF_3	
4	AX_4	Tetraedro	109.5°	CH_4	
5	AX_5	Bipiramide trigonale	90° 120° 180°	PF_5	
6	AX_6	Ottaedro	90° 180°	SF_6	

Ibrid.

sp

sp²



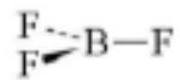


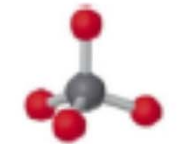
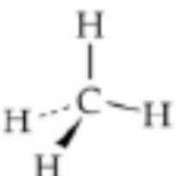
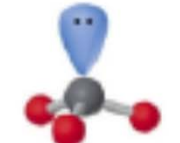
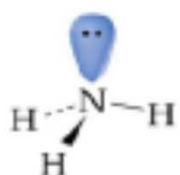
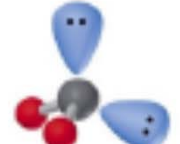
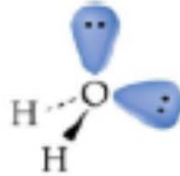
sp³

sp³d

sp³d²

GEOMETRIA DELLE COPPIE DI ELETTRONI E GEOMETRIA MOLECOLARE

NS

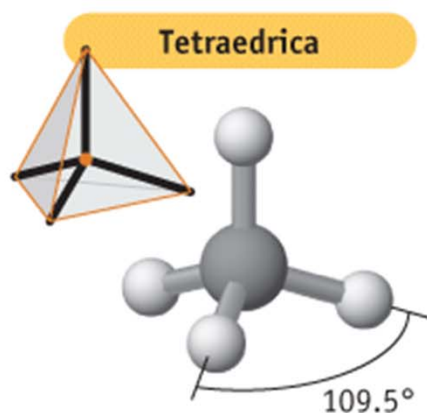
	n legami	n coppie solitarie	n di sfere elettroniche	geometria molecolare		esempio
2	2	0	2 (AX ₂)	lineare (180)		O=C=O
3	3	0	3 (AX ₃)	planare triangolare (120)		
	2	1	3 (AX ₂ E)	piegata (< 120)		
4	4	0	4 (AX ₄)	tetraedrica (109.5)		
	3	1	4 (AX ₃ E)	piramidale trigonale (<109.5)		
	2	2	4 (AX ₂ E ₂)	piegata (<109.5)		

DISTORSIONE CAUSATA DALLE COPPIE SOLITARIE

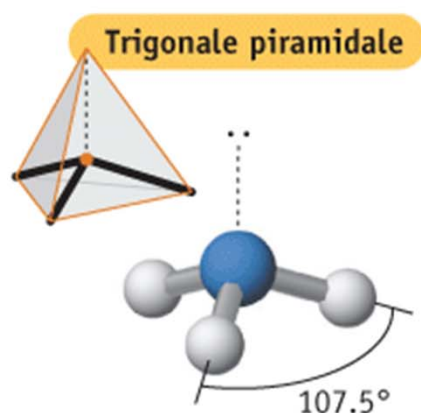
n legami	n coppie solitarie	n sfere elettroniche	geometria molecolare
4	0	4 (AX ₄)	tetraedrica (109.5°)
3	1	4 (AX ₃ E)	piramidale trigonale (<109.5°)
2	2	4 (AX ₂ E ₂)	piegata (<109.5°)

Una coppia solitaria risiede più vicino al nucleo degli elettroni di legame perché risente della forza attrattiva di un solo atomo

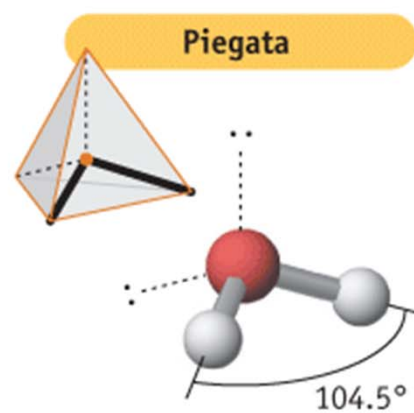
QUATTRO COPPIE ELETTRONICHE
Geometria delle coppie = tetraedrica



Metano, CH₄
4 coppie di legame
nessuna coppia solitaria



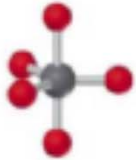
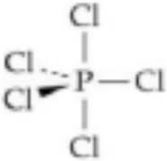
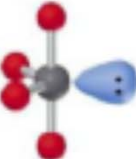
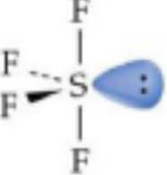
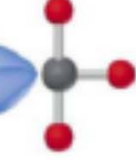
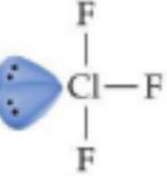
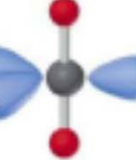
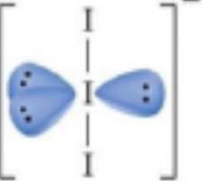
Ammoniaca, NH₃
3 coppie di legame
1 coppia solitaria



Acqua, H₂O
2 coppie di legame
2 coppie solitarie

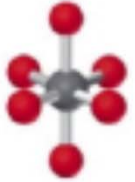
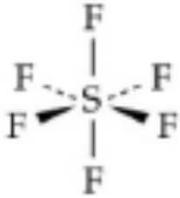

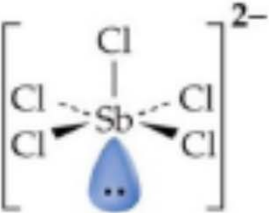
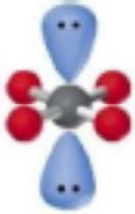
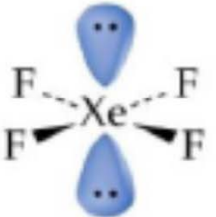
La forza repulsiva varia nell'ordine: CS-CS > CS-CL > CL-CL
CS = coppia solitaria;
CL = coppia di legame

GEOMETRIA DELLE COPPIE DI ELETTRONI E GEOMETRIA MOLECOLARE

n legami	n coppie solitarie	n di sfere elettroniche	geometria molecolare		esempio
5	0	5 (AX ₅)	bipiramidale triangolare (90-120-180)		
4	1	5(AX ₄ E)	a sella (<90, <120)		
3	2	5(AX ₃ E ₂)	a T (< 90)		
2	3	5(AX ₂ E ₃)	lineare (180)		

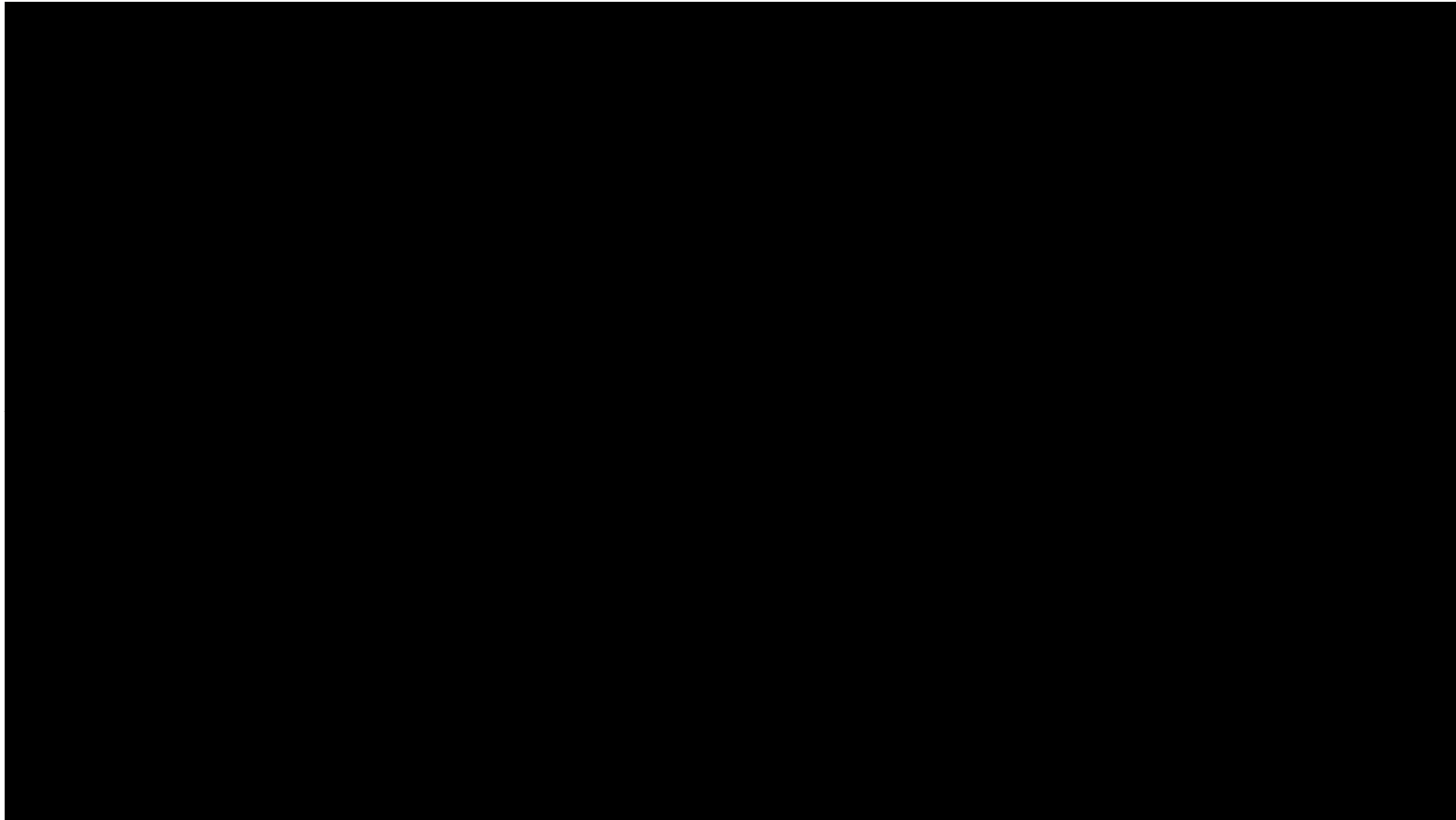
Nella geometria bipiramidale trigonale una (o più) coppia solitaria in posizione equatoriale stabilizza maggiormente la struttura

