

FORMULE di LEWIS

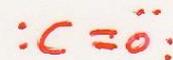
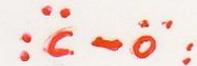
Molecole biatomiche

- ❑ Contare gli elettroni di valenza dei due atomi
- ❑ Nella struttura di Lewis devono comparire tanti puntini quanti sono gli elettroni al punto 1).
- ❑ Disporre gli elettroni a coppie in maniera tale che ogni atomo abbia otetto completo.

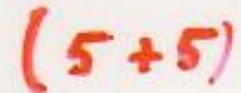
Esempi: CO ed N₂ (quali formule di Lewis sono corrette???)



10 e⁻ di valenza



10 e⁻ di valenza

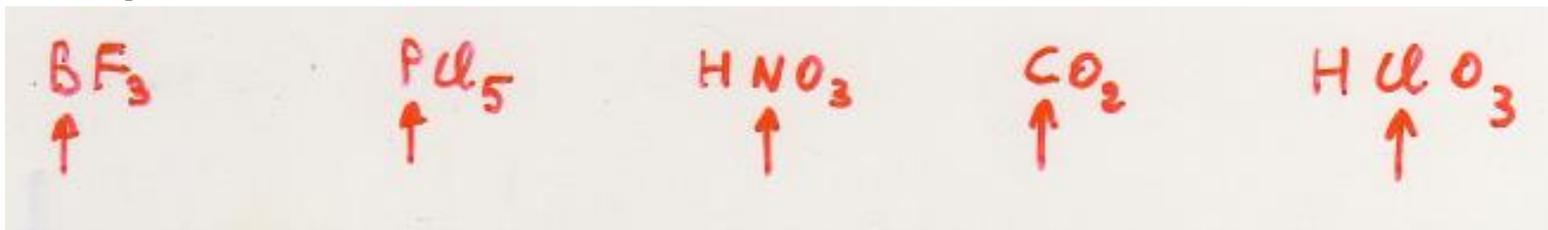


Sono molecole **ISOELETTRONICHE** cioè hanno lo stesso numero di elettroni di valenza. **Per tal motivo presentano proprietà chimiche simili.**

Molecole poliatomiche

STRATEGIA per SCRIVERE LE FORMULE

- identificare l'atomo centrale (spesso l'atomo meno elettronegativo, tranne H)
esempi



- calcolare il numero totale di elettroni di valenza (somma elettroni di valenza di ogni atomo). Si tolgono tanti elettroni quante sono le cariche se la specie è un catione; si aggiungono tanti elettroni quante sono le cariche se la specie è un anione.
- Gli atomi terminali circondano quello centrale (ricordare la possibilità -O-H e H direttamente legato all'atomo centrale).
- Disporre coppie elettroniche tra gli atomi, al fine di realizzare legami semplici.
- Disporre le restanti coppie o sugli atomi o tra gli atomi [legami multipli (doppi o tripli)] al fine di completare gli ottetti

Alogeni:

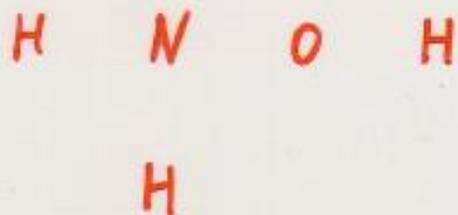
Normalmente hanno 3 coppie di elettroni ed 1 legame semplice.

ESEMPI

NH_2OH idrossilammina

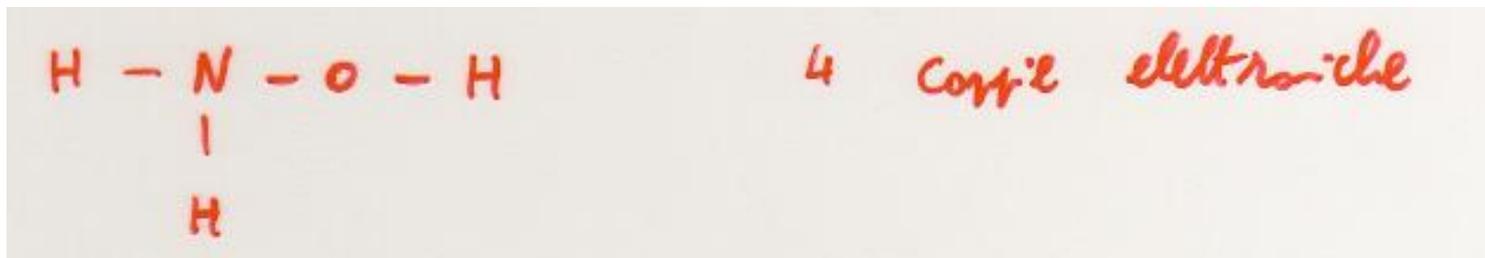
↑

- 1) Atomo centrale
- 2) Elettroni totali 14 (7 coppie)
- 3) Disporre gli atomi correttamente

