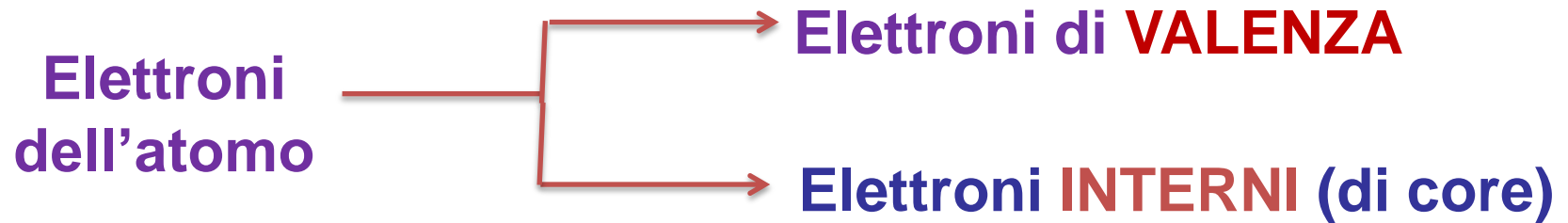


## LE FORMULE DI LEWIS



## 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

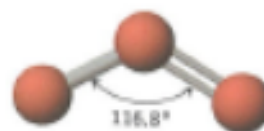
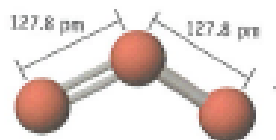
Regole per costruire le strutture di Lewis:

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

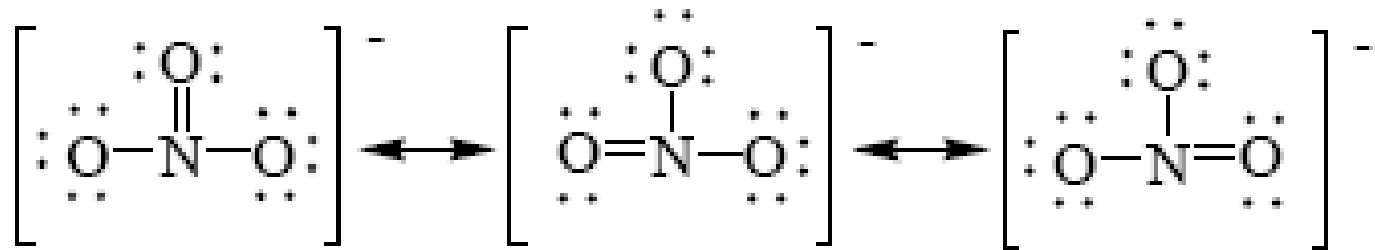
Risonanza = combinazione di strutture nelle quali gli atomi sono ugualmente collocati, mentre la disposizione degli elettroni è differente.

### La molecola di $O_3$



# LA RISONANZA

## Lo ione nitrato



La freccia  $\leftrightarrow$  non indica una “reversibilità” ma che la reale struttura dello ione  $\text{NO}_3^-$  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

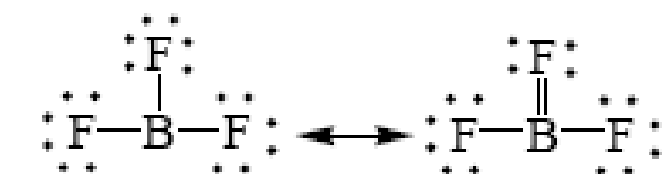


NO possiede 11 elettroni e questa configurazione gli conferisce elevata reattività

## 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

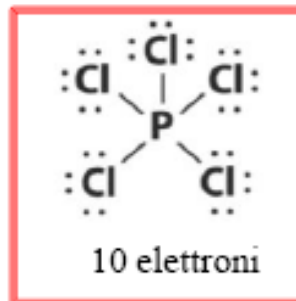
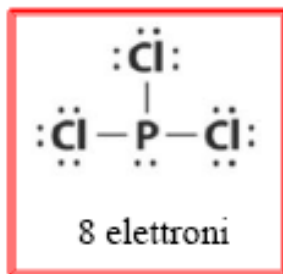


struttura di  
risonanza più  
probabile

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
$\text{SiF}_5^-$ 	$\text{PF}_5$ 	$\text{SF}_4$ 	$\text{ClF}_3$ 	$\text{XeF}_2$ 
$\text{SiF}_6^{2-}$ 	$\text{PF}_6^-$ 	$\text{SF}_6$ 	$\text{BrF}_5$ 	$\text{XeF}_4$ 

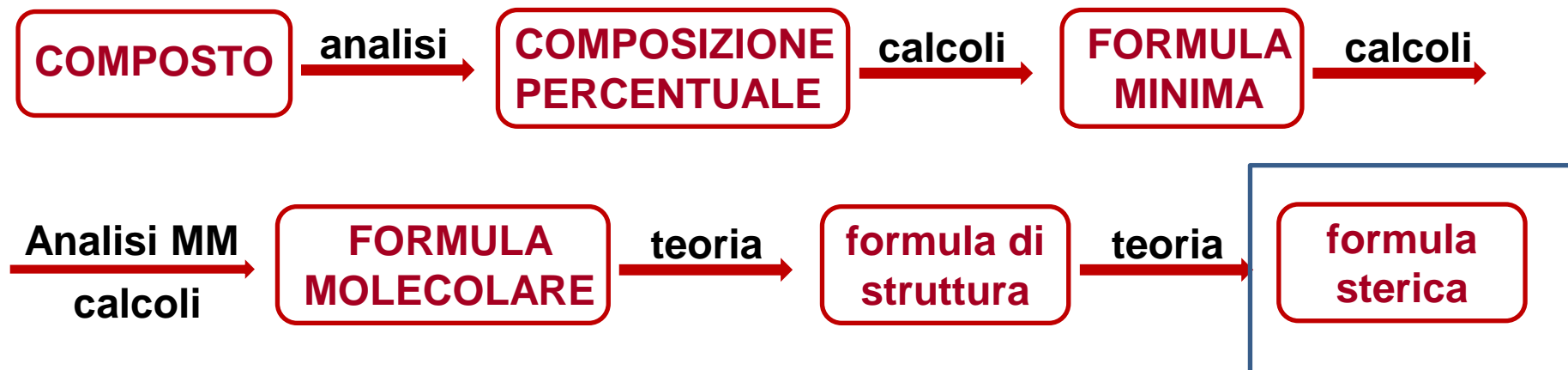
# LA MOLE E LA MASSA

Noto il peso molecolare o il peso formula del composto, conosciamo la sua massa molare e quindi possiamo convertire il numero di moli in massa o la massa in numero di moli.

$$n = \frac{m}{MM}$$

---

## LE FORMULE DEI COMPOSTI

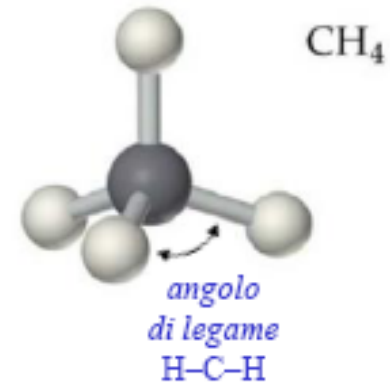




# LA GEOMETRIA DELLE MOLECOLE

**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

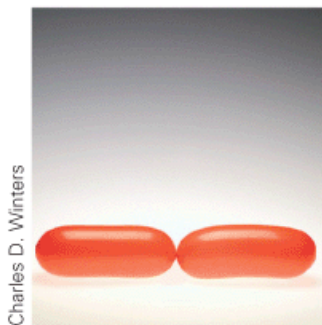


# IL MODELLO VSEPR

(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.