GEOMETRIA DELLE COPPIE DI ELETTRONI E GEOMETRIA MOLECOLARE

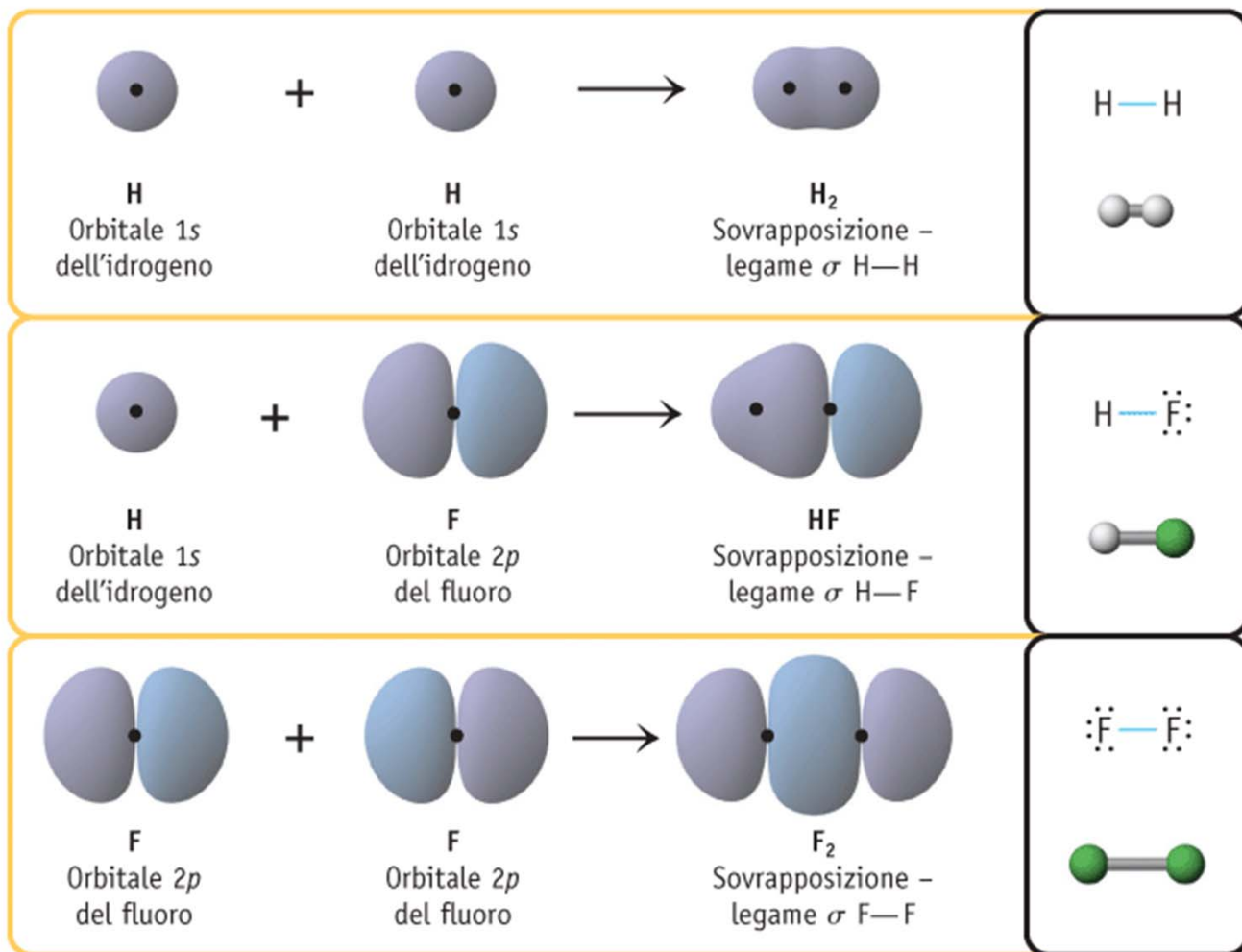
n legami	n coppie solitarie	n di sfere elettroniche	geometria molecolare		esempio
6	0	6 (AX ₆)	ottaedrica (90°)		
5	1	6 (AX ₅ E ₁)	piramidale quadrata (90°)		
4	2	6 (AX ₄ E ₂)	planare quadrata (90°)		

Nella geometria elettronica ottaedrica, le 2 coppie solitarie si dispongono normalmente in trans (posizioni opposte). In generale le coppie solitarie distorcono la forma della molecola per diminuire la repulsione che esercitano sugli altri elettroni

