

CHIMICA GENERALE

Corso A

Anno Accademico 2024-2025

Docente: Prof. Francesco Pineider

Email: francesco.pineider@unipi.it

Indirizzo: Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

Via Moruzzi 13

La Geometria Molecolare e l'Ibridazione degli Orbitali Atomici

Capitolo 7



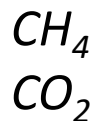
La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

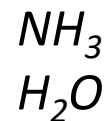
VSEPR: Teoria della repulsione delle coppie di elettroni nel livello di valenza
(**V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion)

Prevede la geometria della molecole basandosi sulle repulsioni elettrostatiche tra coppie di elettroni (di legame o solitarie)

Molecole in cui l'atomo centrale è **PRIVO** di coppie solitarie



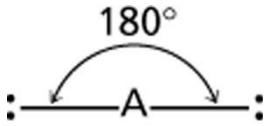
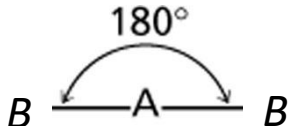
Molecole in cui l'atomo centrale **POSSIEDE** una o più coppie solitarie



La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **PRIVO** di coppie solitarie

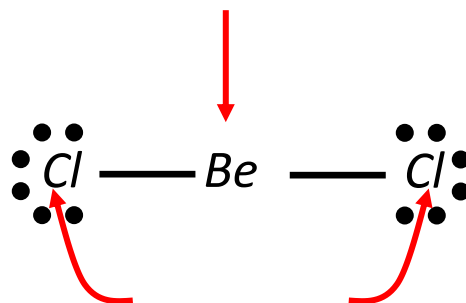
| Classe | # di atomi legati all'atomo centrale | # di coppie solitarie sull'atomo centrale | Disposizione delle coppie di elettroni | Geometria molecolare |
|--------|--------------------------------------|---|--|--|
| AB_2 | 2 | 0 | lineare  | lineare  |

Atomo diverso dal centrale

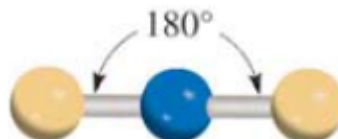
Atomo centrale

0 coppie solitarie sull'atomo centrale

Cloruro di Berillio gassoso



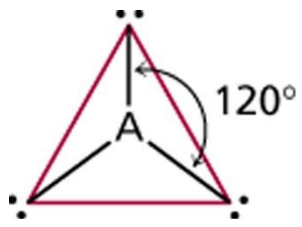
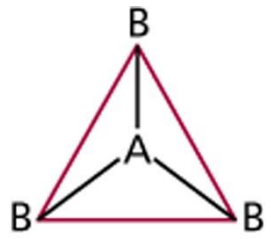
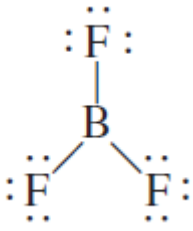
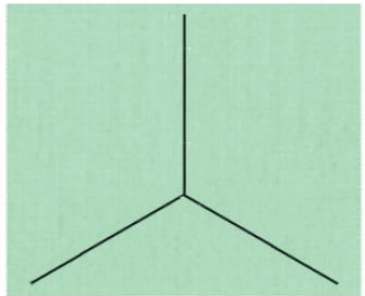
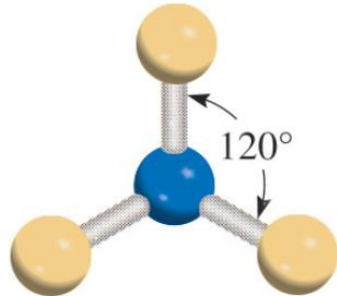
2 atomi legati all'atomo centrale



La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

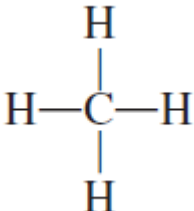
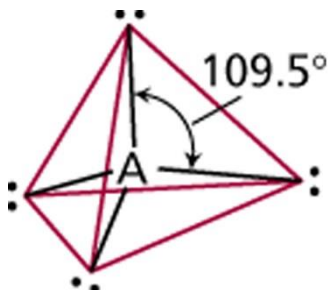

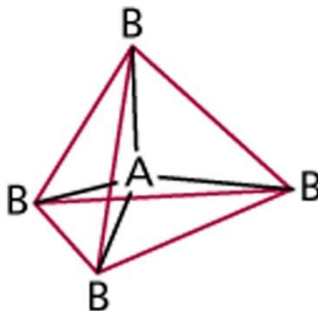
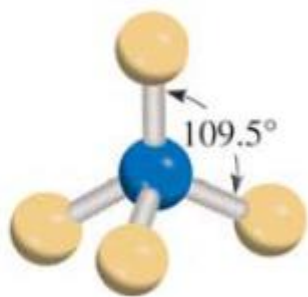
Molecole in cui l'atomo centrale è **PRIVO** di coppie solitarie

| Classe | # di atomi legati all'atomo centrale | # di coppie solitarie sull'atomo centrale | Disposizione delle coppie di elettroni | Geometria molecolare |
|---|--------------------------------------|---|---|--|
| AB_3 | 3 | 0 | trigonale planare | trigonale planare |
| Trifluoruro di Boro | | |  |  |
|  | | |  Planare |  |

La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **PRIVO** di coppie solitarie

| Classe | # di atomi legati all'atomo centrale | # di coppie solitarie sull'atomo centrale | Disposizione delle coppie di elettroni | Geometria molecolare |
|--------|--|---|--|---|
| AB_4 | 4 | 0 | tetraedrica | tetraedrica |
| Metano |  | |   Tetrahedral |   |

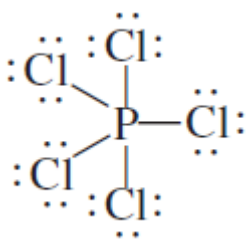
La Geometria Molecolare

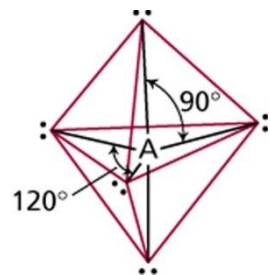
Teoria VSEPR

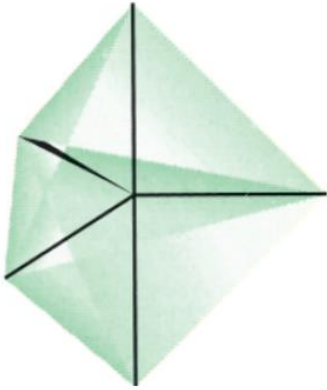
Molecole in cui l'atomo centrale è **PRIVO** di coppie solitarie

| Classe | # di atomi legati all'atomo centrale | # di coppie solitarie sull'atomo centrale | Disposizione delle coppie di elettroni | Geometria molecolare |
|--------|--------------------------------------|---|--|------------------------|
| AB_5 | 5 | 0 | bipiramidale trigonale | bipiramidale trigonale |

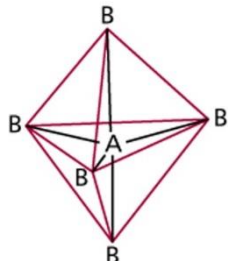
Pentacloruro di fosforo

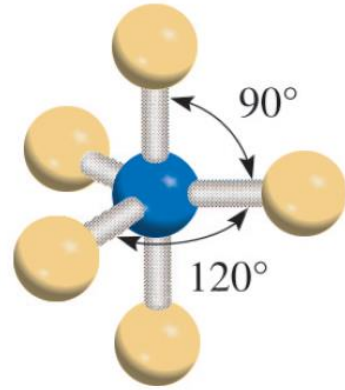






Bipiramide trigonale



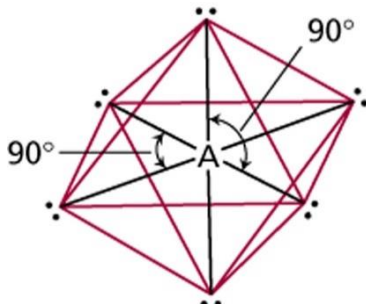


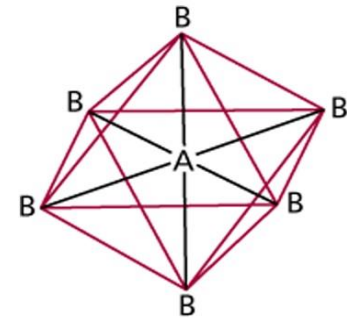
La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