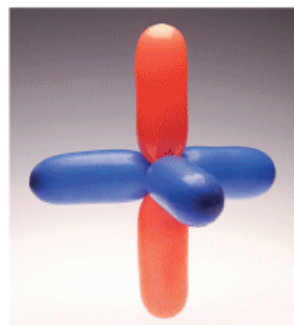
Lineare



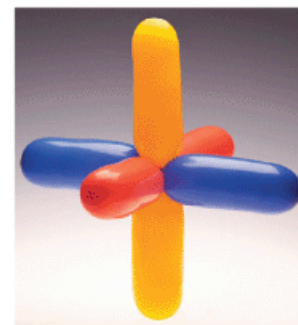
Trigonale planare



Tetraedrica



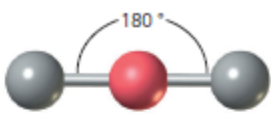
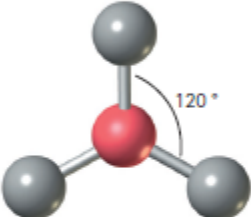
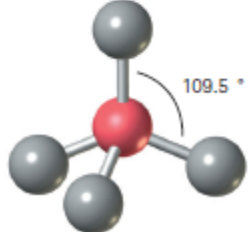
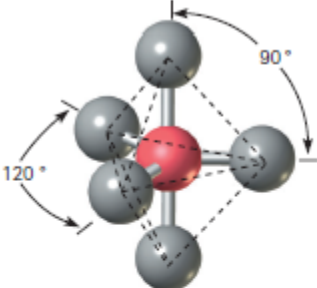
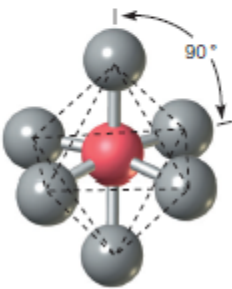
Trigonale bipiramidale



Ottaedrica


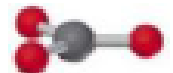



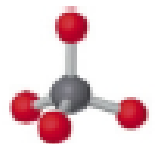
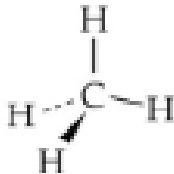
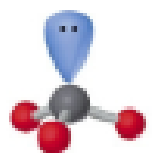
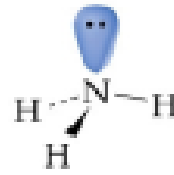
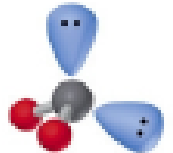
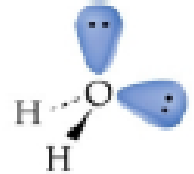
**Il numero sterico** = numero di doppietti elettronici di valenza presenti attorno all'atomo centrale.

**GEOMETRIE  
PREVISTE DAL  
MODELLO VSEPR**

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

# GEOMETRIA DELLE COPPIE DI ELETTRONI E GEOMETRIA MOLECOLARE

NS

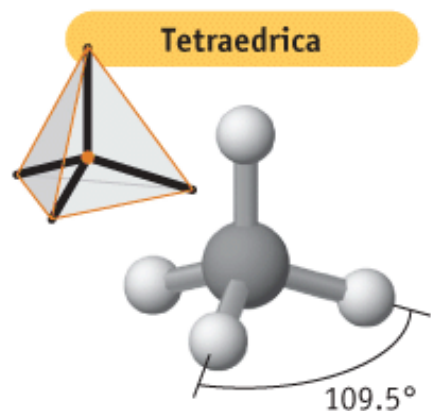
	n legami	n coppie solitarie	n di sfere elettroniche	geometria molecolare		esempio
2	2	0	2 (AX <sub>2</sub> )	lineare (180°)		O=C=O
3	3	0	3 (AX <sub>3</sub> )	planare triangolare (120°)		
	2	1	3 (AX <sub>2</sub> E)	piegata (< 120°)		
4	4	0	4 (AX <sub>4</sub> )	tetraedrica (109.5°)		
	3	1	4 (AX <sub>3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

## DISTORSIONE CAUSATA DALLE COPPIE SOLITARIE

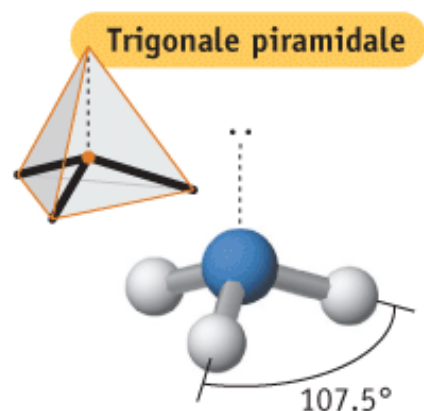
n legami	n coppie solitarie	n sfere elettroniche	geometria molecolare
4	0	4 (AX <sub>4</sub> )	tetraedrica (109.5°)
3	1	4 (AX <sub>3</sub> E)	piramidale trigonale (<109.5°)
2	2	4 (AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> )	piegata (<109.5°)

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

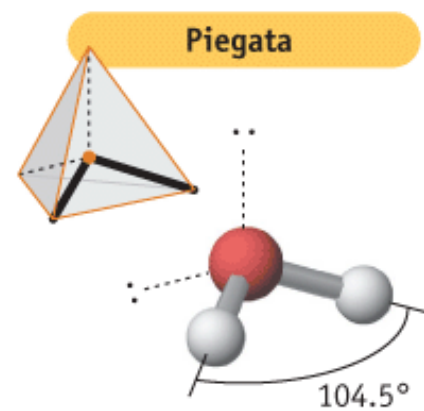
QUATTRO COPPIE ELETTRONICHE  
Geometria delle coppie = tetraedrica



**Metano, CH<sub>4</sub>**  
4 coppie di legame  
nessuna coppia solitaria



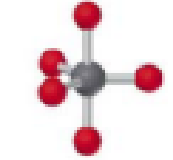
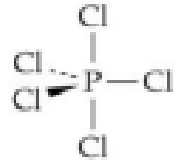
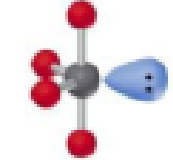
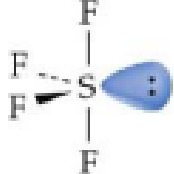
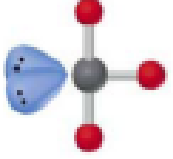
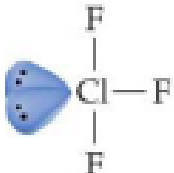
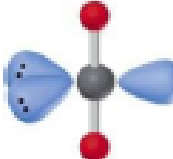
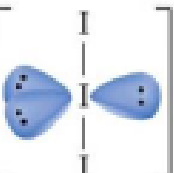
**Ammoniaca, NH<sub>3</sub>**  
3 coppie di legame  
1 coppia solitaria



**Acqua, H<sub>2</sub>O**  
2 coppie di legame  
2 coppie solitarie

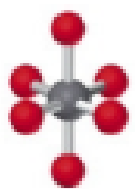
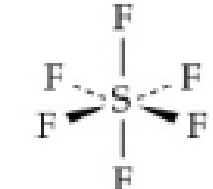
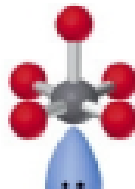
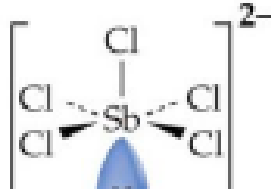
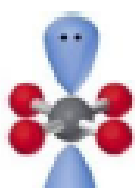
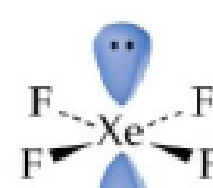
La forza repulsiva varia nell'ordine: CS-CS > CS-CL > CL-CL  
CS = coppia solitaria;  
CL = coppia di legame