LA GEOMETRIA DELLE MOLECOLE



LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

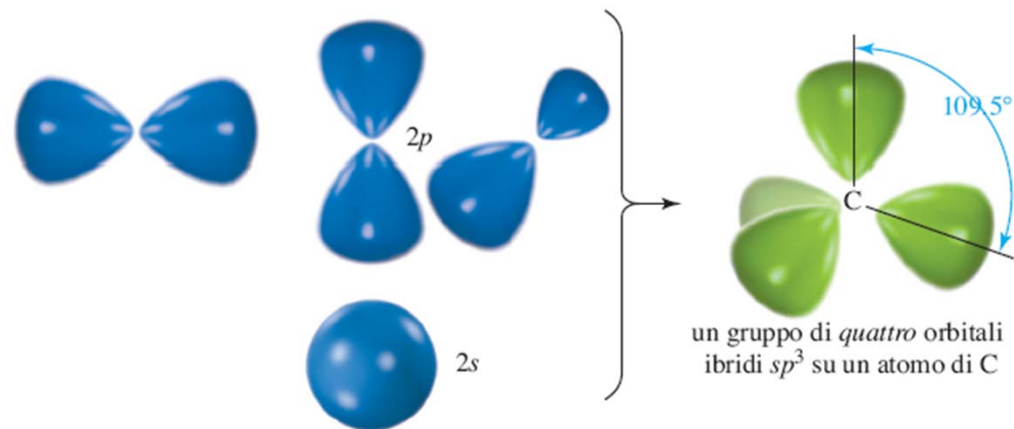
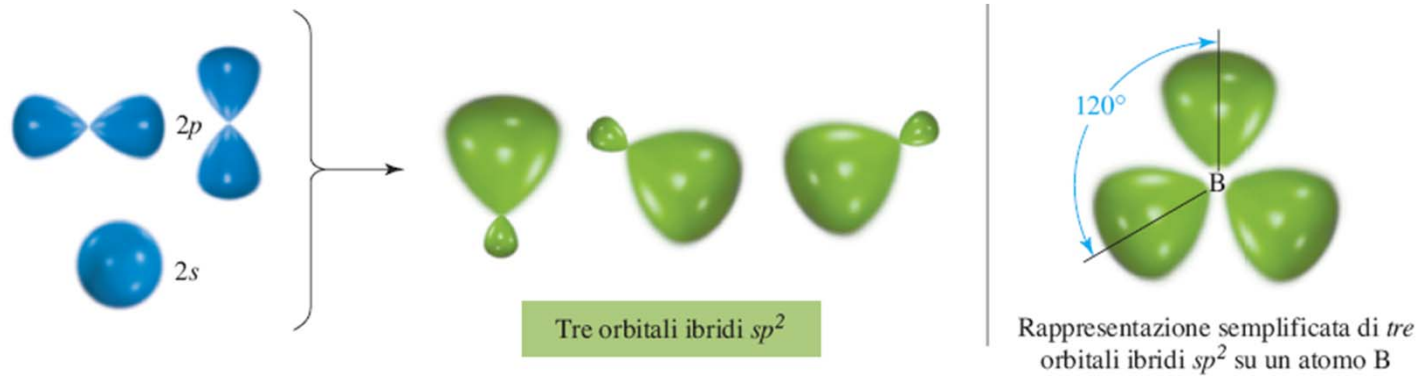
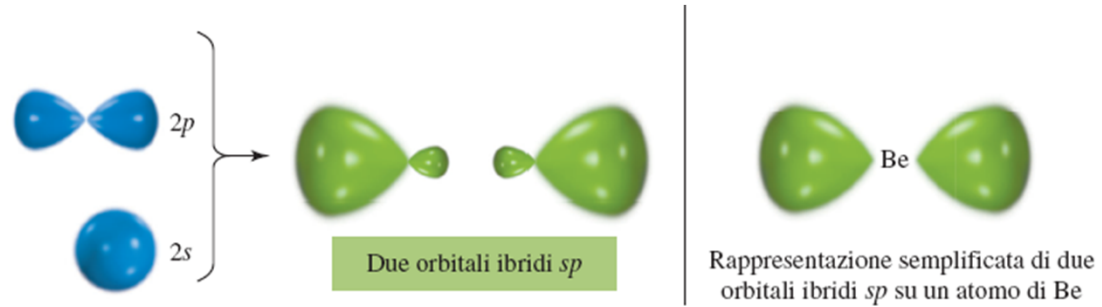


(a) Sovrapposizione degli orbitali 1s dell'idrogeno per formare il legame sigma (σ) H—H.

(b) Sovrapposizione degli orbitali 1s dell'idrogeno e 2p del fluoro per formare il legame sigma (σ) in HF.

(c) Sovrapposizione degli orbitali 2p del fluoro per formare il legame sigma (σ) in F₂.

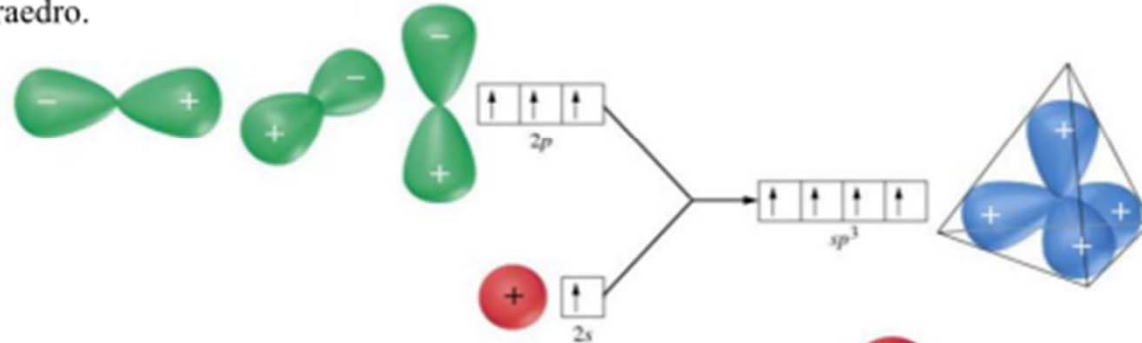
GLI ORBITALI IBRIDI



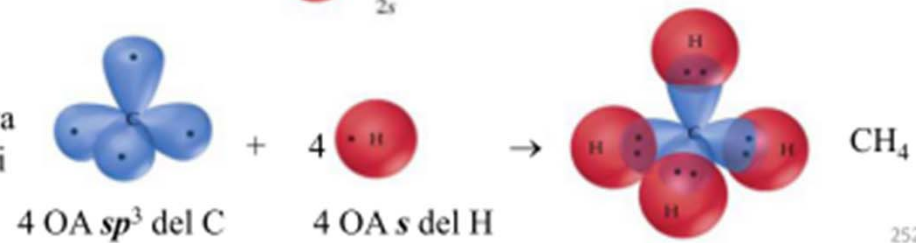
GLI ORBITALI IBRIDI sp^3

Orbitali atomici ibridi sp^3

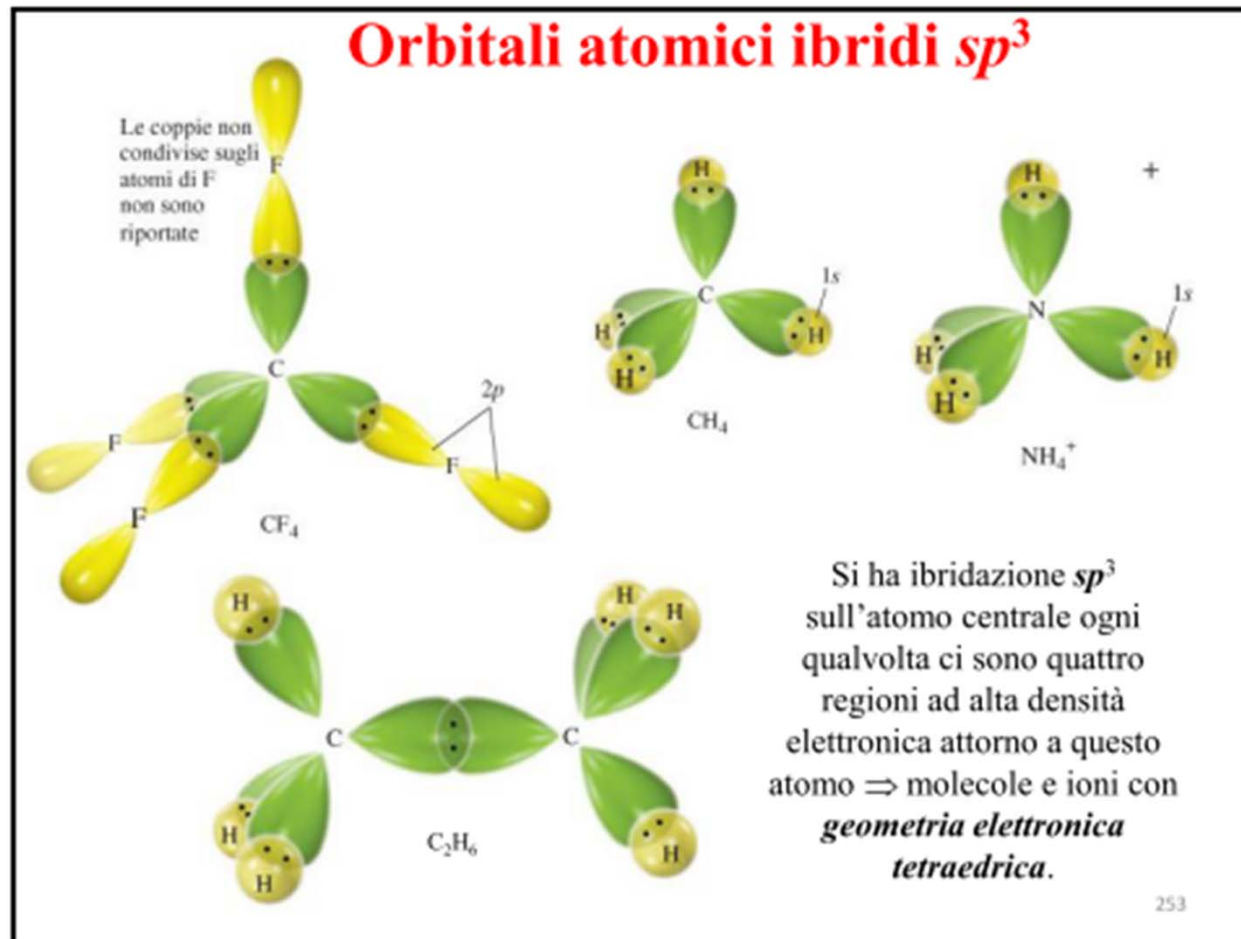
Dalla combinazione di 1 orbitale s e 3 orbitali p si ottengono 4 orbitali ibridi sp^3 , fortemente direzionali, orientati a 109.5° sui vertici di un tetraedro.