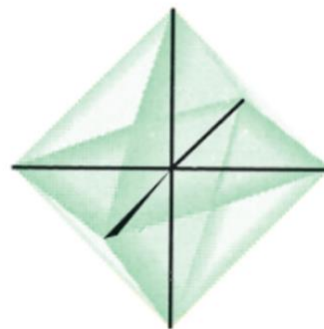
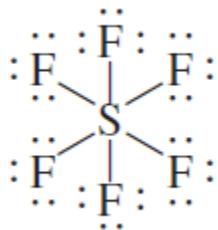
Molecole in cui l'atomo centrale è **PRIVO** di coppie solitarie

| Classe | # di atomi legati all'atomo centrale | # di coppie solitarie sull'atomo centrale | Disposizione delle coppie di elettroni | Geometria molecolare |
|--------|--------------------------------------|---|--|----------------------|
| AB_6 | 6 | 0 | ottaedrica | ottaedrica |





Esafluoruro di zolfo



Ottaedro

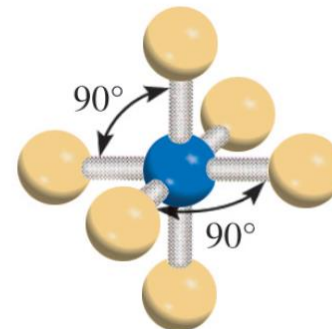
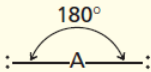
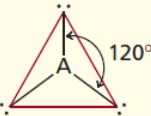
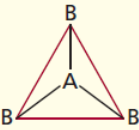
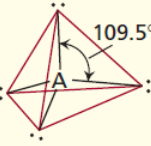
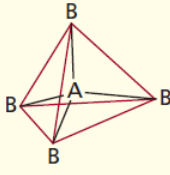
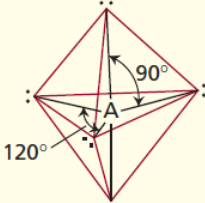
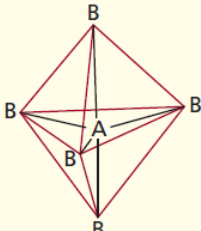
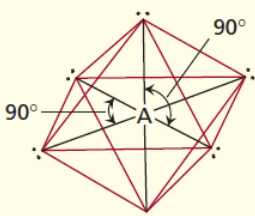
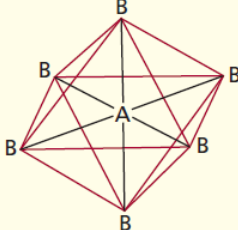


TABLE 10.1

Arrangement of Electron Pairs About a Central Atom (A) in a Molecule and Geometry of Some Simple Molecules and Ions in Which the Central Atom Has No Lone Pairs

| Number of Electron Pairs | Arrangement of Electron Pairs* | Molecular Geometry* | Examples |
|--------------------------|--|---|--|
| 2 |  <p>Linear</p> | <p>B—A—B</p> <p>Linear</p> | BeCl ₂ , HgCl ₂ |
| 3 |  <p>Trigonal planar</p> |  <p>Trigonal planar</p> | BF ₃ |
| 4 |  <p>Tetrahedral</p> |  <p>Tetrahedral</p> | CH ₄ , NH ₄ ⁺ |
| 5 |  <p>Trigonal bipyramidal</p> |  <p>Trigonal bipyramidal</p> | PCl ₅ |
| 6 |  <p>Octahedral</p> |  <p>Octahedral</p> | SF ₆ |

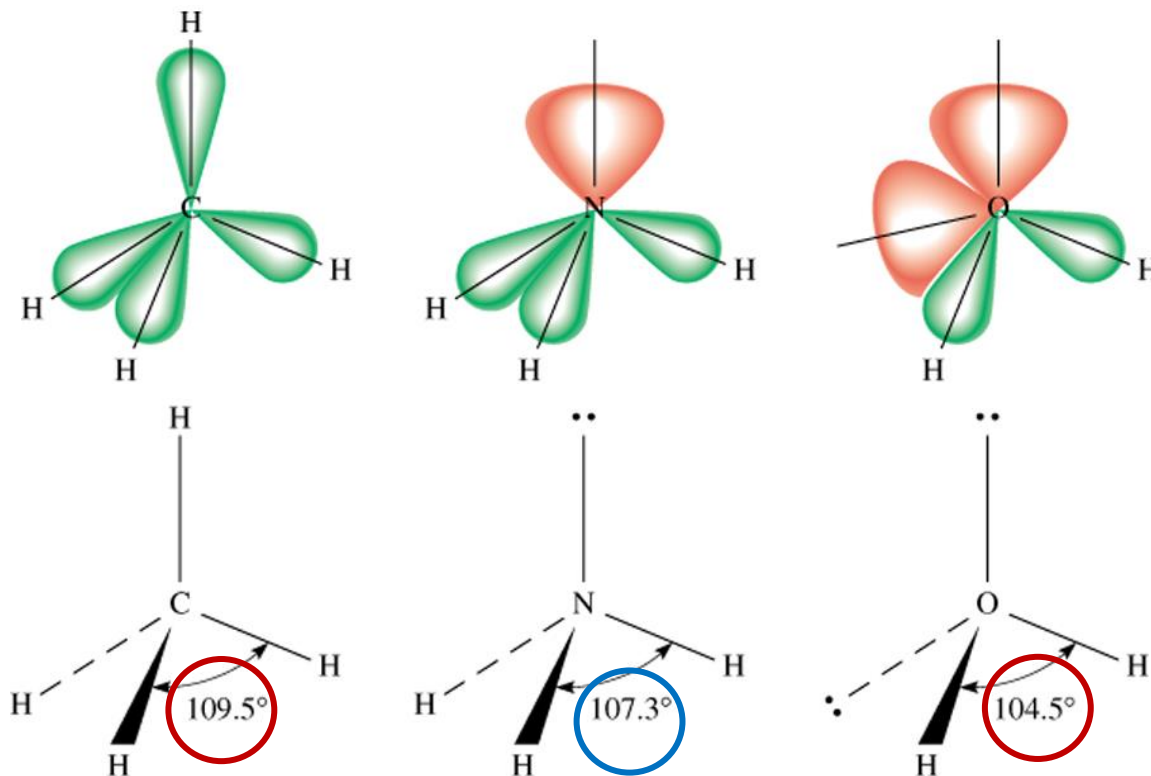
La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

In queste molecole esistono **tre tipi** di forze repulsive di **intensità crescente**:

1. **Coppia di legame - coppia di legame**
2. **Coppia solitaria - coppia di legame**
3. **Coppia solitaria - coppia solitaria**



La Geometria Molecolare

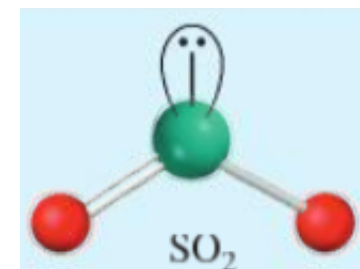
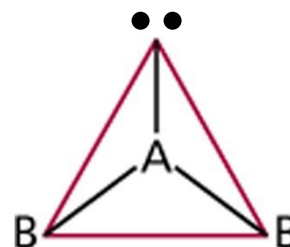
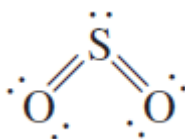
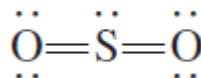
Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <u>Classe</u> | <u># di atomi legati all'atomo centrale</u> | <u># di coppie solitarie sull'atomo centrale</u> | <u>Disposizione delle coppie di elettroni</u> | <u>Geometria molecolare</u> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_3 | 3 | 0 | planare trigonale | planare trigonale |
| AB_2E | 2 | 1 | planare trigonale | angolare |