# GEOMETRIA DELLE COPPIE DI ELETTRONI E GEOMETRIA MOLECOLARE

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

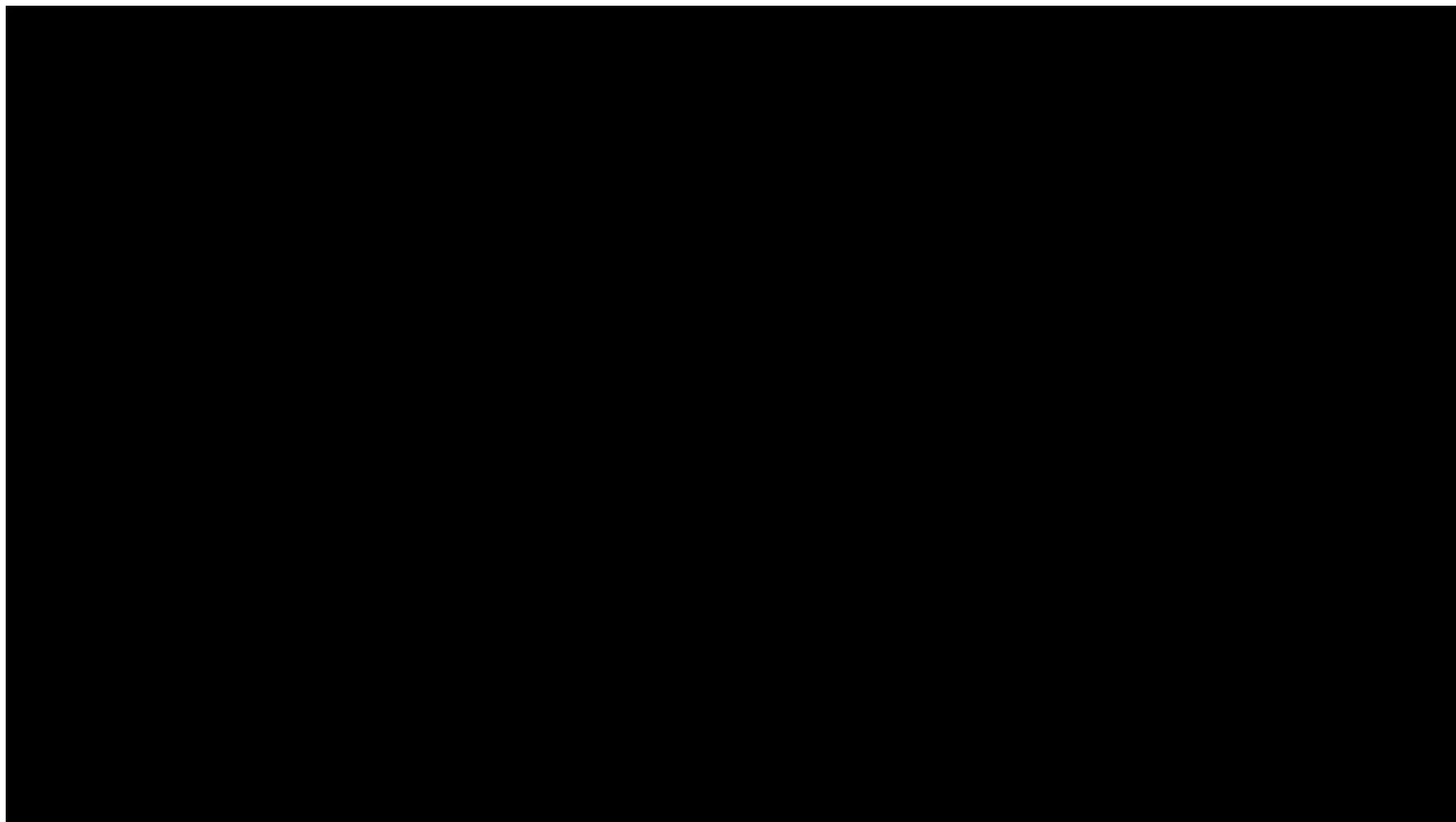
*Nella geometria bipiramidale trigonale una (o più) coppia solitaria in posizione equatoriale stabilizza maggiormente le struttura*

# GEOMETRIA DELLE COPPIE DI ELETTRONI E GEOMETRIA MOLECOLARE

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





# PROPRIETA' DEL LEGAME

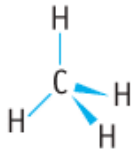
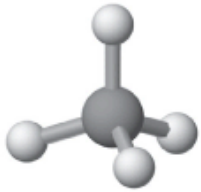
Ordine di legame

Distanza di legame

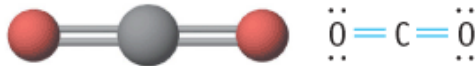
Energia di legame

---

## 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 <sub>2</sub> , per cui	
S						226	vale 799)	

## DISTANZE ED ENERGIE DI LEGAME

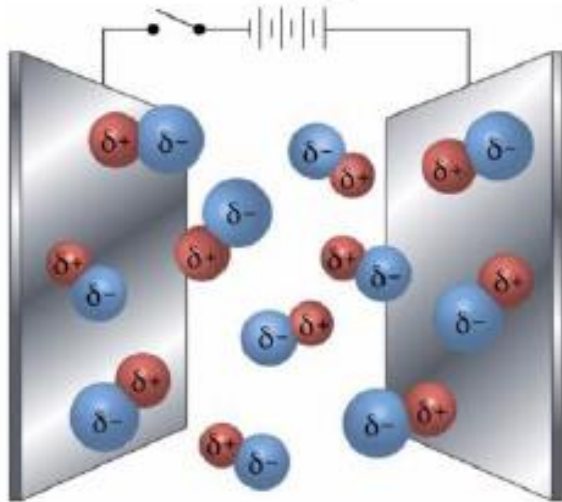
	Legame singolo	Legame doppio	Legame triplo
Distanza di legame (Å)	1.54 Å	1.34 Å	1.21 Å
Energia di legame (kJ/mol)	346	602	835

Legami più corti

Legami più forti

# LA POLARITA' DELLE MOLECOLE

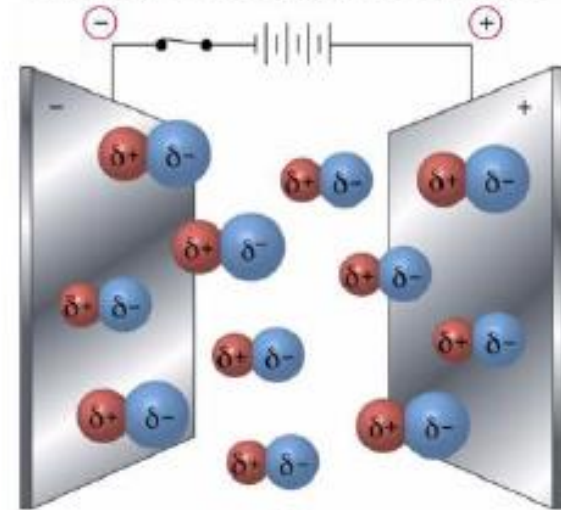
assenza di campo elettrico



(a)

le molecole polari sono orientate in maniera casuale

presenza di campo elettrico



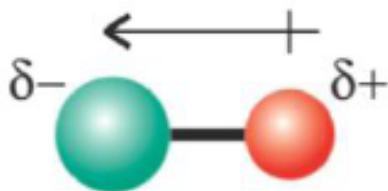
(b)

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)**  $\mu$  = 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.

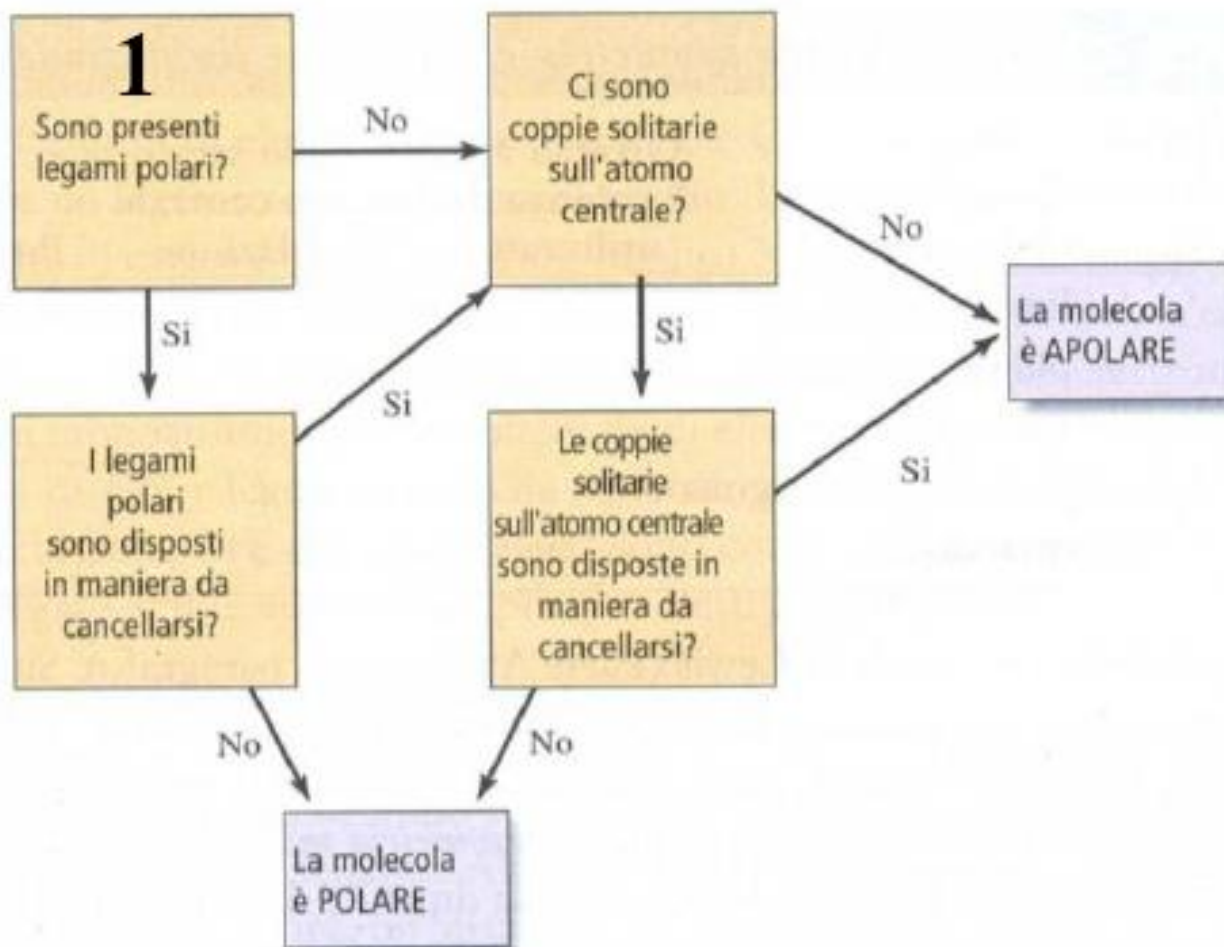
Tabella 8.7 Momenti di dipolo di alcune molecole