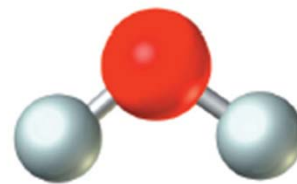
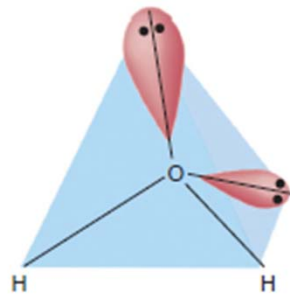
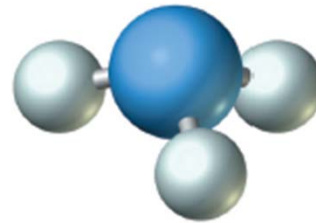
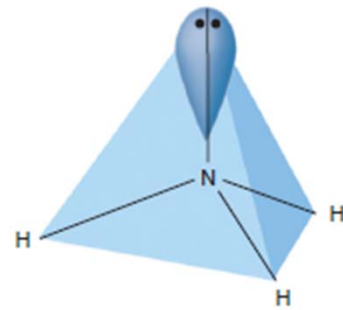
Il processo di ibridazione spiega l'esistenza di legami uguali nel metano



GLI ORBITALI IBRIDI sp^3



GLI ORBITALI IBRIDI sp^3

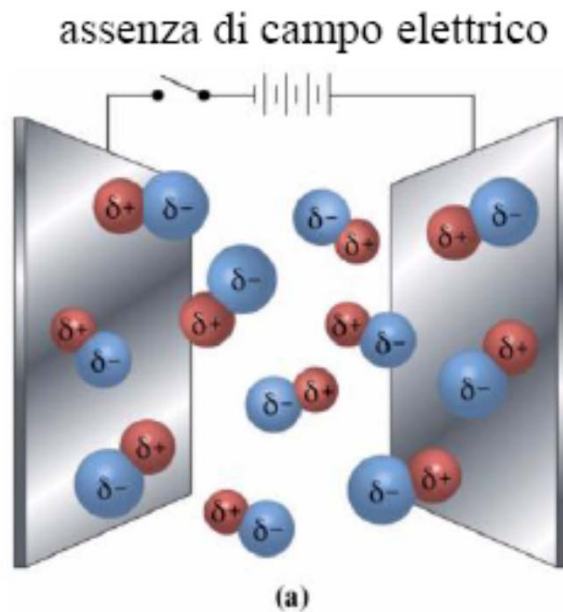


LA GEOMETRIA DELLE COPPIE STRUTTURALI E GLI ORBITALI IBRIDI

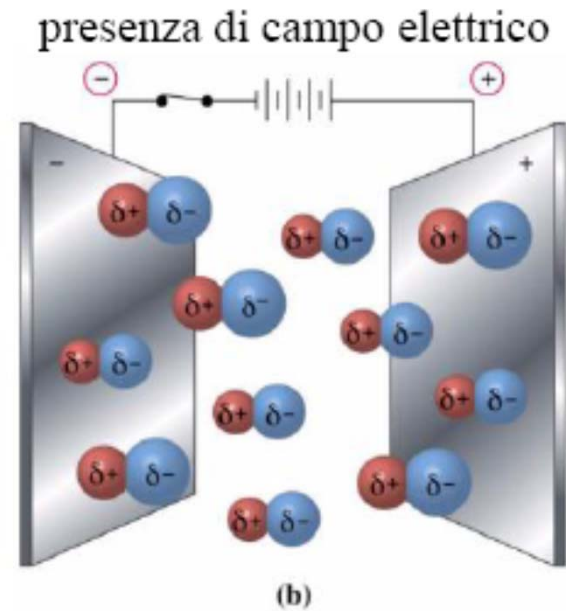
Tabella 7.4 Orbitali ibridi e loro geometrie

N. delle coppie elettroniche	Orbitali atomici	Orbitali ibridi	Orientazione	Esempi
2	s, p	sp	Lineare	BeF ₂ , CO ₂
3	s, due p	sp ²	Trigonale planare	BF ₃ , SO ₃
4	s, tre p	sp ³	Tetraedrica	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O
5	s, tre p, d	sp ³ d	Bipiramide trigonale	PCl ₅ , SF ₄ , ClF ₃
6	s, tre p, due d	sp ³ d ²	Ottaedrica	SF ₆ , ClF ₅ , XeF ₄

LA POLARITA' DELLE MOLECOLE



le molecole polari sono orientate in maniera casuale

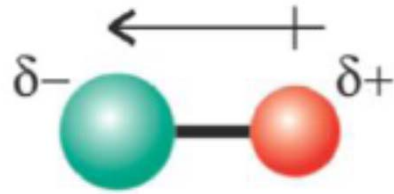


I dipoli molecolari si orientano disponendo il loro vettore $\vec{\mu}$ parallelamente a quello del campo elettrico esterno, ma con verso opposto

Dipolo elettrico = sistema costituito da due cariche puntiformi uguali e di segno opposto, $+\delta$ e $-\delta$, poste alla distanza r l'una dall'altra

Momento dipolare elettrico (momento di dipolo) μ = entità del dipolo elettrico misurabile sperimentalmente

LA POLARITA' DELLE MOLECOLE BIATOMICHE



Le molecole biatomiche **omonucleari** (stesso atomo, es. F_2 , N_2) sono sempre apolari, mentre le molecole biatomiche **eteronucleari** (atomi diversi) hanno un momento di dipolo tanto più elevato quanto maggiore è il $\Delta(EN)$ tra i due atomi.

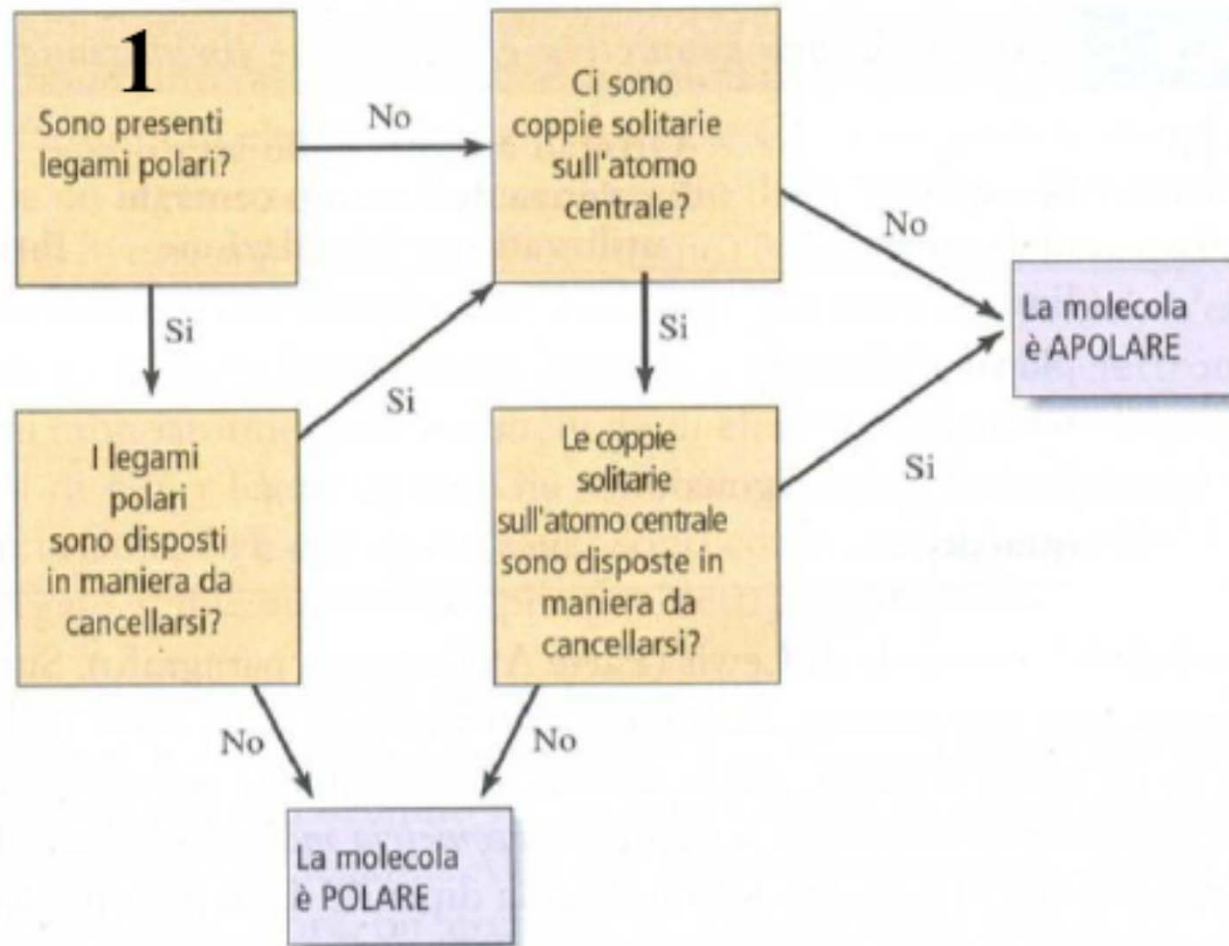
Tabella 8.7 Momenti di dipolo di alcune molecole