Coppia elettronica solitaria

Diossido di zolfo



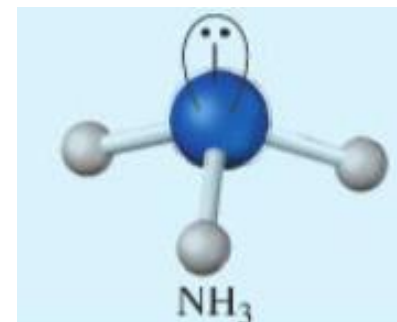
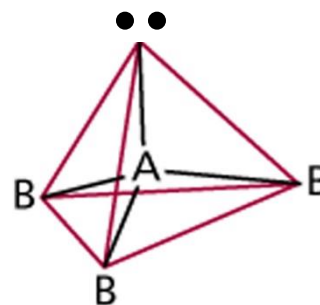
IMPORTANTE: per la **geometria molecolare** si considerano **solo gli atomi**, non le coppie solitarie

La Geometria Molecolare

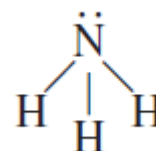
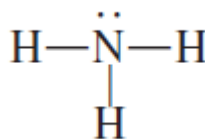
Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <u>Classe</u> | <u># di atomi legati all'atomo centrale</u> | <u># di coppie solitarie sull'atomo centrale</u> | <u>Disposizione delle coppie di elettroni</u> | <u>Geometria molecolare</u> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_4 | 4 | 0 | tetraedrica | tetraedrica |
| AB_3E | 3 | 1 | tetraedrica | piramidale trigonale |



Ammoniaca



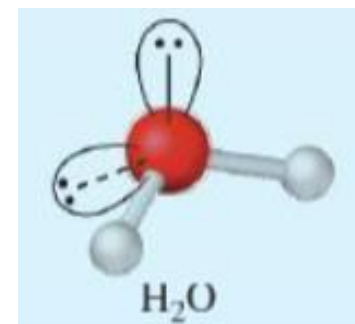
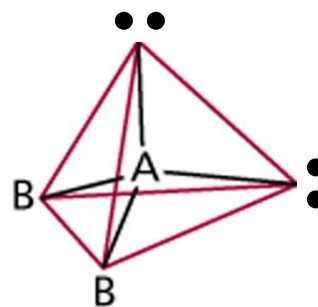
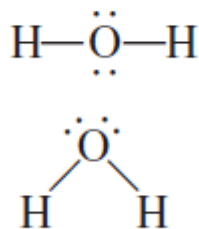
La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <u>Classe</u> | <u># di atomi legati all'atomo centrale</u> | <u># di coppie solitarie sull'atomo centrale</u> | <u>Disposizione delle coppie di elettroni</u> | <u>Geometria molecolare</u> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_4 | 4 | 0 | tetraedrica | tetraedrica |
| AB_3E | 3 | 1 | tetraedrica | piramidale trigonale |
| AB_2E_2 | 2 | 2 | tetraedrica | angolare |

Acqua



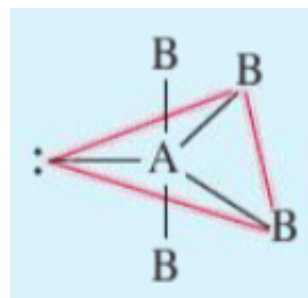
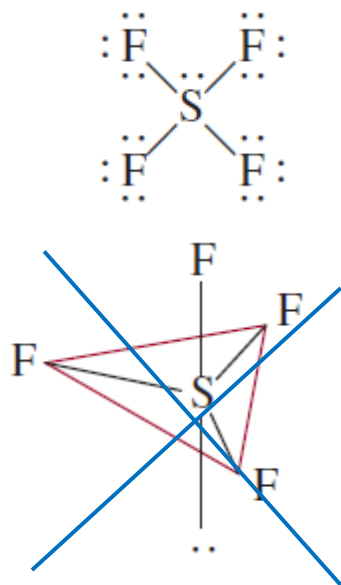
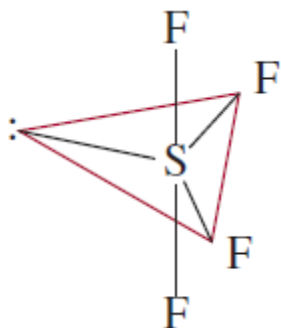
La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <u>Classe</u> | <u># di atomi legati all'atomo centrale</u> | <u># di coppie solitarie sull'atomo centrale</u> | <u>Disposizione delle coppie di elettroni</u> | <u>Geometria molecolare</u> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_5 | 5 | 0 | bipiramidale trigonale | Bipiramidale trigonale |
| AB_4E | 4 | 1 | bipiramidale trigonale | tetraedro distorto |

Tetrafluoruro di zolfo

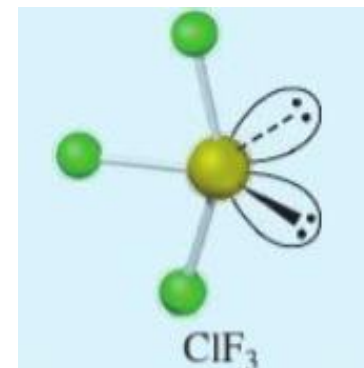
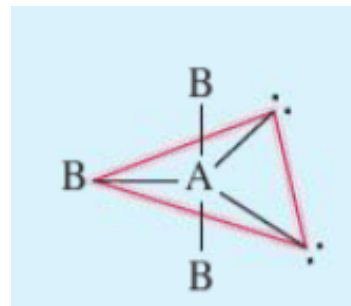


La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <i>Classe</i> | <i># di atomi legati all'atomo centrale</i> | <i># di coppie solitarie sull'atomo centrale</i> | <i>Disposizione delle coppie di elettroni</i> | <i>Geometria molecolare</i> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_5 | 5 | 0 | bipiramidale trigonale | |
| AB_4E | 4 | 1 | bipiramidale trigonale | tetraedro distorto |
| AB_3E_2 | 3 | 2 | bipiramidale trigonale | Forma a T |

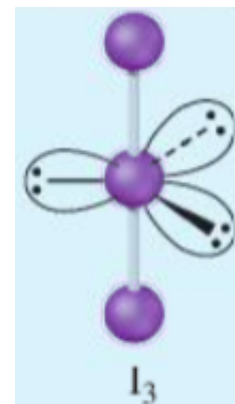
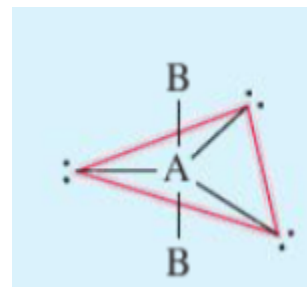


La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <i>Classe</i> | <i># di atomi legati all'atomo centrale</i> | <i># di coppie solitarie sull'atomo centrale</i> | <i>Disposizione delle coppie di elettroni</i> | <i>Geometria molecolare</i> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_5 | 5 | 0 | bipiramidale trigonale | bipiramidale trigonale |
| AB_4E | 4 | 1 | bipiramidale trigonale | tetraedro distorto |
| AB_3E_2 | 3 | 2 | bipiramidale trigonale | forma a T |
| AB_2E_3 | 2 | 3 | bipiramidale trigonale | lineare |

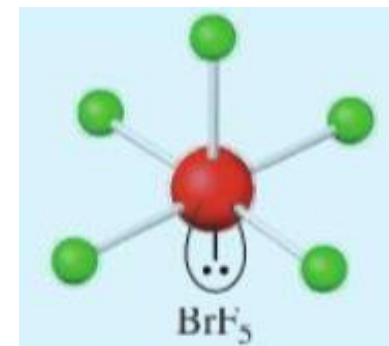
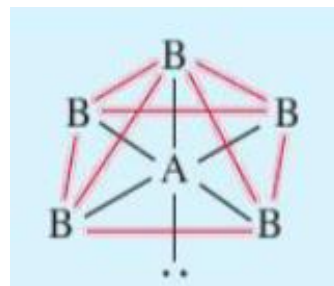


La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <i>Classe</i> | <i># di atomi legati all'atomo centrale</i> | <i># di coppie solitarie sull'atomo centrale</i> | <i>Disposizione delle coppie di elettroni</i> | <i>Geometria molecolare</i> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_6 | 6 | 0 | ottaedrica | ottaedrica |
| AB_5E | 5 | 1 | ottaedrica | piramidale quadrata |



La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

Molecole in cui l'atomo centrale è **POSSIEDE** una o più coppie solitarie

| <i>Classe</i> | <i># di atomi legati all'atomo centrale</i> | <i># di coppie solitarie sull'atomo centrale</i> | <i>Disposizione delle coppie di elettroni</i> | <i>Geometria molecolare</i> |
|---------------|---|--|---|-----------------------------|
| AB_6 | 6 | 0 | ottaedrica | ottaedrica |
| AB_5E | 5 | 1 | ottaedrica | piramidale quadrata |
| AB_4E_2 | 4 | 2 | ottaedrica | planare quadrata |