Molecola ( $AX$ )	Momento ( $\mu$ , D)	Geometria	Molecola ( $AX_2$ )	Momento ( $\mu$ , 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 ( $\mu$ , D)	Geometria	Molecola ( $AX_4$ )	Momento ( $\mu$ , D)	Geometria
$NH_3$	1,47	Trigonale piramidale	$CH_4$	0	Tetraedrica
$PH_3$	0,23	Trigonale piramidale	$CH_2Cl_2$	1,02	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

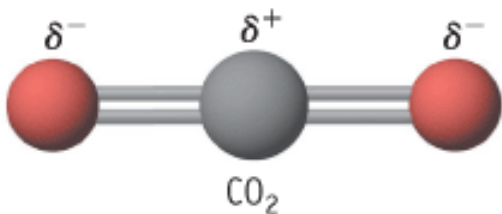
molecola  
polare

- 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



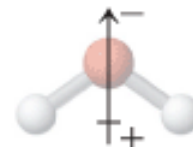
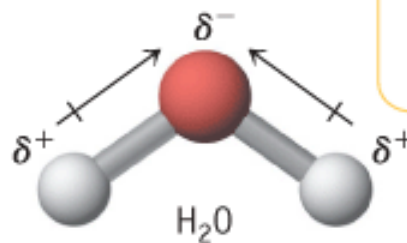
# LA POLARITA' DELLE MOLECOLE POLIATOMICHE

Nessun momento di dipolo risultante

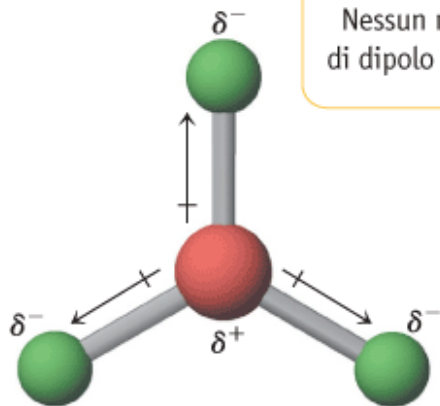


Dipolo risultante

$$\mu = 1.85D$$

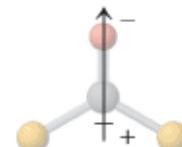
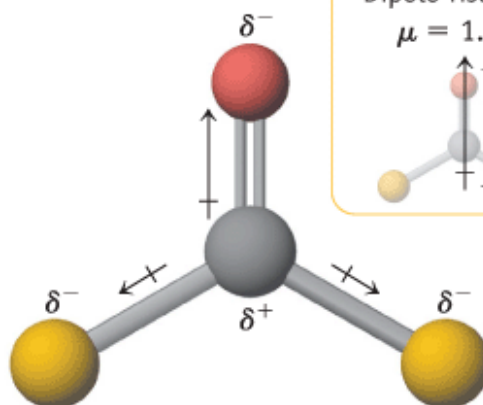


Nessun momento di dipolo risultante



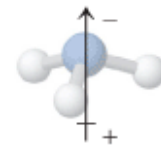
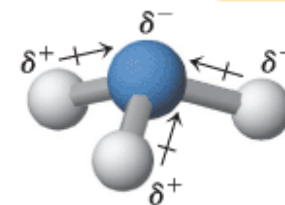
Dipolo risultante