Molecola (AX)	Momento (μ , D)	Geometria	Molecola (AX_2)	Momento (μ , D)	Geometria
HF	1,78	Lineare	H_2O	1,85	Piegata
HCl	1,07	Lineare	H_2S	0,95	Piegata
HBr	0,79	Lineare	SO_2	1,62	Piegata
HI	0,38	Lineare	CO_2	0	Lineare
H_2	0	Lineare			
Molecola (AX_3)	Momento (μ , D)	Geometria	Molecola (AX_4)	Momento (μ , D)	Geometria
NH_3	1,47	Trigonale piramidale	CF_4	0	Tetraedrica
PH_3	0,25	Trigonale piramidale	CH_2Cl_2	1,00	Tetraedrica
BF_3	0	Trigonale planare	CH_3Cl	1,68	Tetraedrica
			$CHCl_3$	1,04	Tetraedrica
			CCl_4	0	Tetraedrica

LA POLARITA' DELLE MOLECOLE POLIATOMICHE

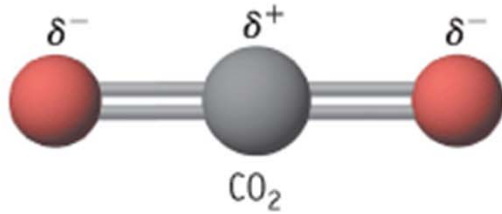
molecola
polare

- c'è almeno un legame polare o una coppia solitaria sull'atomo centrale
- i legami polari non sono disposti in modo da cancellare le loro polarità
- le coppie solitarie sull'atomo centrale non sono disposte in modo da cancellare le loro polarità



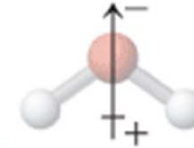
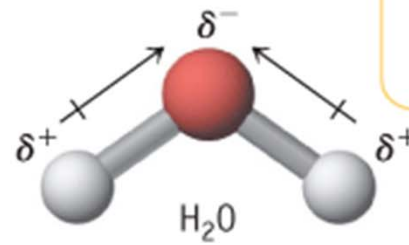
LA POLARITA' DELLE MOLECOLE POLIATOMICHE

Nessun momento di dipolo risultante

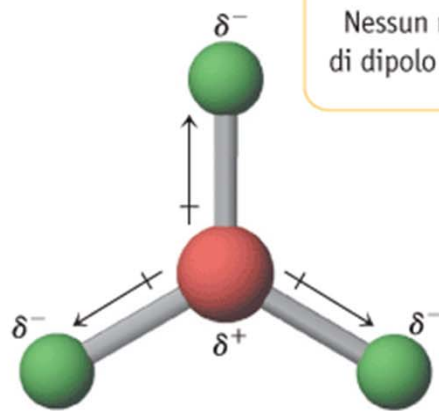


BeF2

Dipolo risultante
 $\mu = 1.85\text{D}$

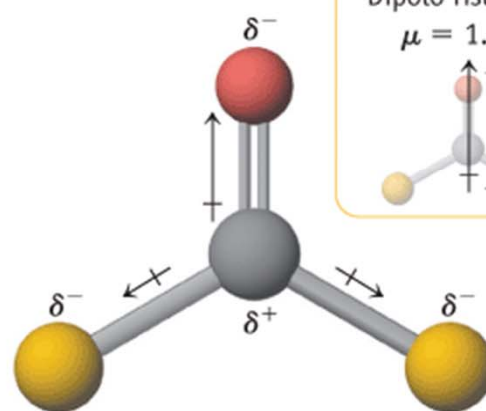


Nessun momento di dipolo risultante



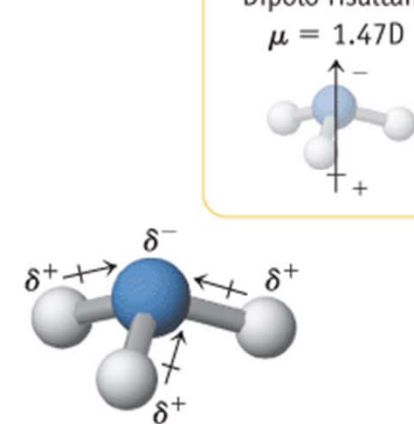
BF3

Dipolo risultante
 $\mu = 1.17\text{D}$



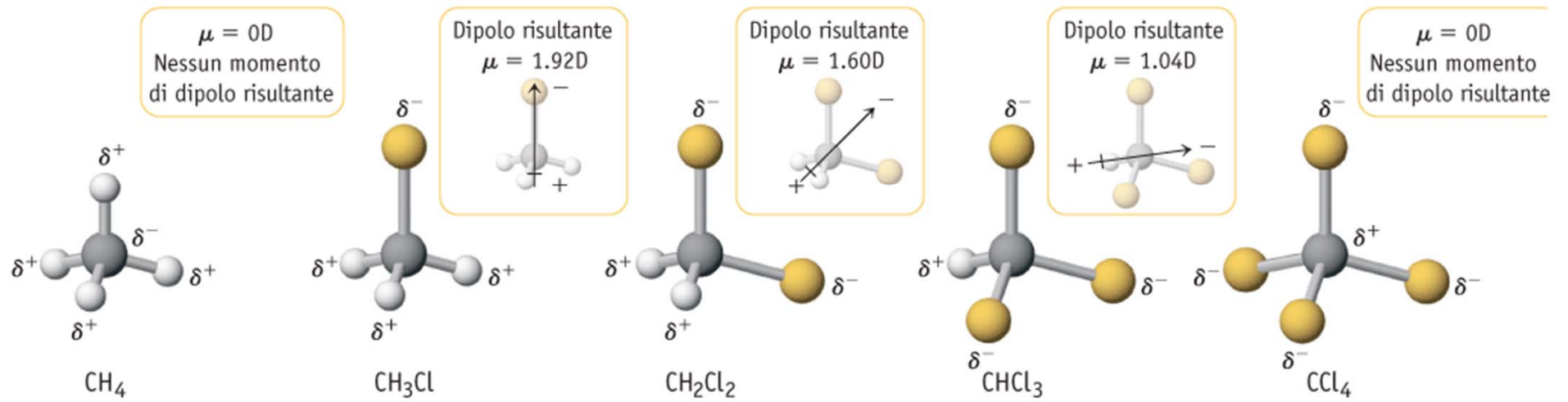
Cl2CO

Dipolo risultante
 $\mu = 1.47\text{D}$



NH3

LA POLARITA' DELLE MOLECOLE POLIATOMICHE



INTERAZIONI (FORZE) INTERMOLECOLARI

Interazioni intermolecolari

Forze che agiscono tra le particelle costituenti una sostanza responsabili dell'esistenza delle fasi condensate: i liquidi e i solidi