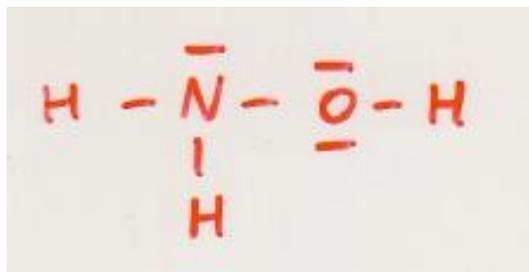


*Disposizione
atomi*

4) Disporre le coppie di elettroni per formare i legami semplici



5) Completare ottetto per tutti gli atomi con le restanti coppie di elettroni (3 in questo caso)



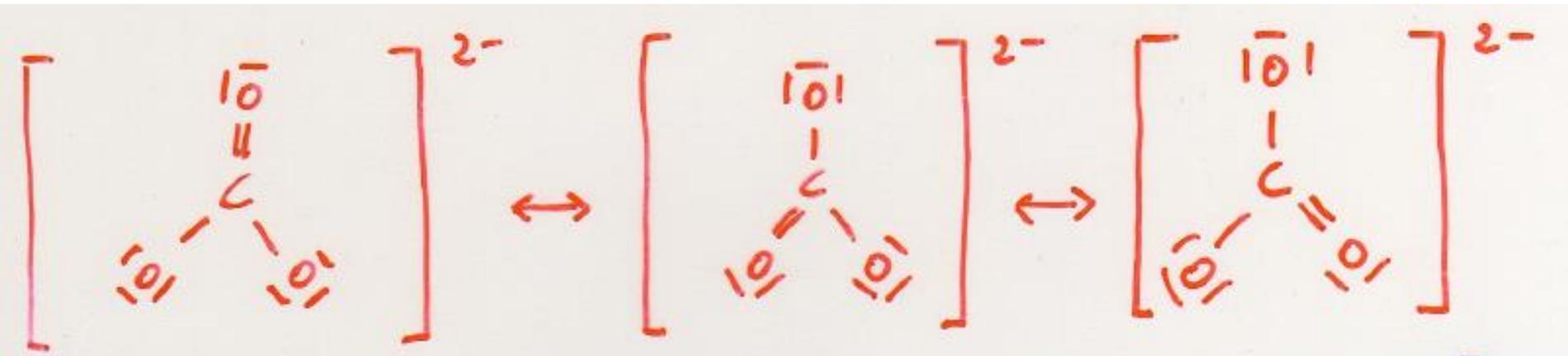
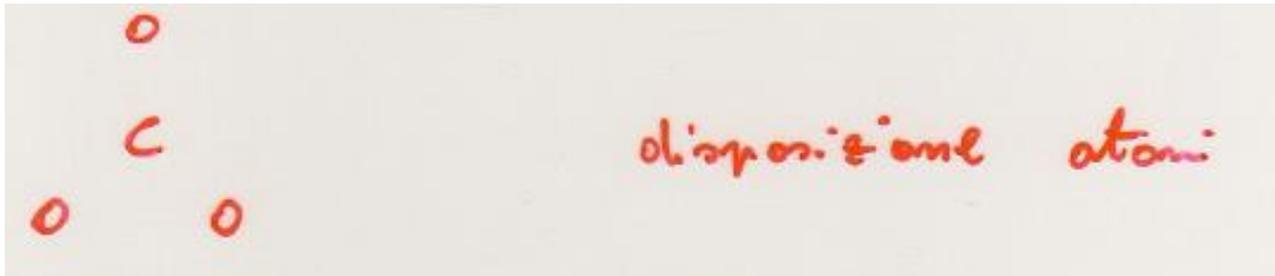
N ed O hanno ottetto completo, H ha doppietto completo. 7 sono le coppie di elettroni totali.

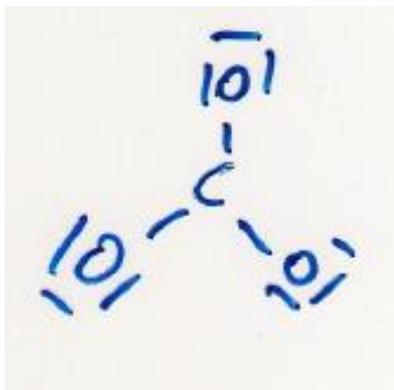
Fare esercizio con HNO_2 .



↑
Atomo centrale

24 elettroni di valenza (12 coppie di elettroni).