$$\mu = 1.17D$$



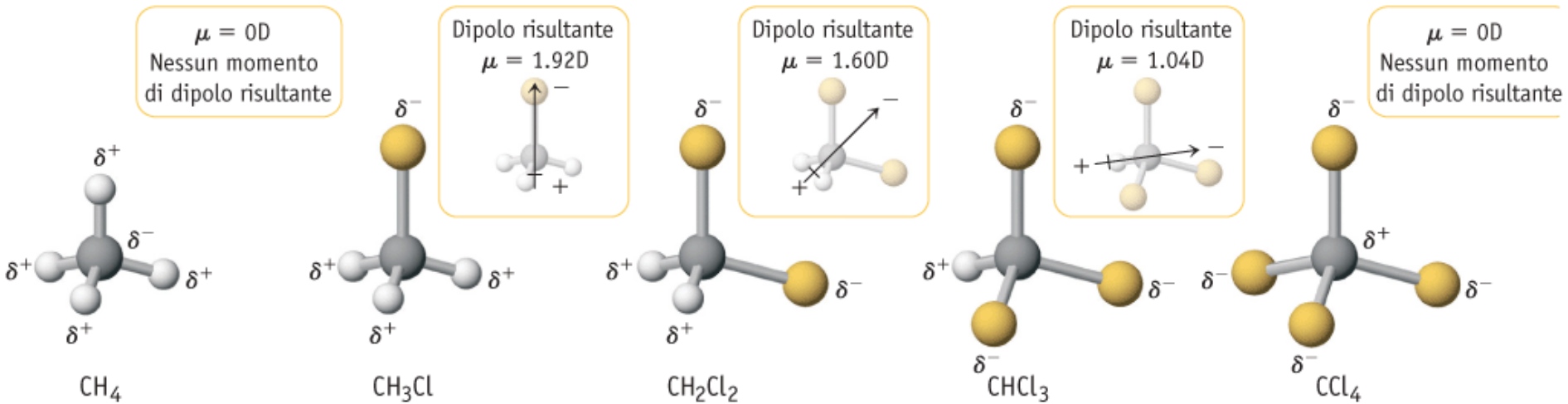
Dipolo risultante

$$\mu = 1.47D$$





# 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

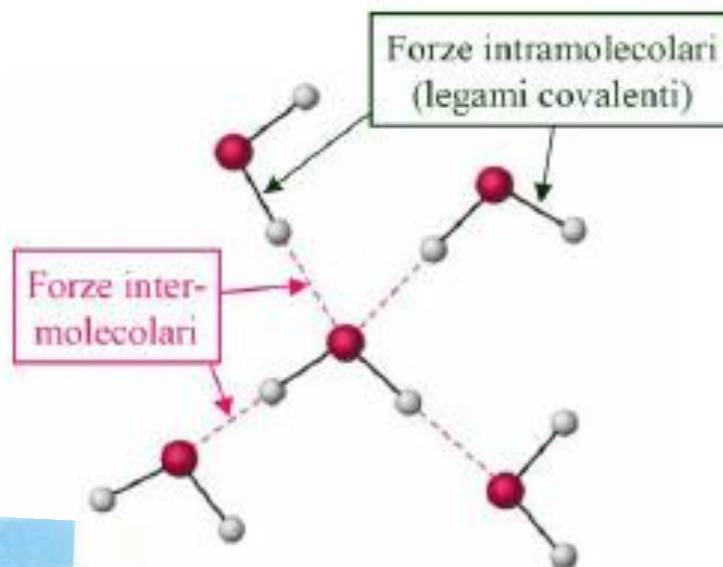




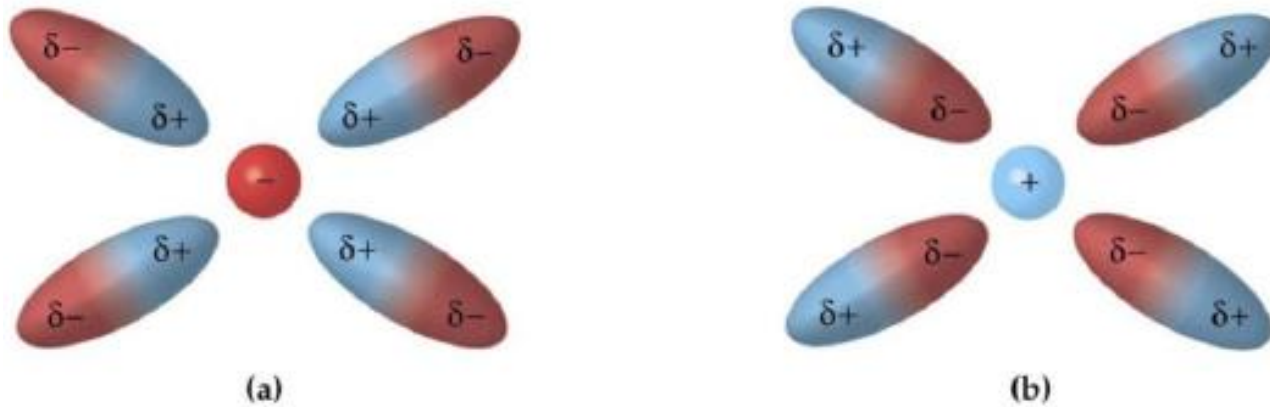


Tabella 13.1 Riassunto delle forze intermolecolari

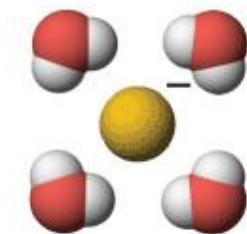
Tipo di interazione	Principali fattori responsabili dell'energia di interazione	Valore approssimativo kJ/mol
Ione-dipolo 	Carica dello ione; momento di dipolo	40-600
Dipolo-dipolo (incluso il legame idrogeno) 	Momento di dipolo	5-25
Dipolo - dipolo indotto 	Momento di dipolo; polarizzabilità	2-10
Dipolo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

# INTERAZIONI IONE-DIPOLO

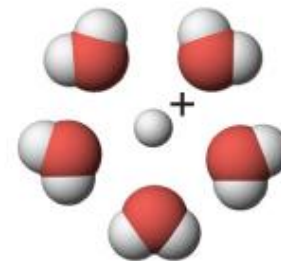
L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra la carica propria dello ione e il dipolo delle molecole circostanti. Quest'ultimo può essere permanente, nel caso di molecole polari, oppure indotto dalla carica stessa dello ione



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



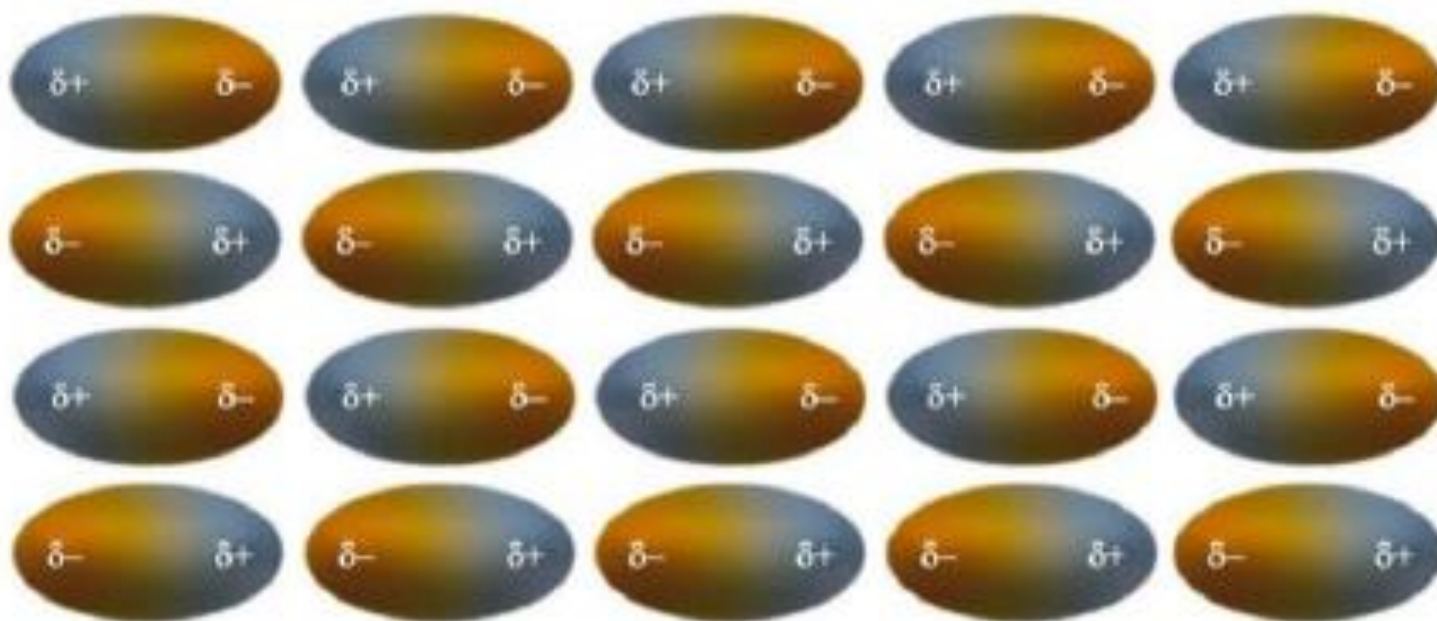
Un anione circondato dall'acqua



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.



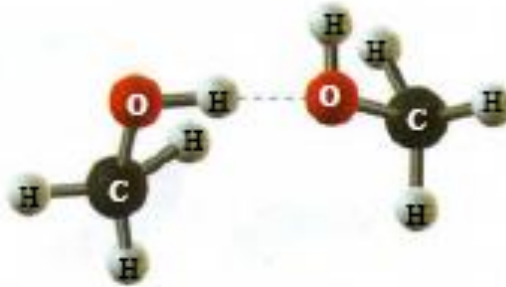
*Interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari allo stato solido*

# LEGAMI A IDROGENO

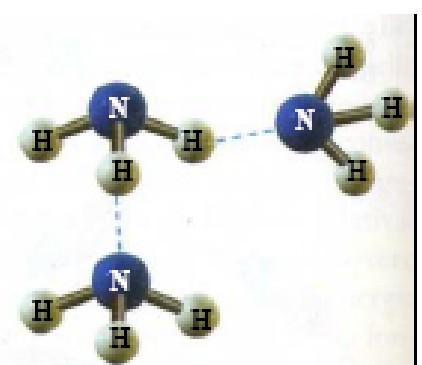
Legame idrogeno = interazione dipolo-dipolo che si instaura tra molecole che contengono un atomo di idrogeno legato ad un atomo piccolo e molto elettronegativo come F, O e N