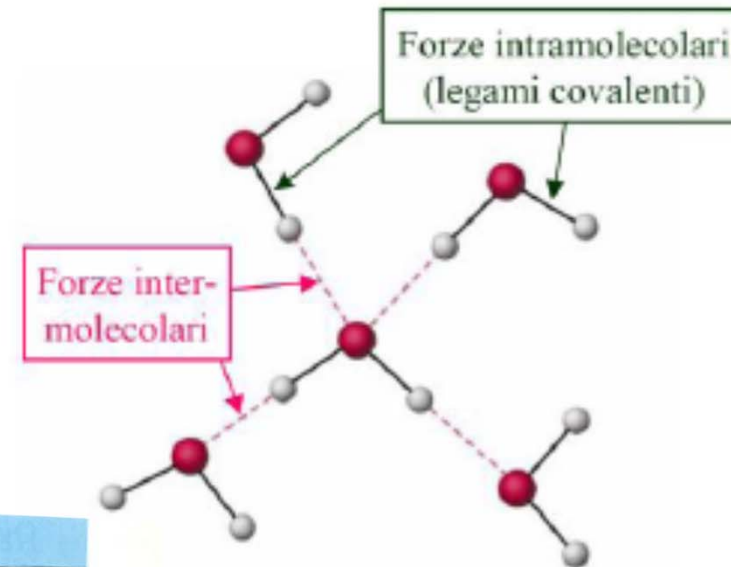






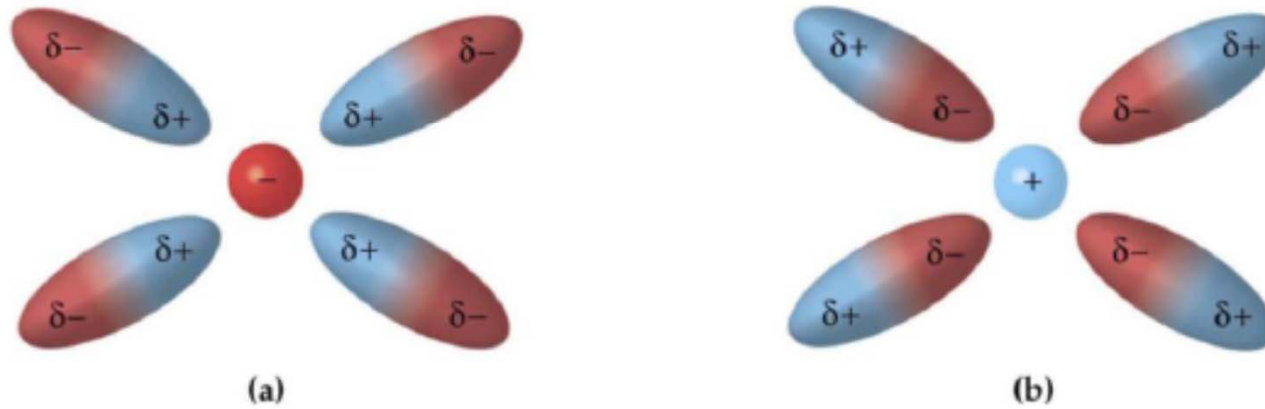
Tabella 13.1 Riassunto delle forze intermolecolari

Tipo di interazione	Principali fattori responsabili dell'energia di interazione	Valore approssimativo kJ/mol
Ione-dipolo 	Carica dello ione; momento di dipolo	40-600
Dipolo-dipolo (incluso il legame idrogeno) 	Momento di dipolo	5-25
Dipolo - dipolo indotto 	Momento di dipolo; polarizzabilità	2-10
Dipolo indotto - dipolo indotto 	Polarizzabilità	0,05-40

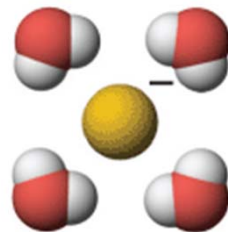
↑
Forza dell'interazione crescente

INTERAZIONI IONE-DIPOLO

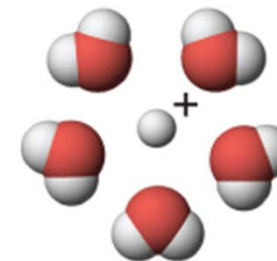
L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra la carica propria dello ione e il dipolo delle molecole circostanti. Quest'ultimo può essere permanente, nel caso di molecole polari, oppure indotto dalla carica stessa dello ione



Interazioni tra molecole polari e (a) uno ione negativo o (b) uno ione positivo



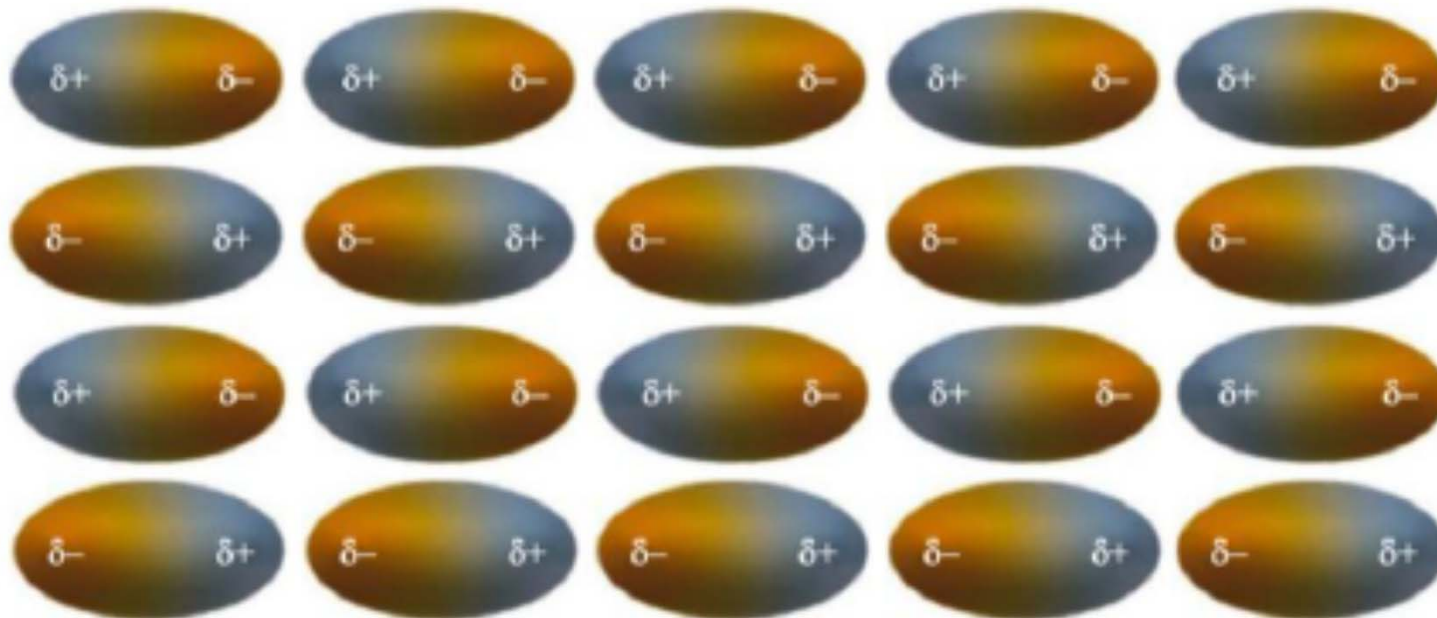
Un anione circondato dall'acqua



Un catione circondato dall'acqua

INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO

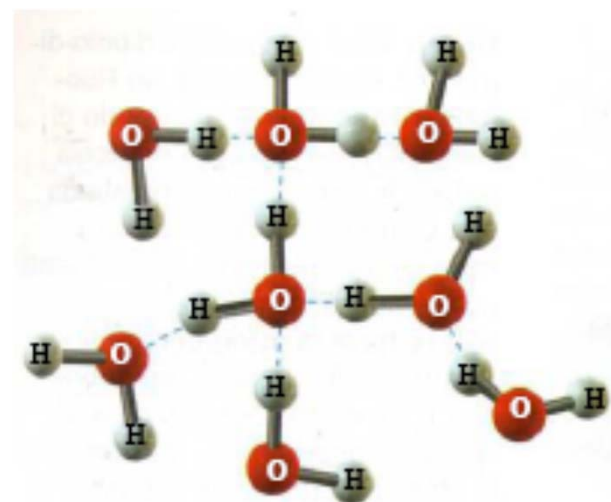
Si verificano tra molecole polari, ovvero quelle che possiedono un momento dipolare, ed hanno origine dall'interazione tra dipoli permanenti. L'estremità negativa di una molecola tende ad orientare verso di sé e ad attrarre l'estremità di segno opposto delle molecole circostanti; lo stesso vale per l'estremità positiva.