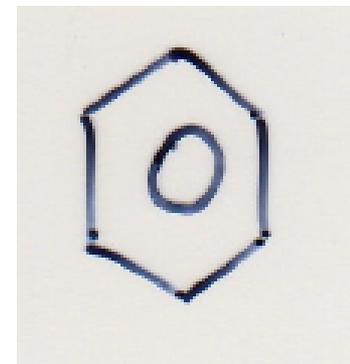
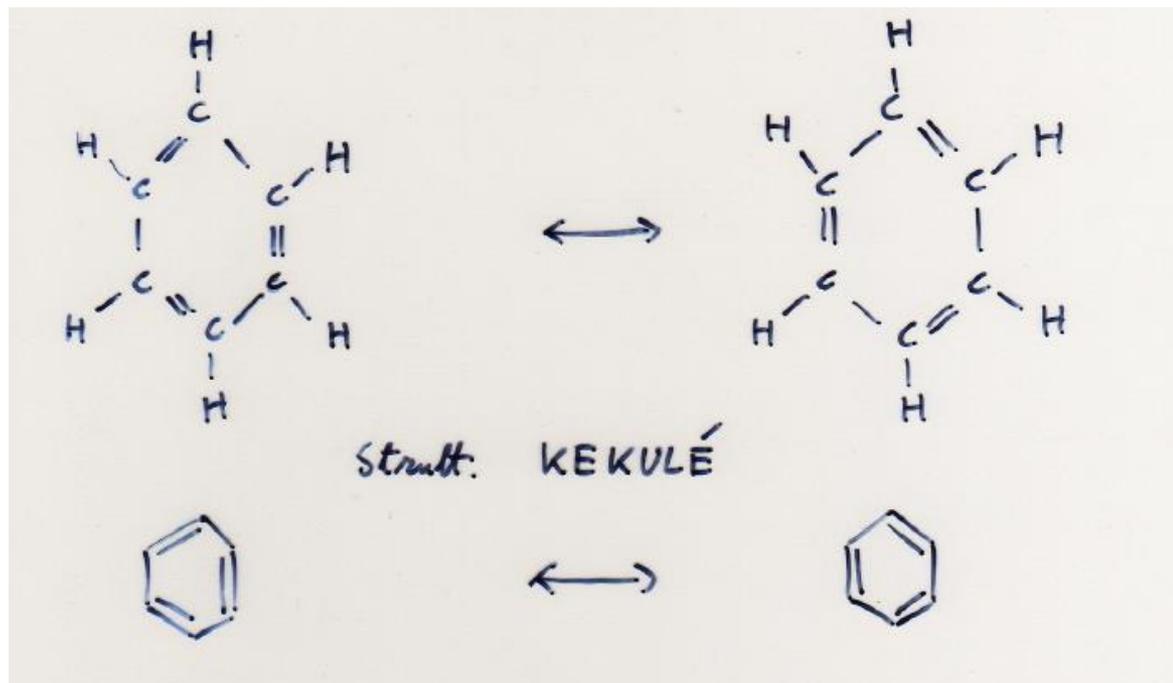
Perché non è possibile???

Tornando alle tre formule di Lewis, si presenta una incongruenza: In natura i tre legami C-O nello ione carbonato sono identici, mentre nelle formule di Lewis due sono uguali ed uno diverso.

La descrizione vera dello ione carbonato è una miscela delle tre formule di Lewis. Lo ione CO_3^{2-} ha proprietà intermedie rispetto alle tre formule.

La struttura vera di CO_3^{2-} è un **IBRIDO di RISONANZA** delle tre strutture limite di Lewis.

BENZENE (C₆H₆)



Maniera più realistica per descrivere la molecola di benzene

Strutture limiti di risonanza (di Kekulé) per il benzene. Nella realtà tutti i legami C-C sono equivalenti e tale idrocarburo è un ibrido di risonanza delle strutture limite. L'energia posseduta da tale molecola è inferiore a quella di ciascuna forma limite. La differenza di energia tra le formule limite e l'energia della molecola "vera" viene definita **energia di risonanza**.

OTTETTO ESPANSO

Se sono disponibili orbitali d a bassa energia alcune coppie elettroniche vengono sistemate su tali orbitali

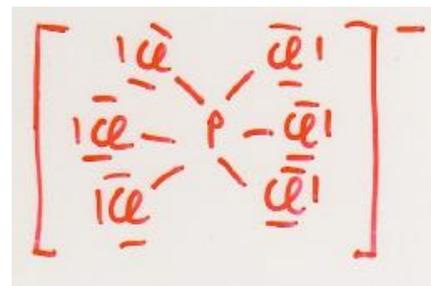
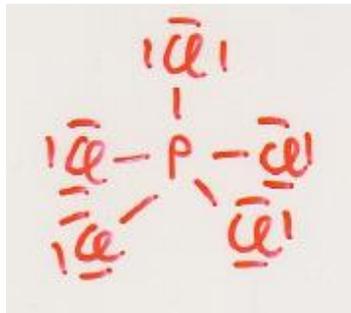
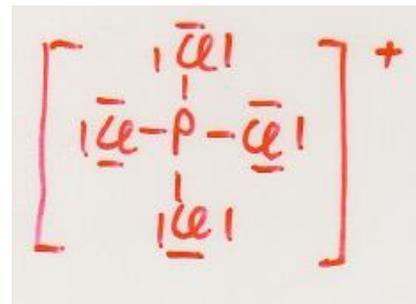
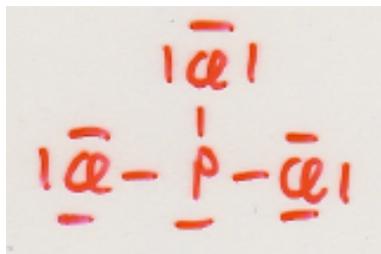
Per elementi del **periodo II** questa cosa non è mai possibile. Si raggiunge l'**ottetto**.