H<sub>2</sub>O



CH<sub>3</sub>OH

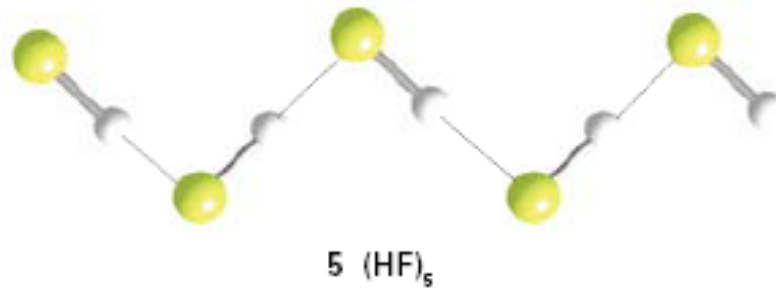


NH<sub>3</sub>

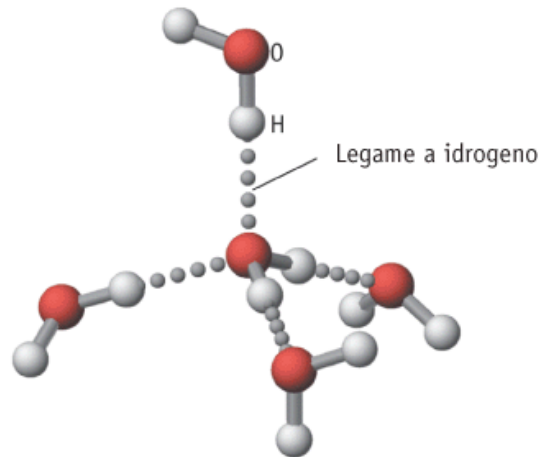
*L'atomo di idrogeno legato ha una parziale carica positiva  $\delta^+$  e può quindi interagire con atomi molto elettronegativi con elevata densità di carica negativa  $\delta^-$  come F, O o N.*

# LEGAMI A IDROGENO

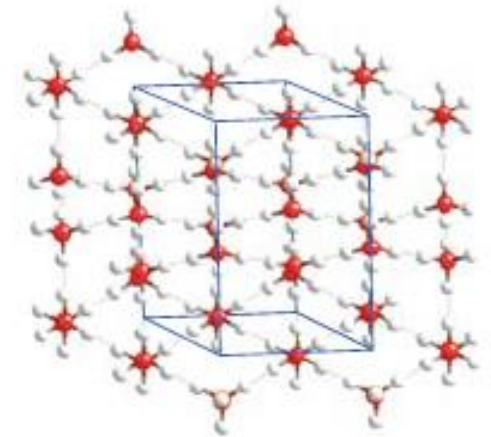
La struttura di **HF**



La struttura di **H<sub>2</sub>O**

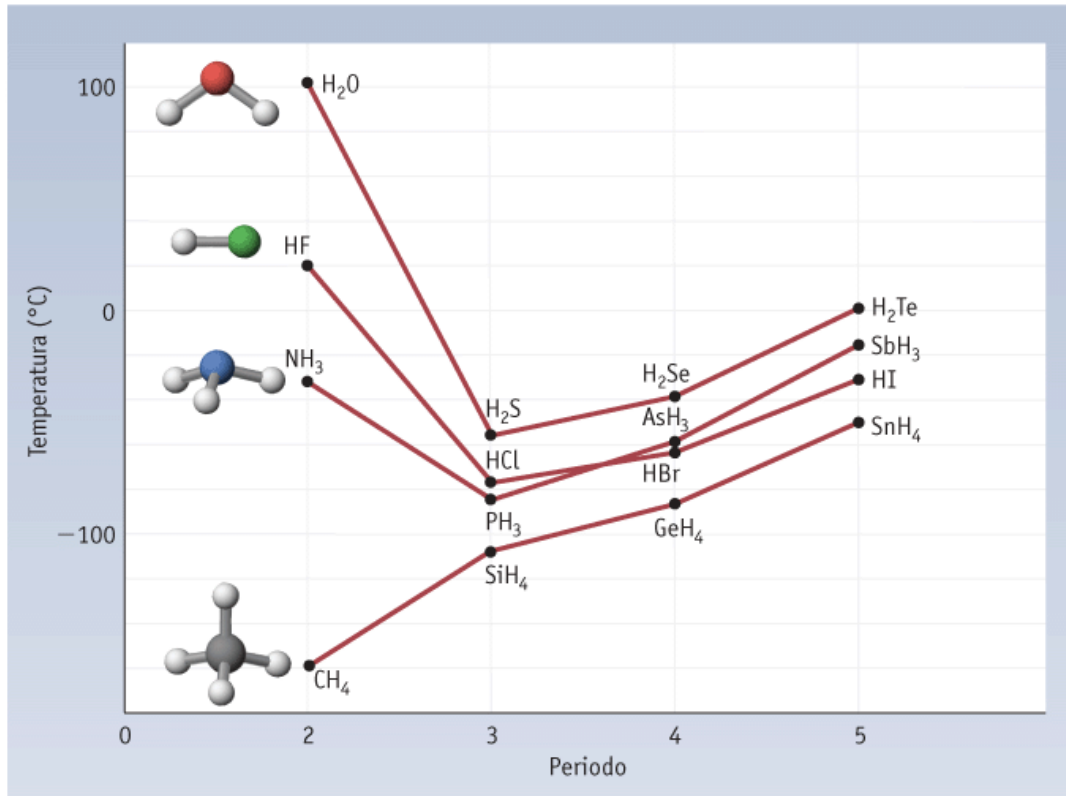


Il reticolo cristallino  
del **ghiaccio**



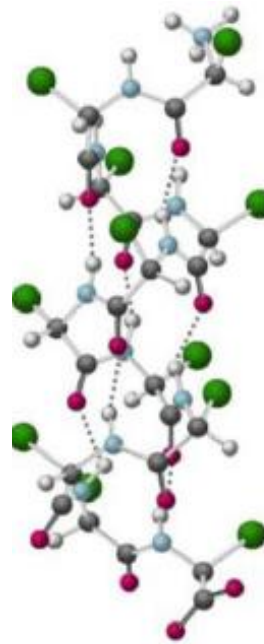
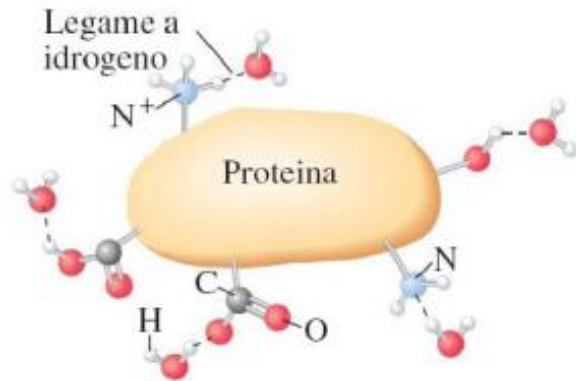
# LEGAMI A IDROGENO