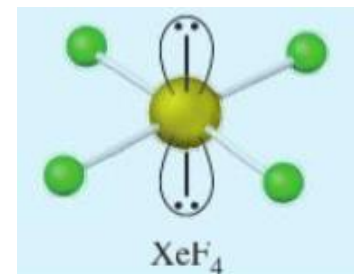
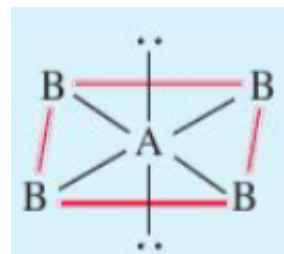
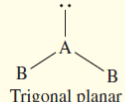
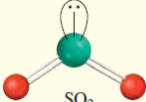
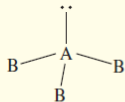

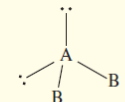

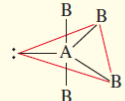
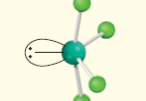
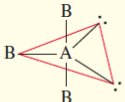
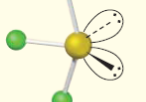
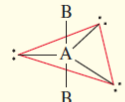
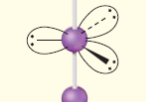
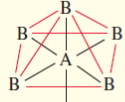

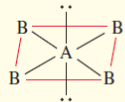
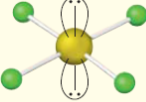


TABLE 10.2

Geometry of Simple Molecules and Ions in Which the Central Atom Has One or More Lone Pairs

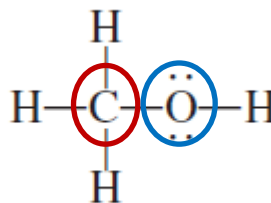
| Class of Molecule | Total Number of Electron Pairs | Number of Bonding Pairs | Number of Lone Pairs | Arrangement of Electron Pairs* | Geometry of Molecule or Ion | Examples |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------|---|-----------------------------------|--|
| AB_2E | 3 | 2 | 1 |  Trigonal planar | Bent |  SO_2 |
| AB_3E | 4 | 3 | 1 |  Tetrahedral | Trigonal pyramidal |  NH_3 |
| AB_2E_2 | 4 | 2 | 2 |  Tetrahedral | Bent |  H_2O |
| AB_4E | 5 | 4 | 1 |  Trigonal bipyramidal | Distorted tetrahedron (or seesaw) |  SF_4 |
| AB_3E_2 | 5 | 3 | 2 |  Trigonal bipyramidal | T-shaped |  ClF_3 |
| AB_2E_3 | 5 | 2 | 3 |  Trigonal bipyramidal | Linear |  I_3 |
| AB_5E | 6 | 5 | 1 |  Octahedral | Square pyramidal |  BrF_5 |
| AB_4E_2 | 6 | 4 | 2 |  Octahedral | Square planar |  XeF_4 |

La Geometria Molecolare

Teoria VSEPR

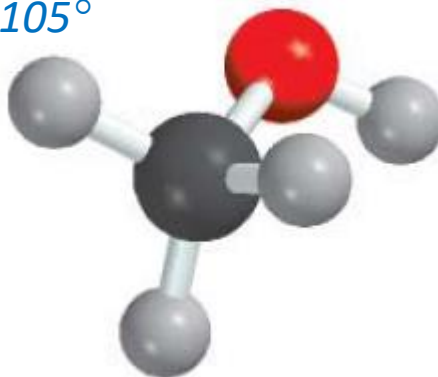
Molecole con PIÙ DI UN ATOMO CENTRALE

Metanolo



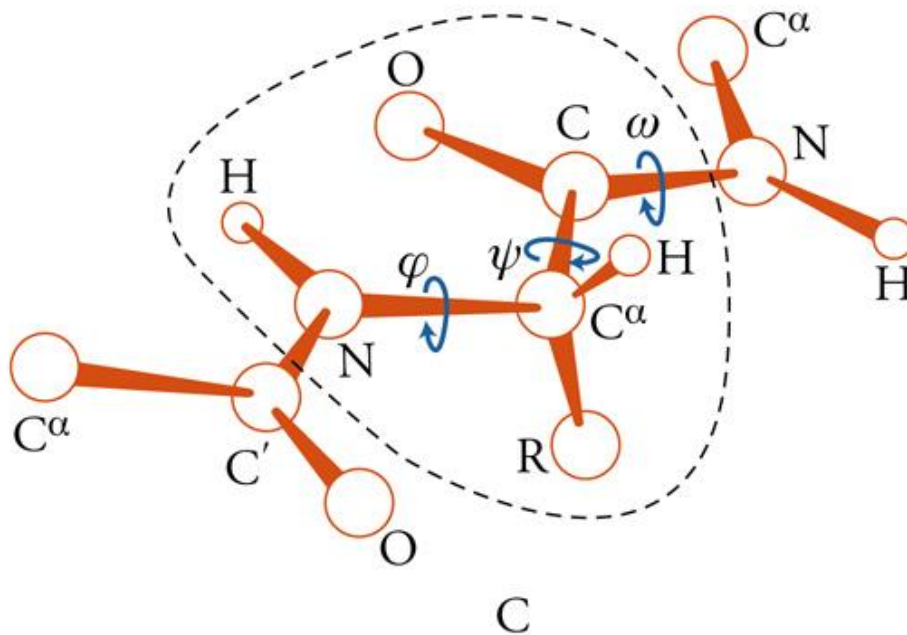
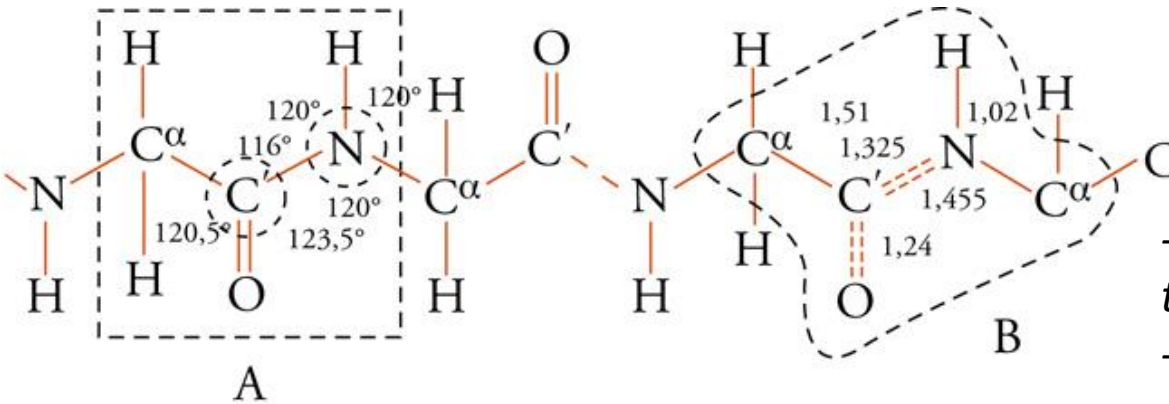
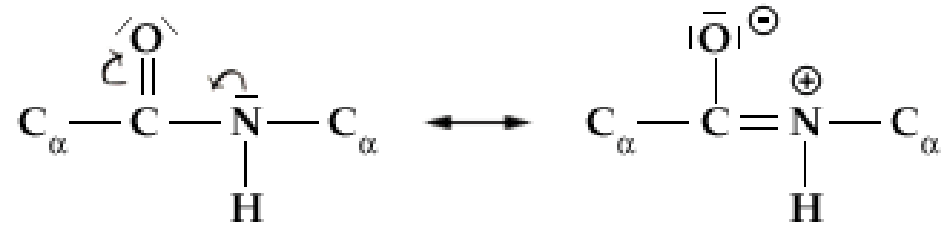
Due atomi centrali, C e O:

- **Atomo C:** le tre coppie di legame C-H e la coppia di legame C-O sono disposte a **tetraedro** attorno all'atomo di C con angoli di circa **109°**
- **Atomo O:** sull'ossigeno ci sono due coppie solitarie e due legami (geometria simile all'acqua) con **angolo** HOC di **105°**