Per elementi dal **periodo III** in su si ha la possibilità di **espandere l'ottetto**. Attorno all'atomo di tale periodo ci può essere un numero totale di elettroni superiore ad 8 (normalmente 10 o 12)

Esempi:

PCl_3 , PCl_5 , PCl_4^+ , PCl_6^-

In quali specie il P ha ottetto espanso e in quali no??



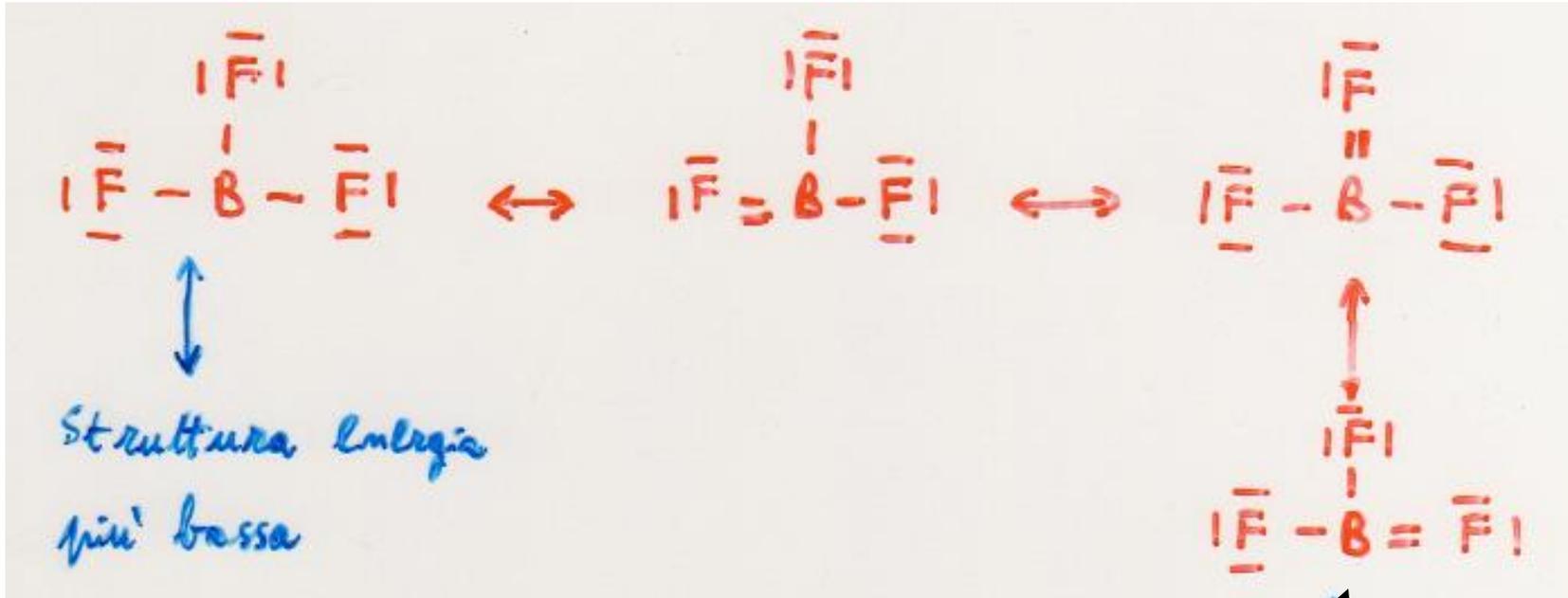
Esercizi:

- 1) Può esistere il composto NCl_5 ? Perché sì o perché no??
- 2) Scrivere tutte le formule limite per lo ione solfato.

A ESERCIZIO SVOLTO

Non tutte le formule limite dello ione solfato hanno la stessa energia. Alla struttura elettronica ed alla energia vera dello ione solfato contribuiscono di più le formule limiti ad energia più bassa.

Normalmente le formule limite con ottetti incompleti hanno alta energia tranne in pochi casi (**Boro** e Berillio)

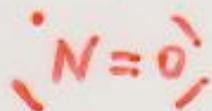


Formula limite ad alta energia perché il fluoro ha una grossa tendenza ad acquistare elettroni.