## Punti di ebollizione di alcuni composti

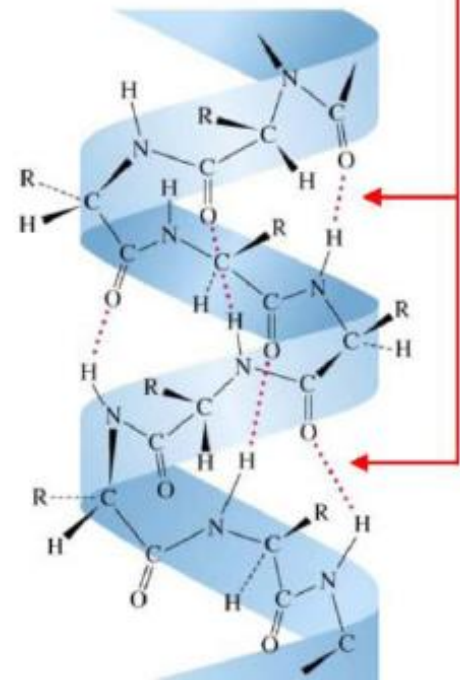


# LEGAMI A IDROGENO

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

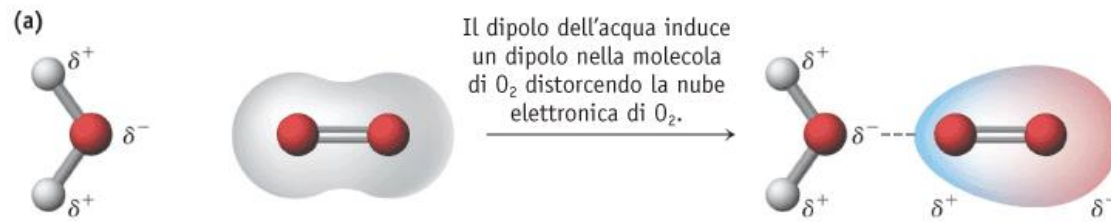


*Legami a idrogeno intramolecolari*





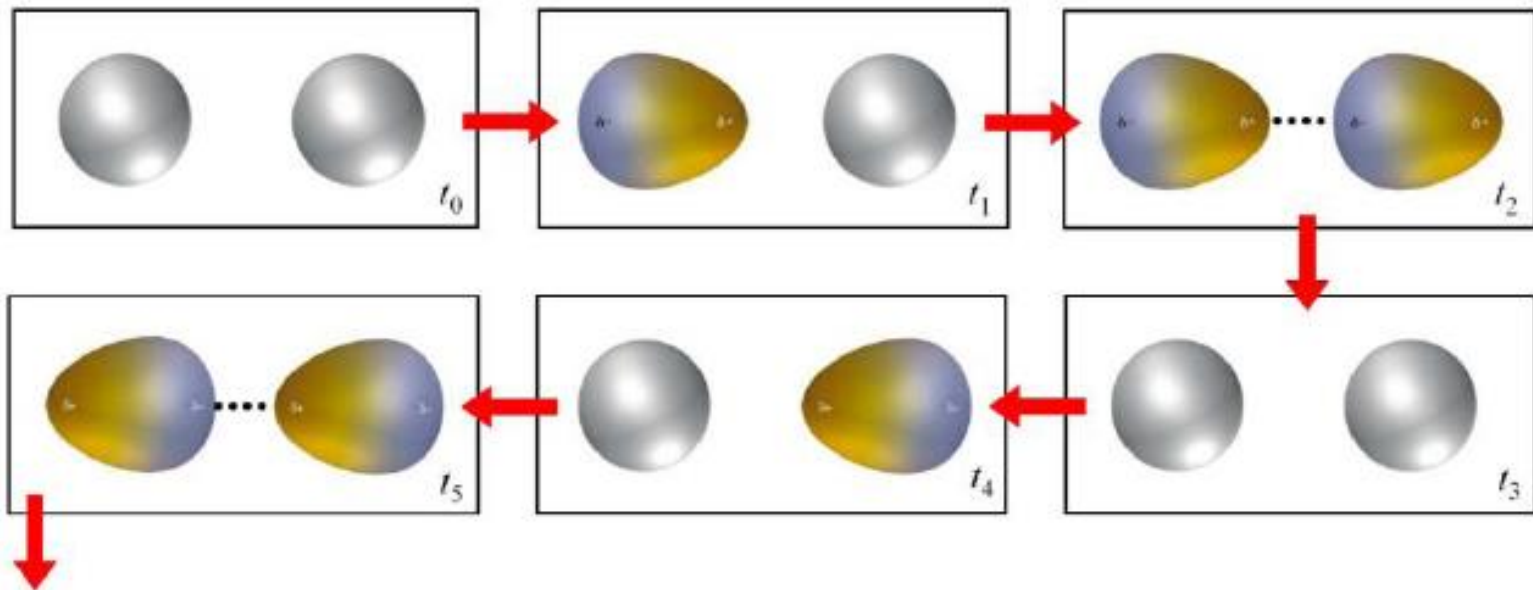
# INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO INDOTTO



# 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.

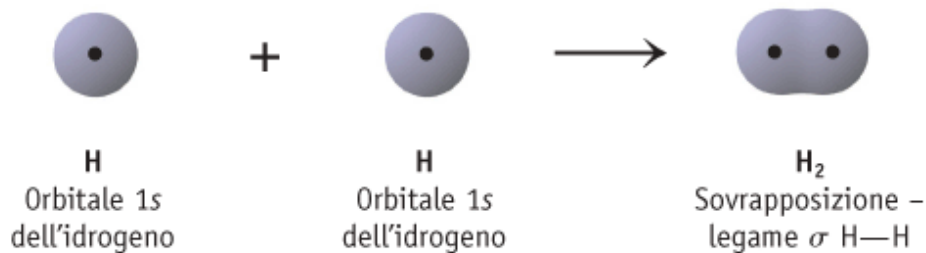


# FORZE DI DISPERSIONE DI LONDON: INTERAZIONI DIPOLO INDOTTO-DIPOLO INDOTTO

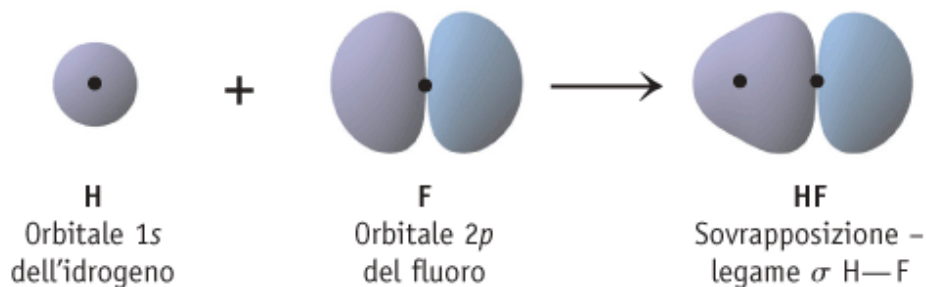
**TABELLA 12.4** Entalpie molarie di evaporazione e punti di ebollizione per alcune sostanze non polari\*

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

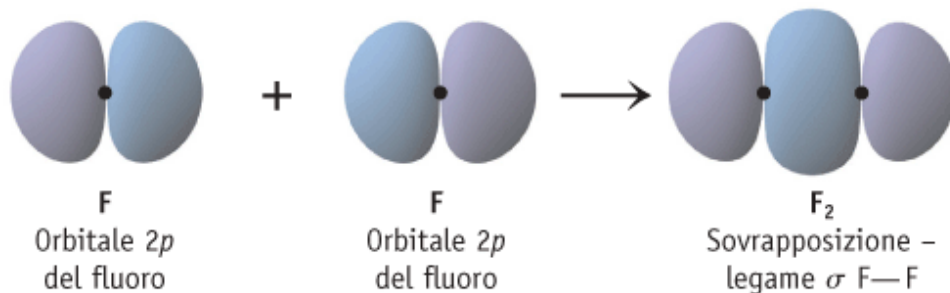
# LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA



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

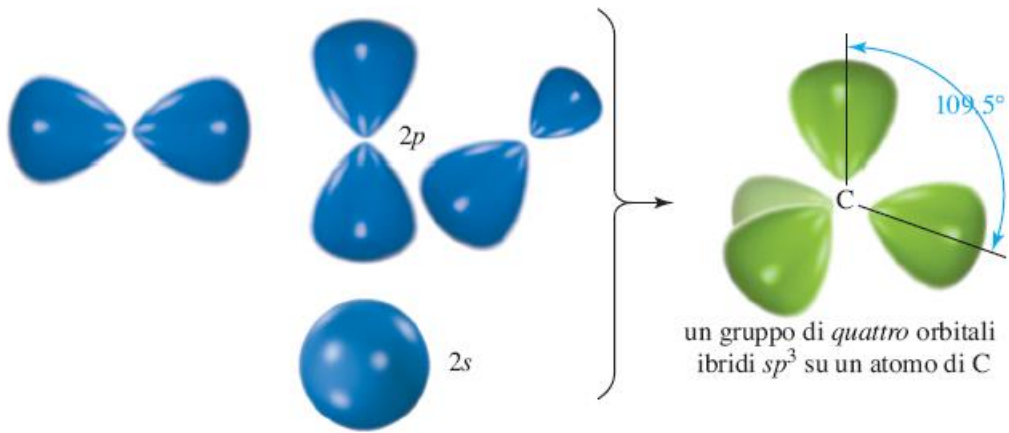
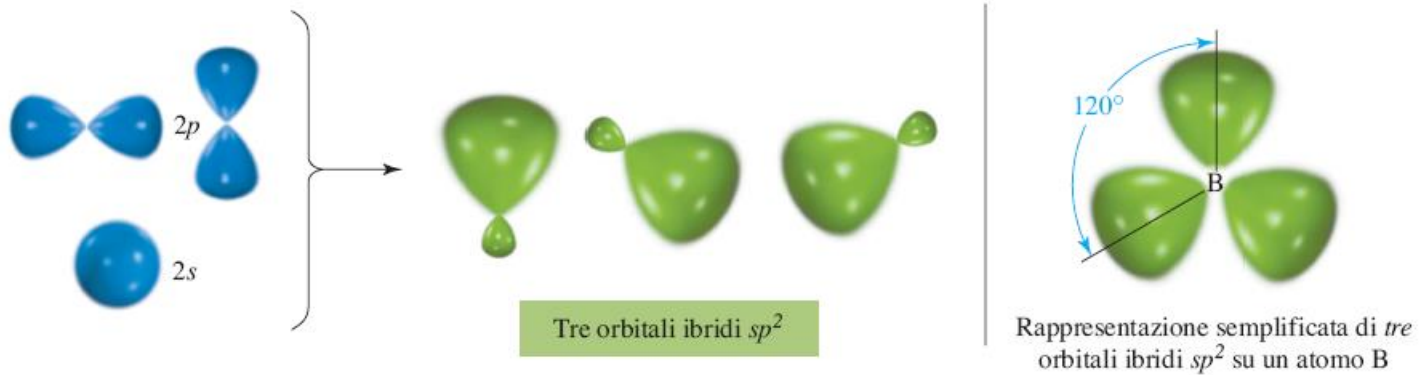
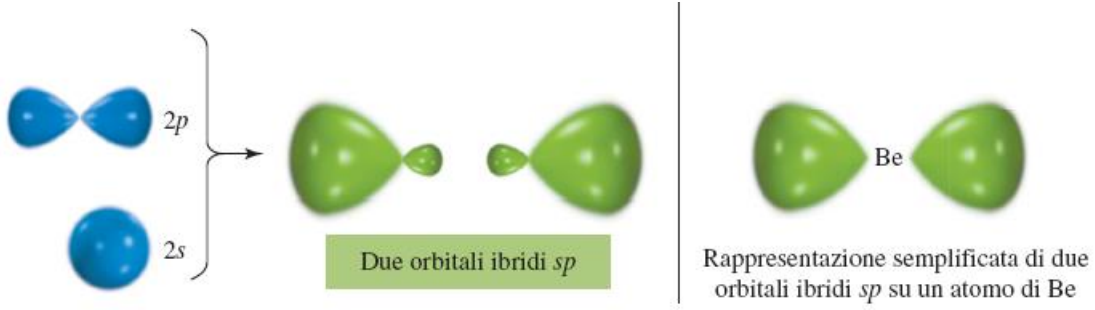