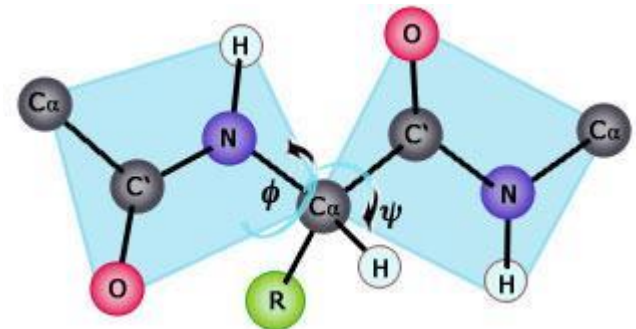


La Geometria Molecolare

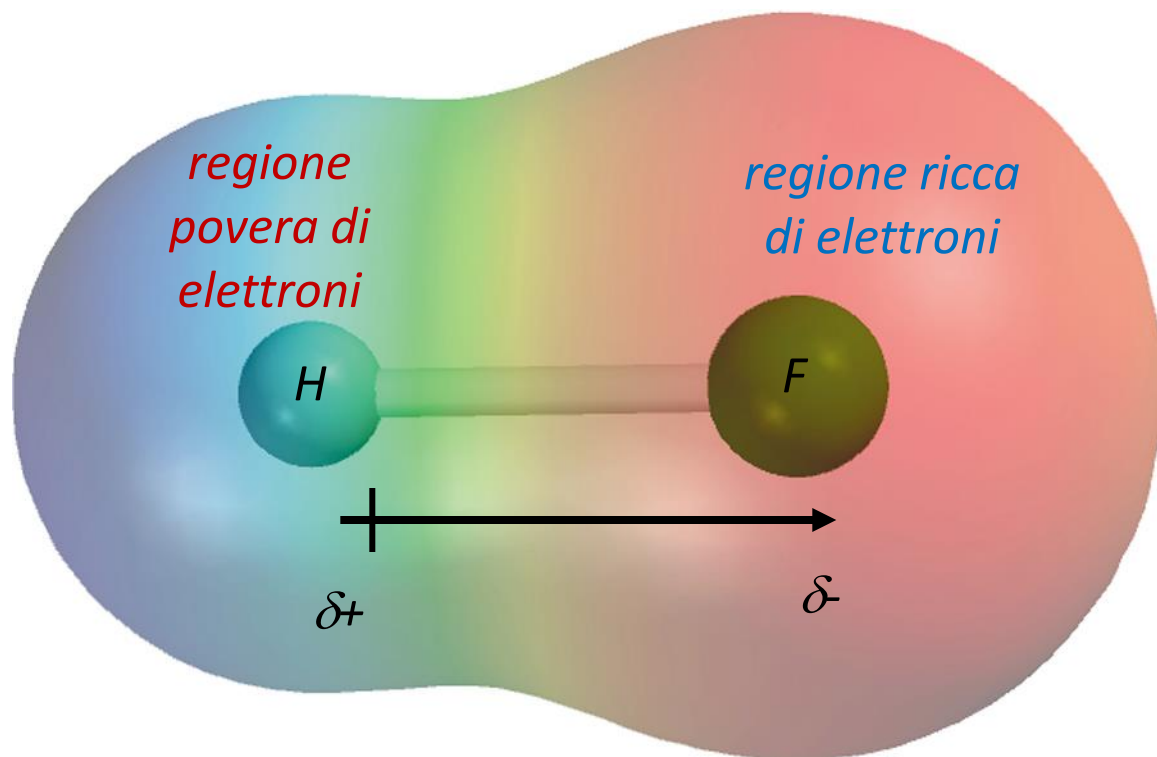
Il legame peptidico



- Gli atomi del gruppo C-O-N giacciono tutti su un **medesimo piano**
- Questi piani **possono ruotare** rispetto al carbonio-alfa
- Tali rotazioni permettono al filamento proteico di **avvolgersi su se stesso** secondo schemi diversi, raggiungendo una struttura finale stabile



Il Momento di Dipolo



$$\mu = Q \times r$$

Q : carica (Coulomb, C)

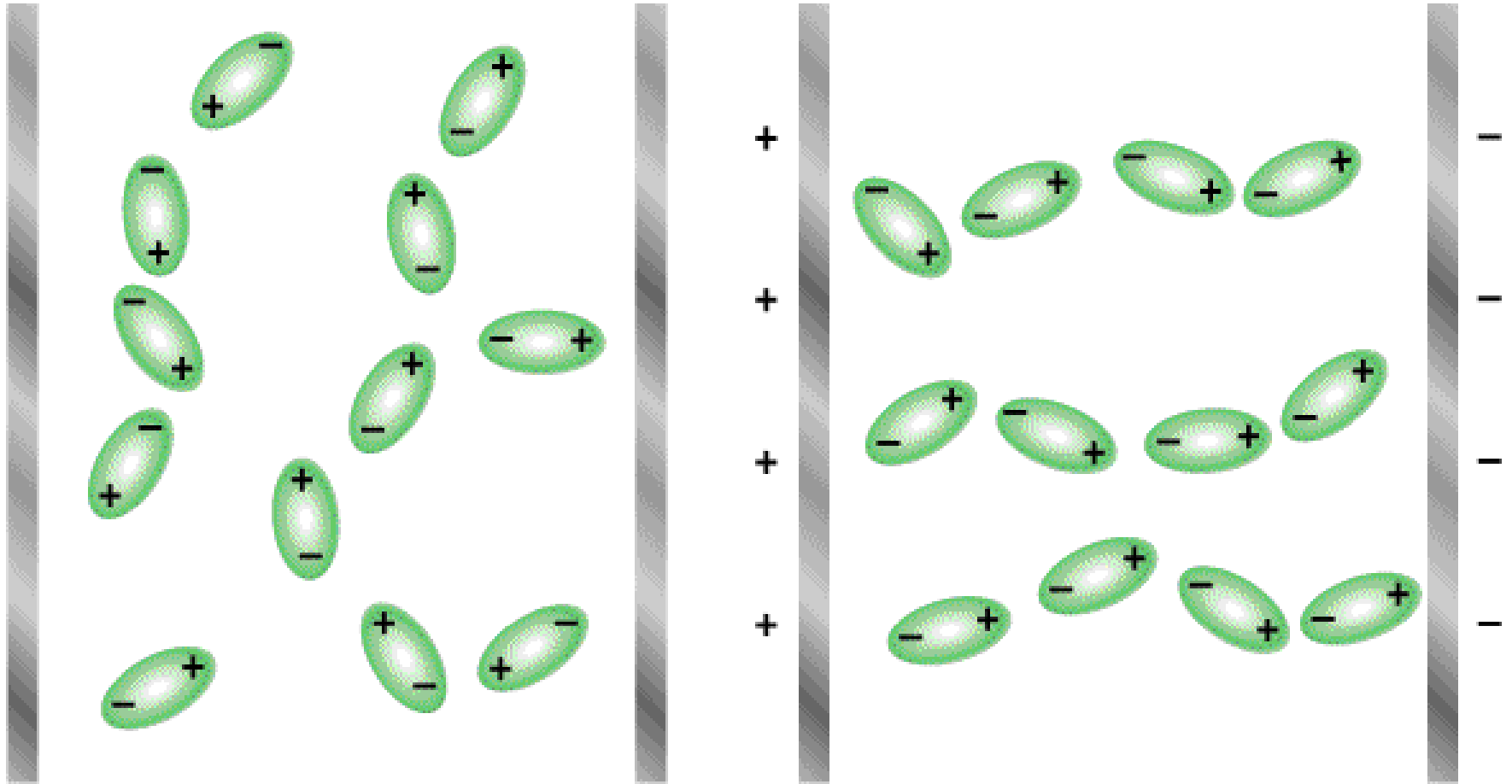
r : distanza tra le cariche (metri, m)

1 Debye (D) = 3.36×10^{-30} C m

Le molecole biatomiche contenenti atomi **diversi** sono **polari** (HF, CO, HCl), quelle contenenti atomi **uguali** no (H_2 , Cl_2).