NUMERO DISPARI di ELETTRONI di VALENZA

Ossido di azoto (NO)

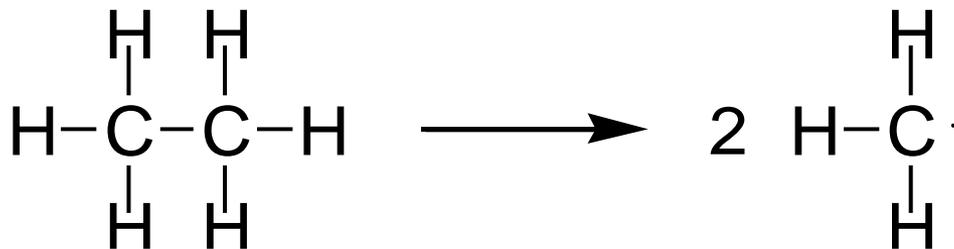
NO 11 elettroni di valenza



1 e⁻ spaiato

Specie con almeno un elettrone spaiato prendono il nome di RADICALI.

Sono di norma molto reattivi.

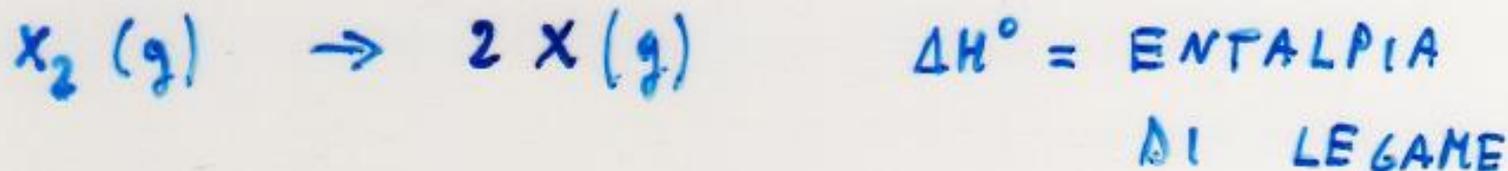


$\cdot\text{CH}_3$ Radicali metile

PARAMETRI di LEGAME

Forza di legame

Si misura dal valore dell'entalpia associata a questa reazione:



L'entalpia di legame viene indicata anche con la lettera **B** ed è positiva.

Si determinano sperimentalmente. Nelle molecole biatomiche il valore è univoco, mentre nelle molecole poliatomiche il valore è influenzato dalla presenza degli altri legami.

Es.

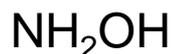


Tabella 8.2 Entalpia di legame di molecole biatomiche

<i>Molecola</i>	<i>B, kJ/mol</i>
H ₂	436
N ₂	944
O ₂	496
F ₂	158
Cl ₂	242
Br ₂	193
I ₂	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299
CO	1074

Sofferma sulle molecole di H₂, F₂, O₂ ed N₂

Fattori da cui dipende la forza di un legame covalente (qualità della sovrapposizione orbitalica)

- 1) Forma orbitali
- 2) Repulsione doppietti solitari
- 3) Dimensioni orbitali degli atomi interagenti
- 4) Repulsione nube elettronica del guscio

Entalpie medie di alcuni legami

Tabella 8.3 Valori medi di alcune entalpie di legame, in kilojoule per mole

C—H	412	N—H	388
C—C	348	N—N	163
C=C	612	N=N	409
C—C	518 nel benzene		
C=C			
C≡C	837	O—H	463
C—O	360	O—O	157
C=O	743	F—H	565
C—N	305	Cl—H	431
		Br—H	366
		I—H	299

Nel benzene il valore di **B** è superiore alla energia media tra legame semplice e legame doppio. Entra in gioco l'energia di risonanza.

LUNGHEZZA di LEGAME

Distanza media di due nuclei tenuti insieme da legame covalente (o anche somma dei raggi covalenti degli stessi atomi).

Correlazione distanza di legame e forza di legame

Legame	Entalpia di legame (KJ)	Lunghezza di legame (pm)
C-C	348	154
C=C	612	134
C≡C	837	120

Nel benzene la distanza carbonio-carbonio è 139 pm

Tabella 8.4 Valori medi delle lunghezze di alcuni legami

Legame	Lunghezza del legame, pm
C-H	109
C-C	154
C=C	134
C≡C	120
C-C } ↓ } nel benzene	139
C=C }	
C-O	143
C=O	122
O-H	96
N-H	101