(b) Sovrapposizione degli orbitali 1s dell'idrogeno e 2p del fluoro per formare il legame sigma ( $\sigma$ ) in HF.



(c) Sovrapposizione degli orbitali 2p del fluoro per formare il legame sigma ( $\sigma$ ) in F<sub>2</sub>.

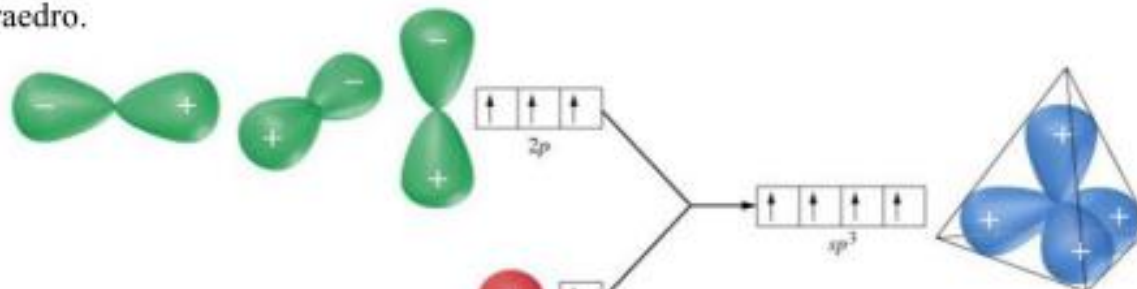
# GLI ORBITALI IBRIDI



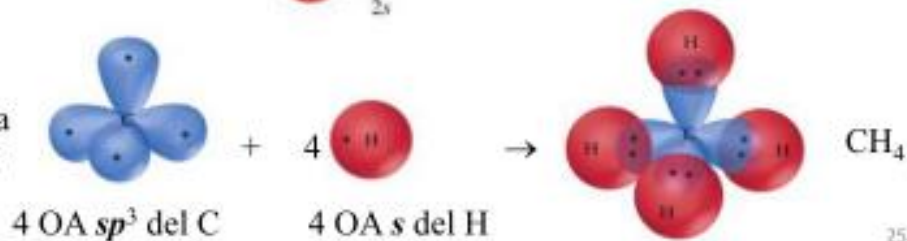
# GLI ORBITALI IBRIDI $sp^3$

## 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  $109.5^\circ$  sui vertici di un tetraedro.



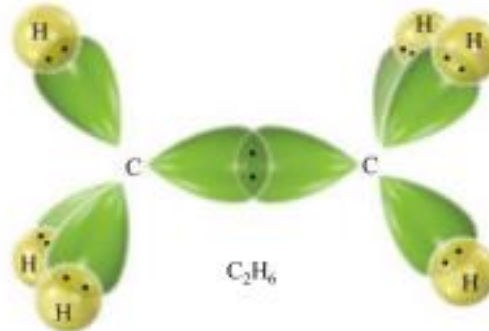
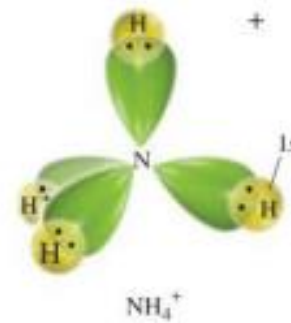
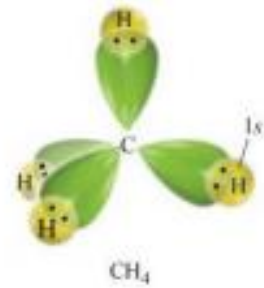
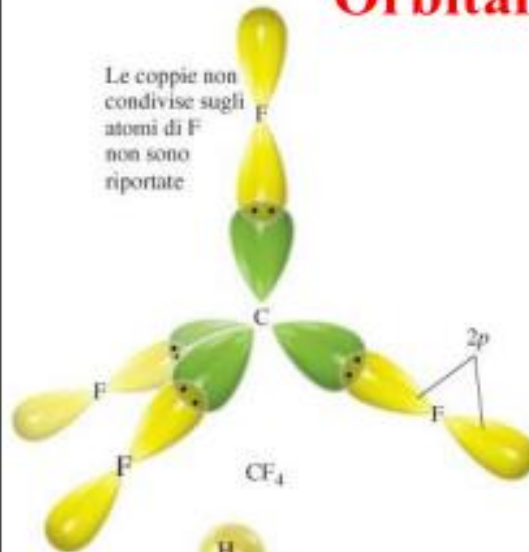
Il processo di ibridazione spiega l'esistenza di legami uguali nel metano



# GLI ORBITALI IBRIDI $sp^3$

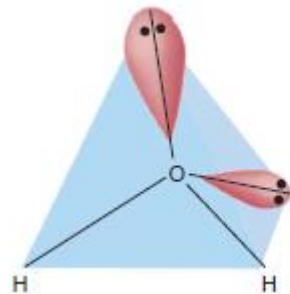
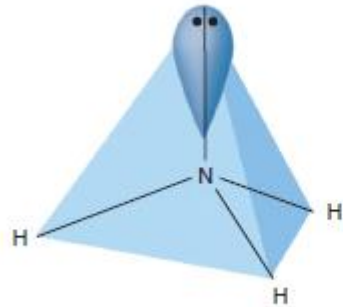
## Orbitali atomici ibridi $sp^3$

Le coppie non condivise sugli atomi di F non sono riportate



Si ha ibridazione  $sp^3$  sull'atomo centrale ogni qualvolta ci sono quattro regioni ad alta densità elettronica attorno a questo atomo  $\Rightarrow$  molecole e ioni con **geometria elettronica tetraedrica**.

# 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 <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
3	s, due p	sp <sup>2</sup>	Trigonale planare	BF <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub>
4	s, tre p	sp <sup>3</sup>	Tetraedrica	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
5	s, tre p, d	sp <sup>3</sup> d	Bipiramide trigonale	PCl <sub>5</sub> , SF <sub>4</sub> , ClF <sub>3</sub>
6	s, tre p, due d	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Ottaedrica	SF <sub>6</sub> , ClF <sub>5</sub> , XeF <sub>4</sub>