Il Momento di Dipolo

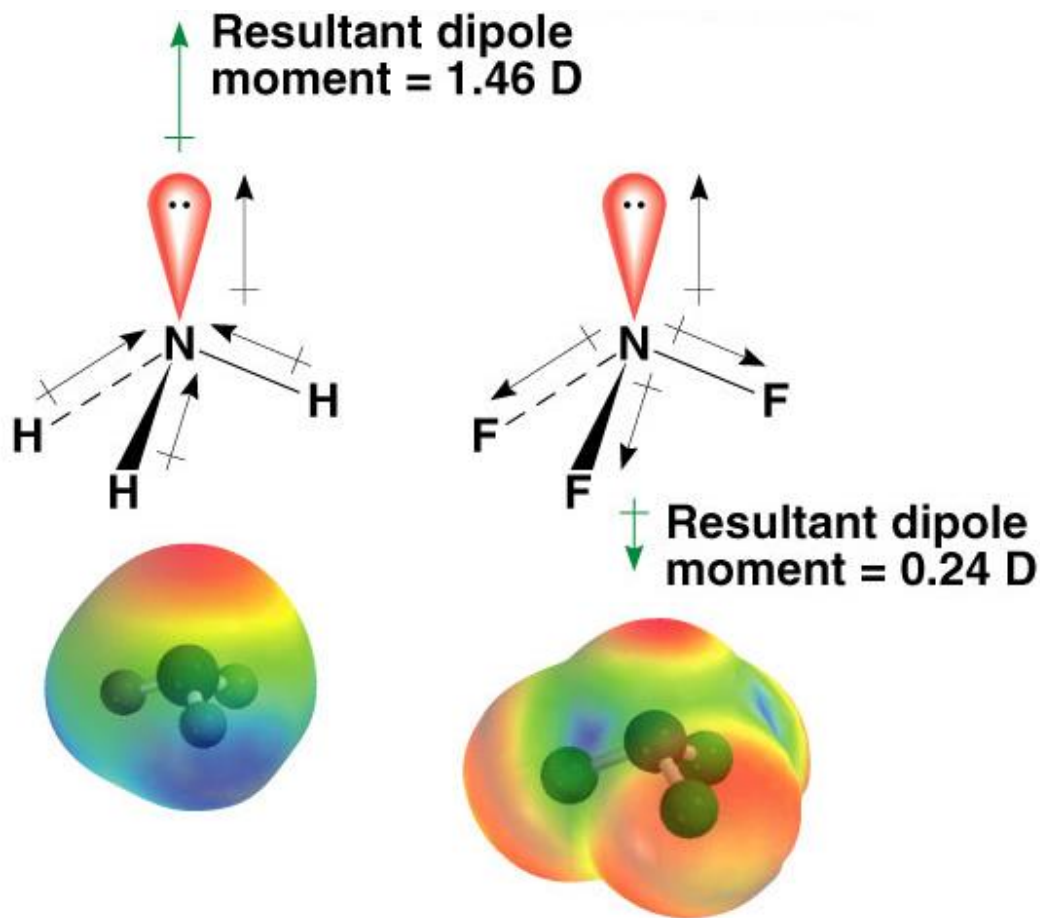
Comportamento delle molecole polari



Il Momento di Dipolo

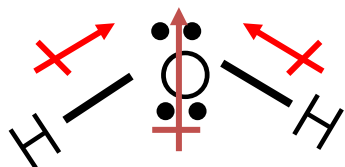
Geometria molecolare e momento di dipolo

Molecole costituite da 3 o più atomi: la presenza del momento di dipolo dipende dalla **POLARITA'** del legame e dalla **GEOMETRIA MOLECOLARE**

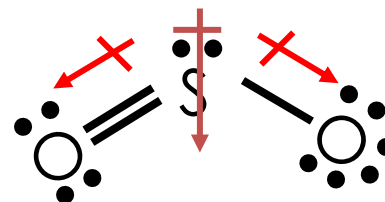


Il Momento di Dipolo

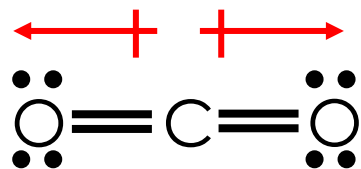
Geometria molecolare e momento di dipolo



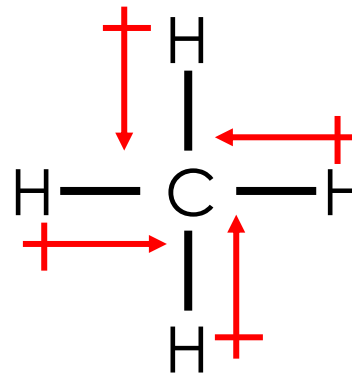
momento di dipolo
molecola polare



momento di dipolo
molecola polare



nessun momento di dipolo
molecola apolare



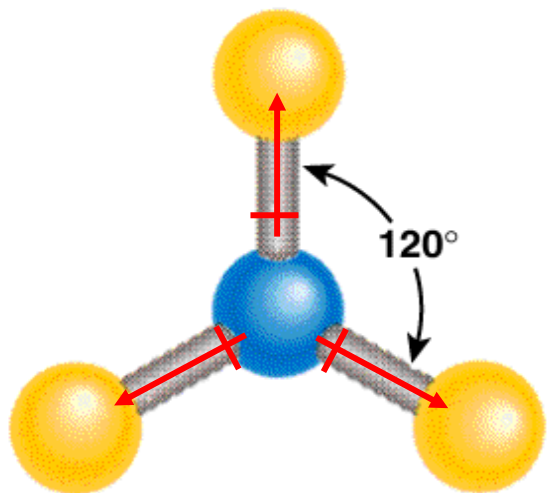
nessun momento di dipolo
molecola apolare

Il Momento di Dipolo

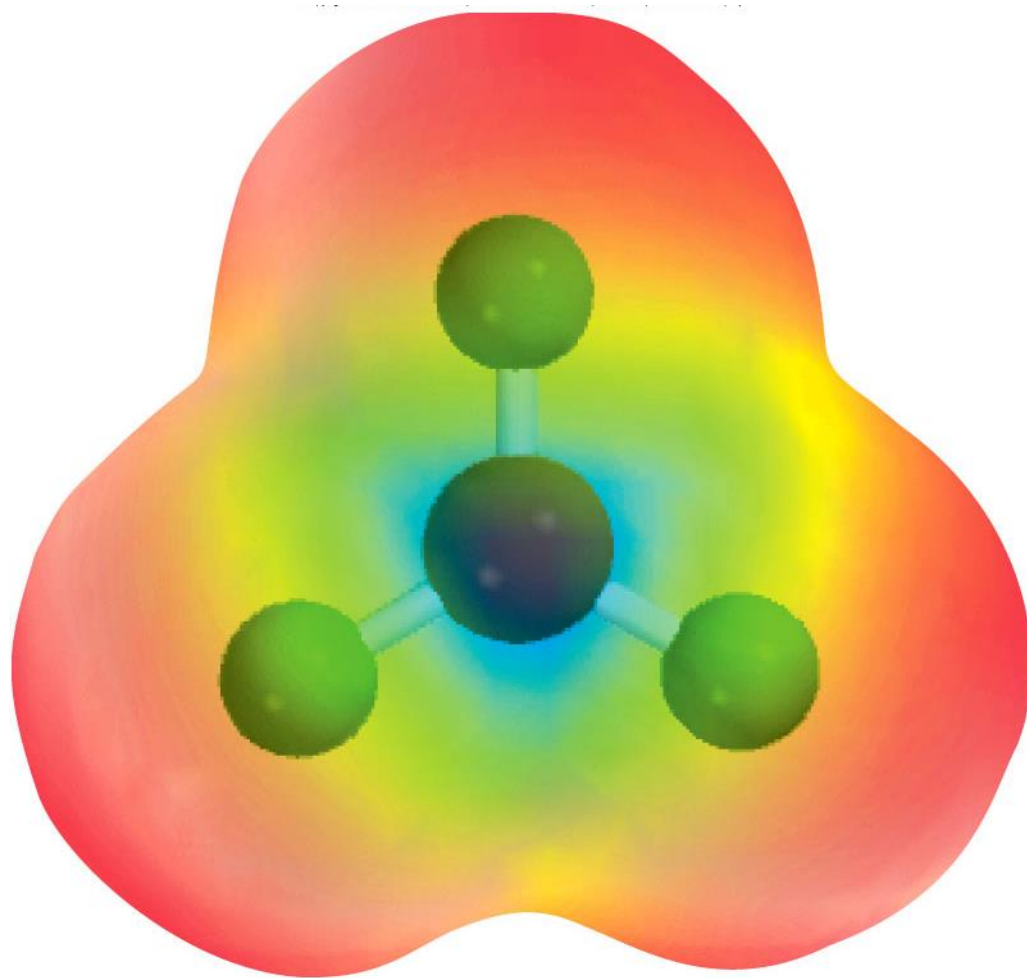
Geometria molecolare e momento di dipolo

ESEMPIO:

Il BF_3 ha un momento di dipolo?