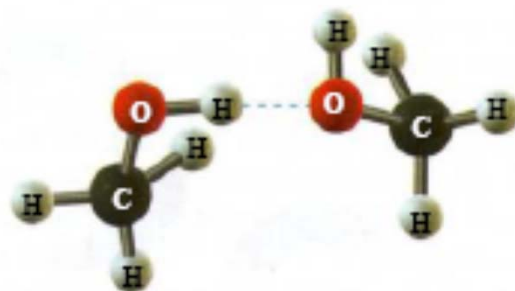
Interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari allo stato solido

LEGAMI A IDROGENO

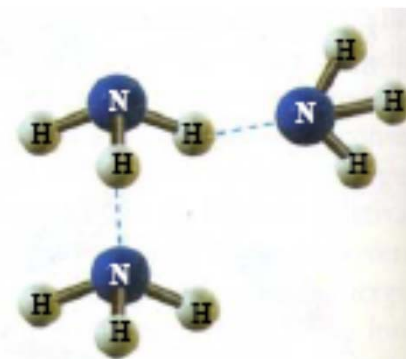
Legame idrogeno = interazione dipolo-dipolo che si instaura tra molecole che contengono un atomo di idrogeno legato ad un atomo piccolo e molto elettronegativo come F, O e N



H₂O



CH₃OH

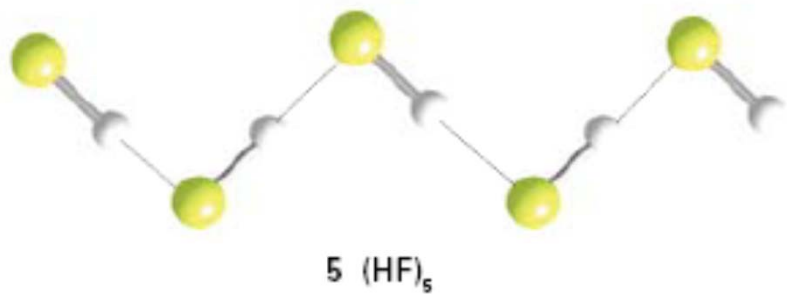


NH₃

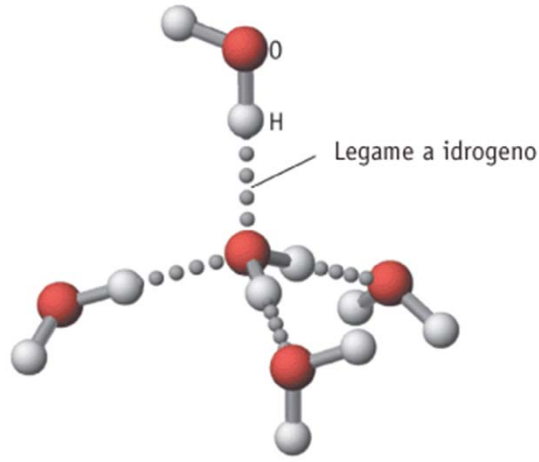
L'atomo di idrogeno legato ha una parziale carica positiva δ^+ e può quindi interagire con atomi molto elettronegativi con elevata densità di carica negativa δ^- come F, O o N.