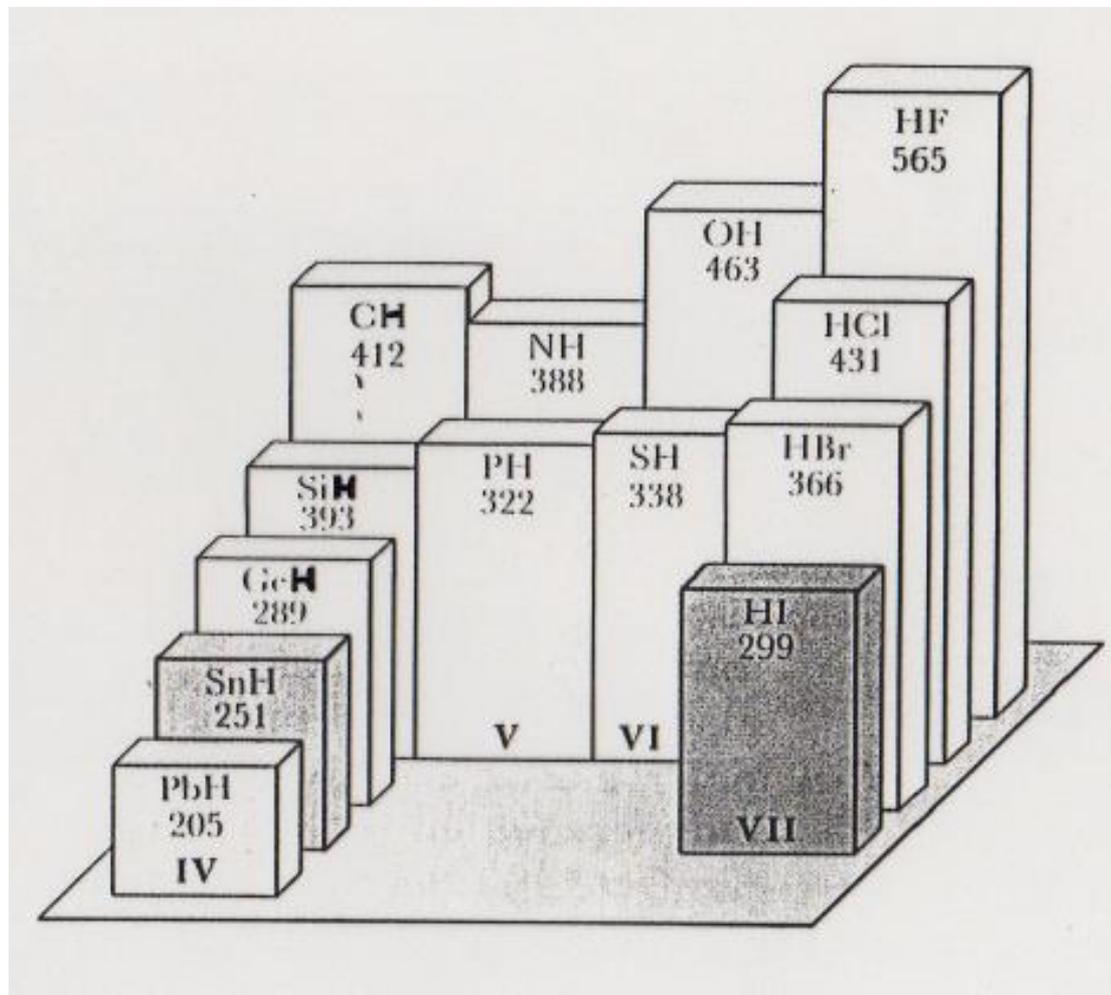
LUNGHEZZE di LEGAME e RAGGI COVALENTI

Tabella 8.5 Raggi covalenti in picometri

	H					
Be		C	N	O	F	
90		77	75	74	72	
		67	60	60		
		60	55			
	Al	Si	P	S	Cl	
	118	111	120	102	98	
	Ga	Ge	As	Se	Br	
	126	122	119	117	114	
	In	Sn	Sb	Te	I	
	144	141	138	135	134	

Ⓜ Ove compaiono più valori, questi si riferiscono a legami semplici, doppi e tripli.

STABILITA' del LEGAME H-EI nel BLOCCO p



Sono riportate le energie di legami H-elemento. Il legame diventa via via più debole scendendo il gruppo. PbH_4 è più reattivo di SnH_4 e così via... L'idruro più stabile nel gruppo XIV è ..????

DISTRIBUZIONE della CARICA

CARICA FORMALE (C.F.) = Carica che formalmente si attribuisce ad un atomo coinvolto in un legame covalente nelle formule di Lewis.

La si stabilisce in base a questa regola:

C.F. = elettroni di valenza atomo isolato – elettroni in coppie solitarie – $\frac{1}{2}$ elettroni condivisi.

La **carica formale** rende conto bene della distribuzione della carica su ciascun atomo nella molecola in esame.

Formule di Lewis tanto più probabili quanto minori sono le **cariche formali** sugli atomi (questo vale strettamente per basse differenze di elettronegatività)

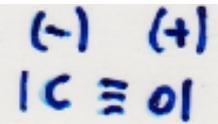
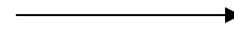
In una **molecola neutra** la somma delle cariche formali deve essere uguale a zero, in uno **ione** deve dare la carica dello ione.

Esempi:



$$CF(C) = 4 - 2 - \frac{6}{2} = -1$$

$$CF(O) = 6 - 2 - \frac{6}{2} = +1$$

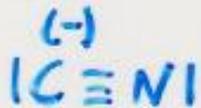


ATTENZIONE: Sono solo cariche formali!!