No, i tre momenti di dipolo di legame *si annullano* a vicenda e non danno luogo a un momento di dipolo della molecola



La mappa dei potenziali elettrostatici mostra una *distribuzione simmetrica* della densità elettronica

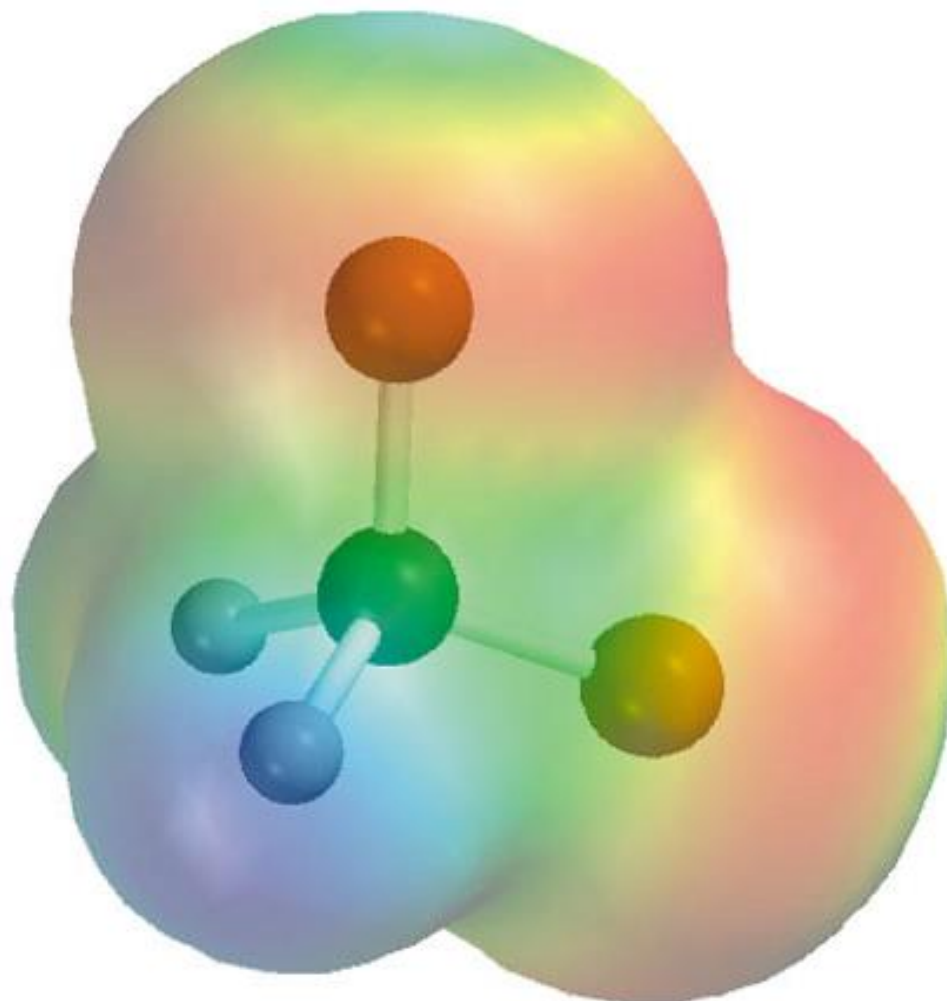
Il Momento di Dipolo

Geometria molecolare e momento di dipolo

ESEMPIO:

Il CH_2Cl_2 ha un momento di dipolo?

Sì, i momenti di dipolo di legame *non si annullano* a vicenda, anzi si sommano vettorialmente

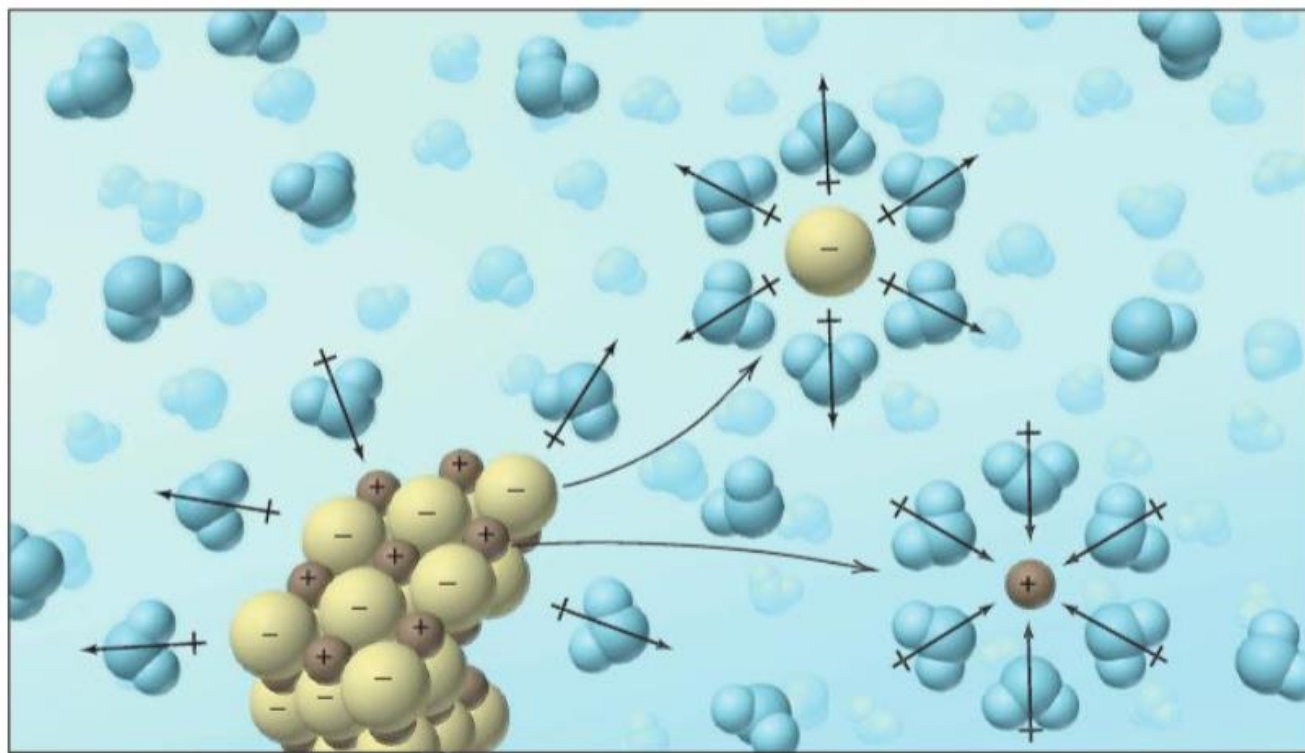
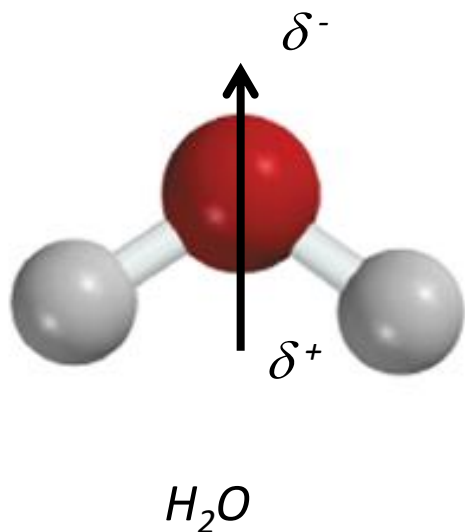


La mappa dei potenziali elettrostatici mostra una *distribuzione asimmetrica* della densità elettronica

Il Momento di Dipolo

L'idratazione

Idratazione: processo in cui uno ione è *circondato da molecole di acqua* arrangiate in una maniera specifica