LEGAMI A IDROGENO

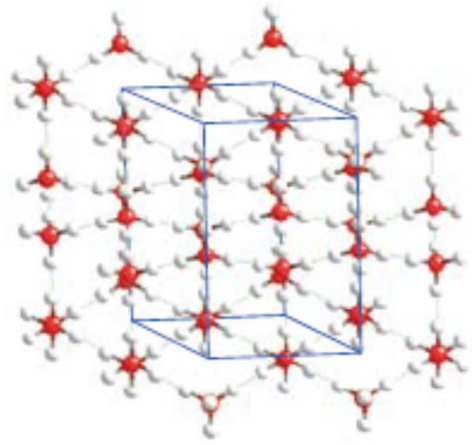
La struttura di **HF**



La struttura di **H₂O**

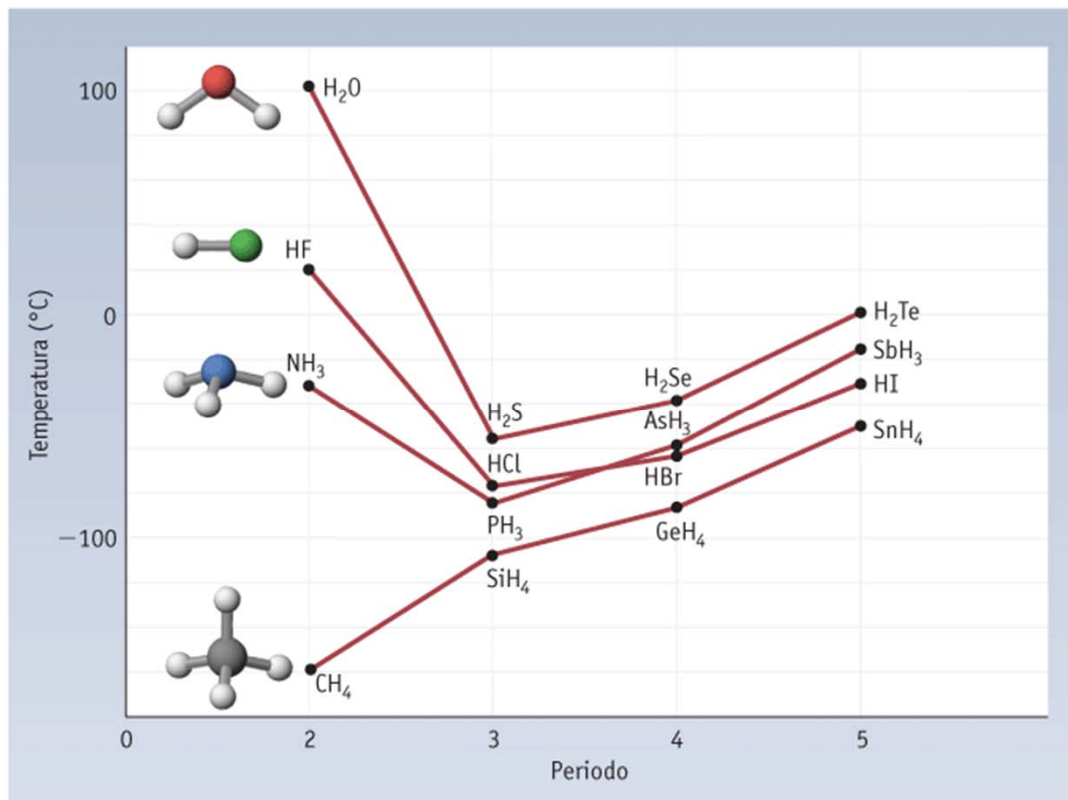


Il reticolo cristallino del **ghiaccio**



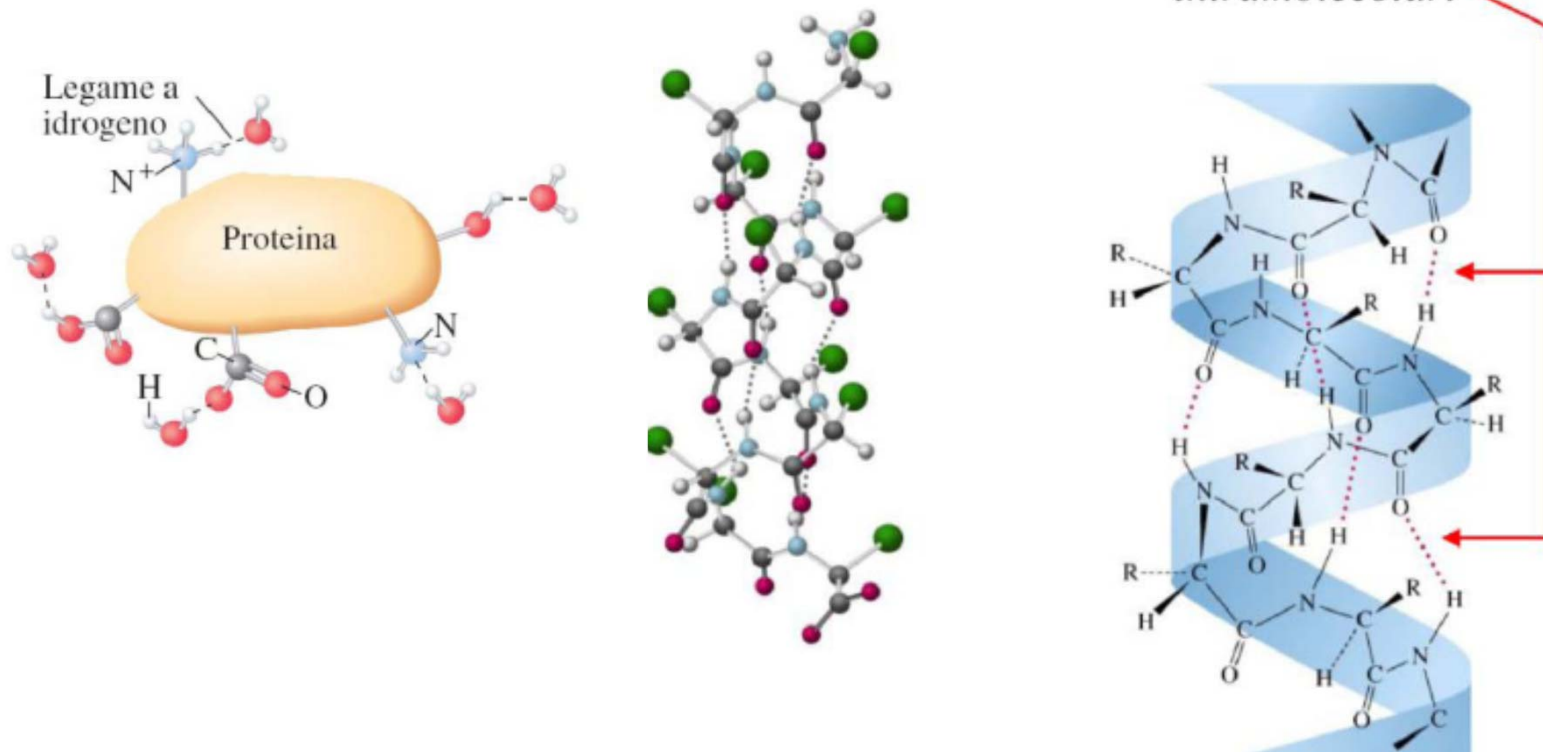
LEGAMI A IDROGENO

Punti di ebollizione di alcuni composti

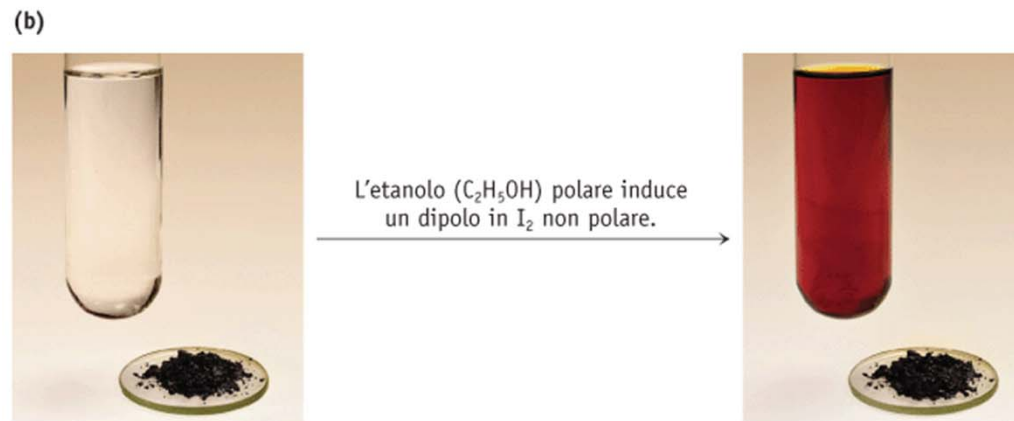
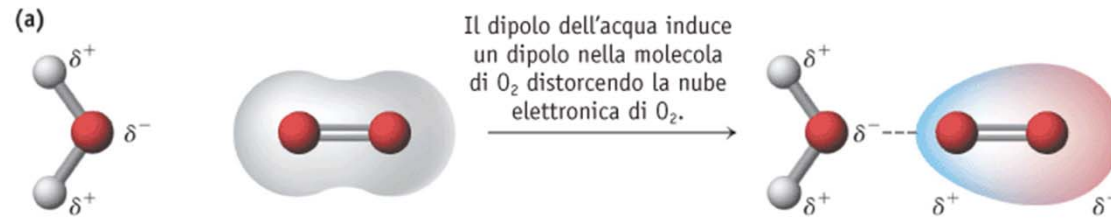


LEGAMI A IDROGENO

La possibilità di formare legami a idrogeno è una caratteristica fondamentale di molte biomolecole come il DNA o le proteine



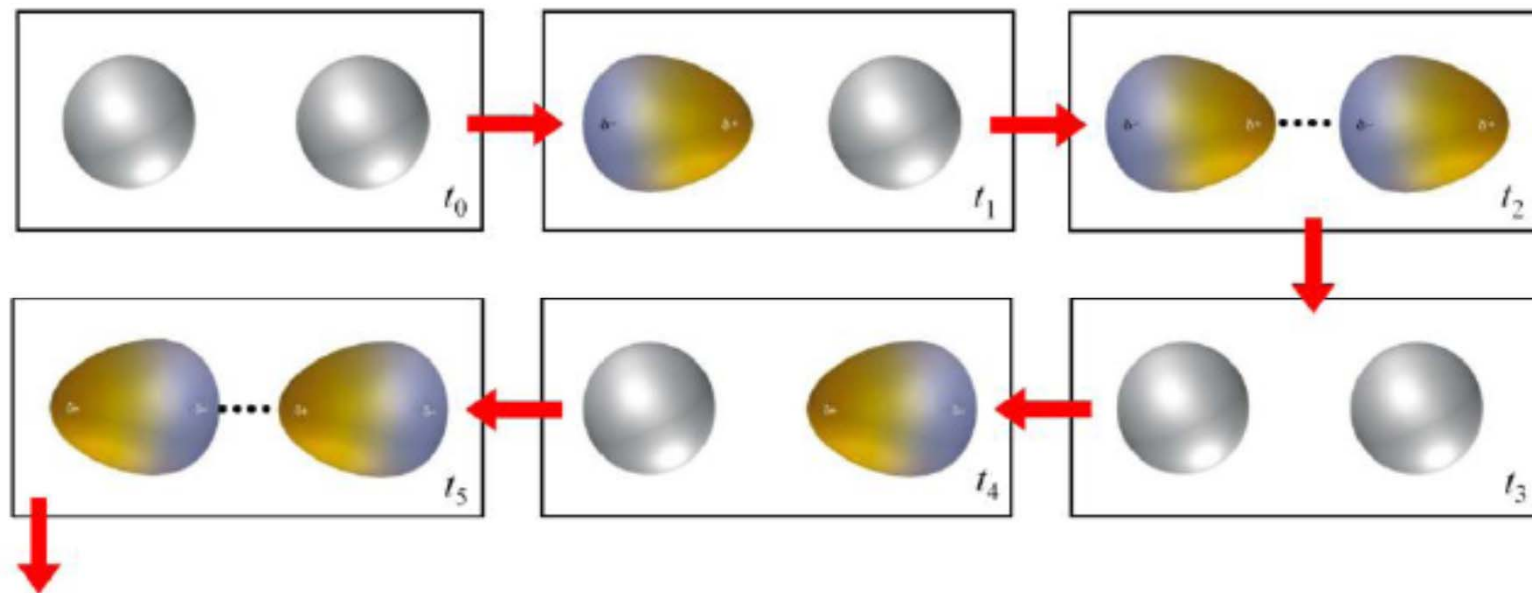
INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO INDOTTO



FORZE DI DISPERSIONE DI LONDON: INTERAZIONI DIPOLO INDOTTO-DIPOLO INDOTTO

Le forze di dispersione hanno origine dall'interazione tra dipoli istantanei reciprocamente indotti. Se si considera la media nel tempo, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma in un dato istante può addensarsi maggiormente da un lato ed in un istante immediatamente successivo può spostarsi all'altra estremità \Rightarrow comparsa di un momento di dipolo elettrico istantaneo variabile nel tempo e mediamente nullo.

Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei "dipoli indotti" variabili continuamente. Tra il dipolo "induttore" e il dipolo "indotto" nascono così forze di attrazione.



FORZE DI DISPERSIONE DI LONDON: INTERAZIONI DIPOLO INDOTTO-DIPOLO INDOTTO

TABELLA 12.4 Entalpie molarie di evaporazione e punti di ebollizione per alcune sostanze non polari*

	$\Delta_{\text{evap}}H^\circ$ (kJ/mol)	Pe elemento/ composto (°C)
N ₂	5.57	-196
O ₂	6.82	-183
CH ₄ (metano)	8.2	-161.5
Br ₂	29.96	+58.8
C ₆ H ₆ (benzene)	30.7	+80.1
I ₂	41.95	+185