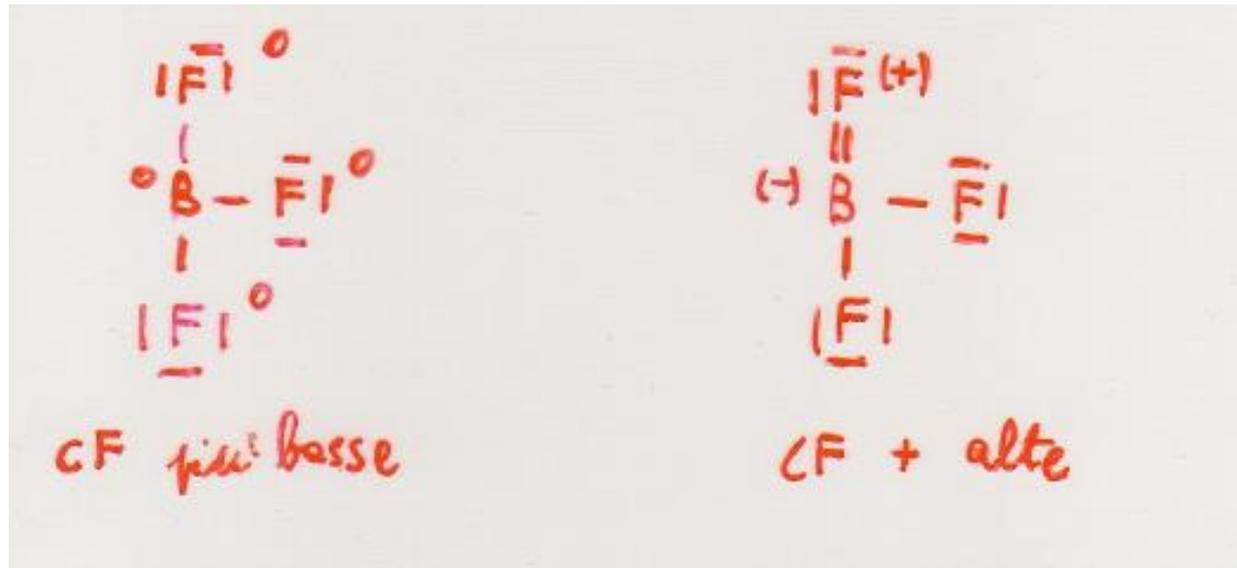


$$CF(C) = 4 - 2 - \frac{6}{2} = -1$$

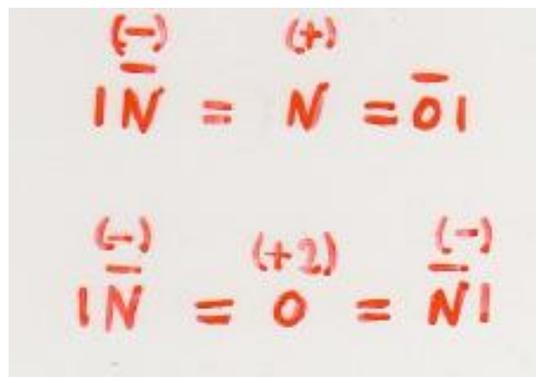
$$CF(N) = 5 - 2 - \frac{6}{2} = 0$$



VALUTAZIONE della PROBABILITA' di una STRUTTURA



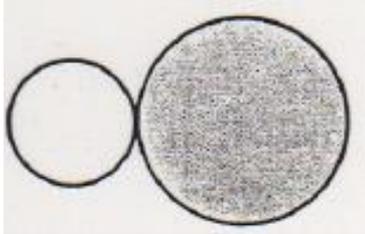
N₂O: Come è la connettività tra gli atomi?? Ce la suggerisce il concetto di carica formale.



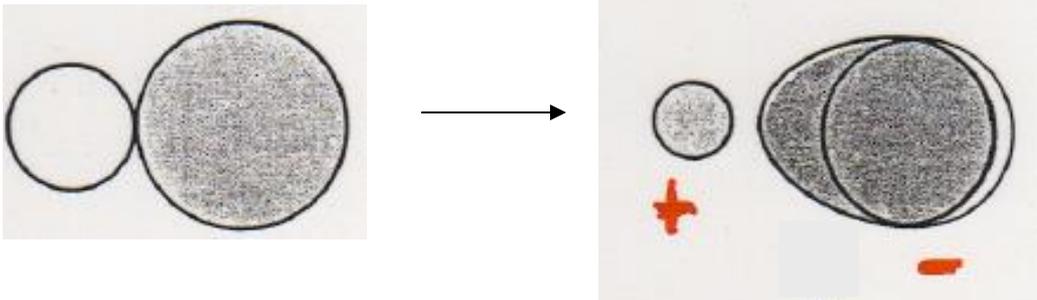
Quale delle due strutture è più probabile?
Come ti aspetti la vera connettività tra gli atomi in tale molecola?

POLARIZZAZIONE

Supponiamo di far interagire un piccolo catione con alta carica con un grosso anione, come nella figura seguente.



Il catione piccolo e molto carico riesce a deformare la nuvola elettronica dell'anione voluminoso, causando il cosiddetto fenomeno della **POLARIZZAZIONE**



I cationi piccoli ad alta carica sono normalmente Be^{2+} , Al^{3+} . Esempio di anione molto grande: I^-

I primi si chiamano **cationi polarizzanti** l'ultimo è un classico esempio di **anione polarizzabile**.

I composti costituiti da questi tipi di ioni hanno uno spiccato carattere covalente e non più ionico

Per esempio, i composti di Berillio (II) come BeCl_2 hanno un forte carattere covalente e non sono da considerarsi ionici.

Il potere polarizzante dei cationi diminuisce scendendo un gruppo ed aumenta all'aumentare della carica.

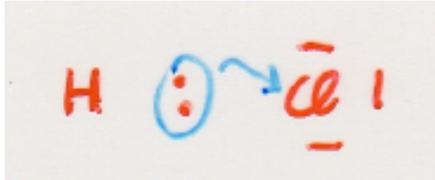
EFFETTI della POLARIZZAZIONE

Passando da AgF a AgCl e poi a AgI il carattere ionico aumenta o diminuisce?
Ed il carattere covalente?

Cosa vi aspettate in merito alle loro solubilità in acqua??

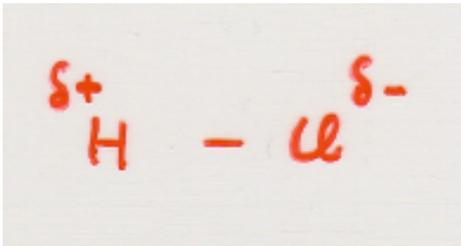
LEGAME COVALENTE POLARE

Caso dell'HCl



Vista la maggiore elettronegatività di Cl rispetto H gli elettroni di legame sono “spostati” verso l’atomo di Cloro. Il legame interessato si definisce **covalente polare**.

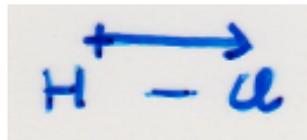
Simbolicamente:



Il segno δ indica una frazione di carica.

Questa asimmetria nella distribuzione di carica genera un **dipolo elettrico**

Si simboleggia con:



La freccia ha origine dal baricentro di carica + ed è diretta verso il baricentro di carica -

MOMENTO di DIPOLO ELETTRICO

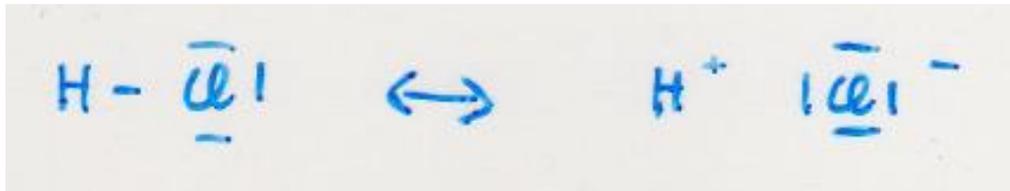
E' una grandezza vettoriale. E' uguale al prodotto del vettore distanza tra le cariche positiva e negativa per il valore della carica.

Si misura in Debye e si simboleggia con la lettera μ



Per l'HCl il momento dipolare vale 1.1 D

C.F. nel caso di molecole in cui si hanno atomi con discrete differenze di elettronegatività



La struttura ionica ha un peso maggiore. Al crescere di $\Delta\chi$ è sempre più importante. Al crescere di $\Delta\chi$ aumenta il valore di μ .

Approssimativamente:

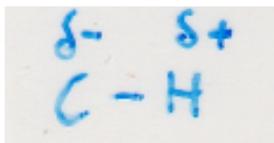
Dato il legame tra A e B, il momento dipolare per questo legame vale:

$$\mu = \chi(\text{A}) - \chi(\text{B})$$

Per HCl $\mu = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{H}) = 3.0 - 2.1 = 0.9 \text{ D}$ (il valore vero è di 1.1 D)

$$\mu(\text{C-H}) = 0.4 \text{ D}$$

È un valore molto basso il legame non è covalente polare ed il valore di δ nella simbologia:



È molto piccolo

Es.

Quanto vale il momento di dipolo per la molecola di Cl_2 ??

Fallimenti descrizione di Lewis..

Ce ne sono alcuni ma il più importante è per la descrizione di O_2



Ma O_2 è una sostanza paramagnetica e quindi deve avere 2 elettroni spaiati!!!

Le formule di Lewis non sono in grado di spiegare questo fenomeno!

Esercizi:

Quale struttura limite di risonanza dà il contributo maggiore nel descrivere la situazione elettronica vera per il composto CsF ($\Delta\chi = 3.2$)?

Che differenza vi aspettate tra le proprietà fisiche di CsF e LiF ? Perché?
Quale struttura di risonanza meglio descrive il composto LiF?