La Teoria del Legame di Valenza

Limiti della teoria di Lewis

Condivisione di due elettroni tra due atomi

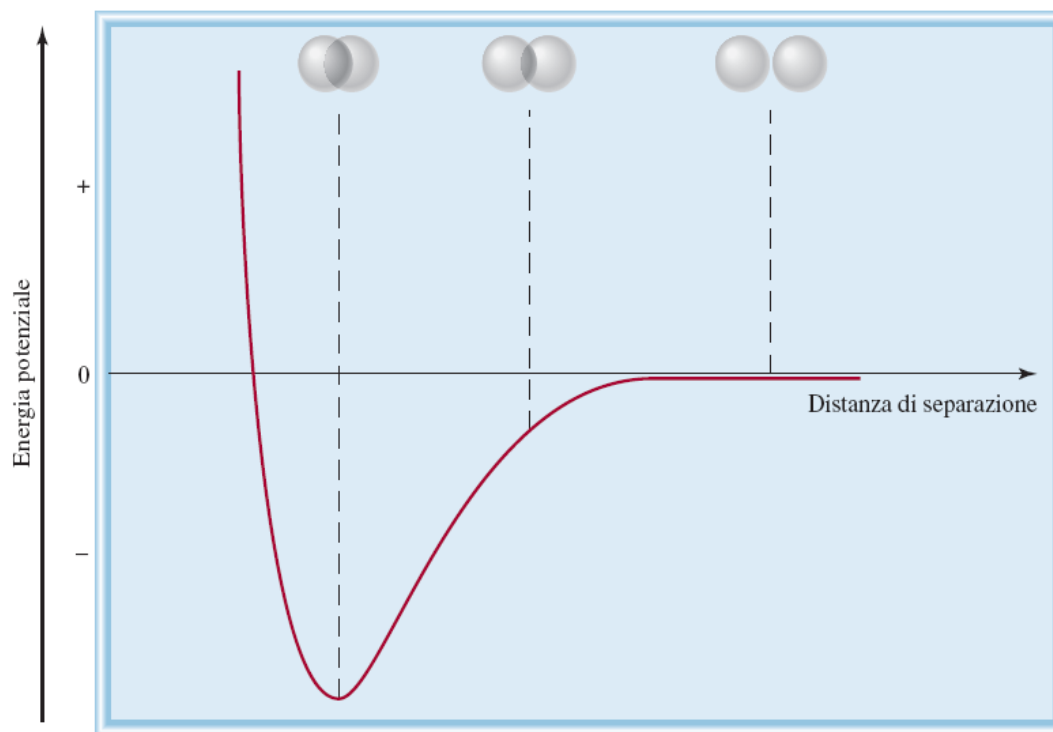
| <i>Energia di dissociazione di legame</i> | | <i>Lunghezza di legame</i> | <i>Sovrapposizione</i> |
|---|---------------|----------------------------|------------------------|
| H_2 | 436.4 kJ/mole | 74 pm | 2 1s |
| F_2 | 150.6 kJ/mole | 142 pm | 2 2p |

La teoria di Lewis ignora *differenze di energia di legame* tra composti analoghi

La Teoria del Legame di Valenza

*Teoria del legame di valenza (VB): I legami sono formati dalla **condivisione di e^-** ottenuta mediante **sovrapposizione di orbitali atomici***

Molecola H_2

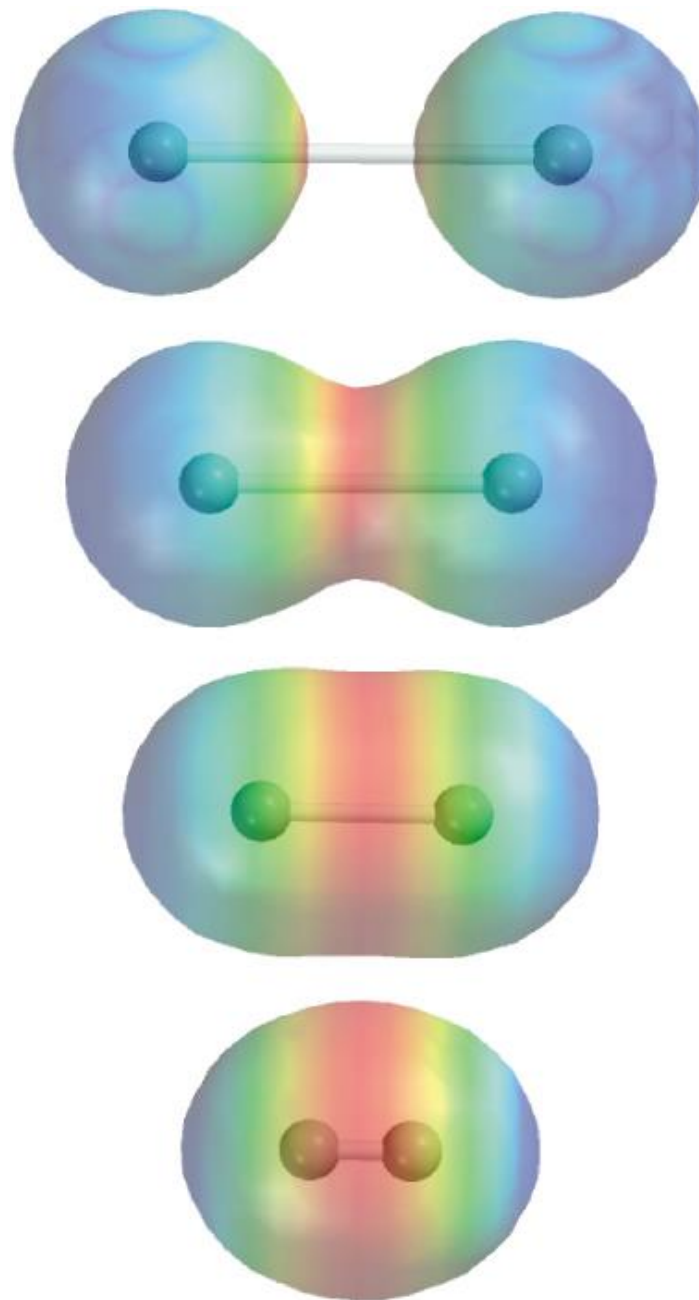


Variazione dell'Energia Potenziale di due atomi di idrogeno in funzione della distanza di separazione

La Teoria del Legame di Valenza

Molecola H_2

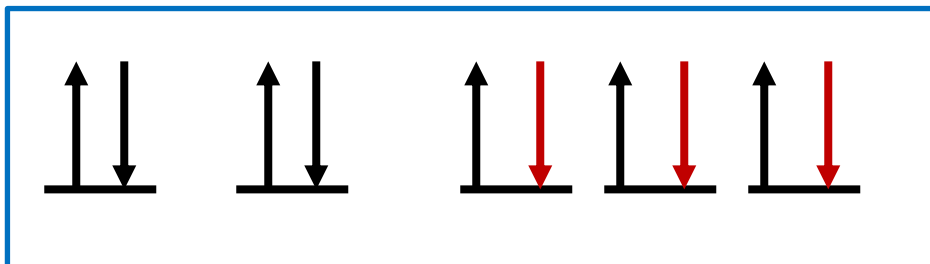
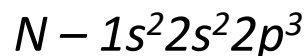
Variazione della densità elettronica
durante l'avvicinamento di due atomi
di idrogeno



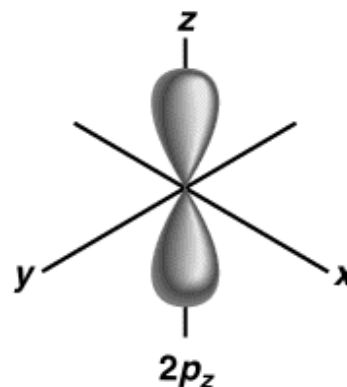
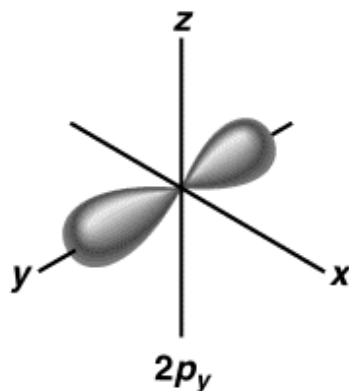
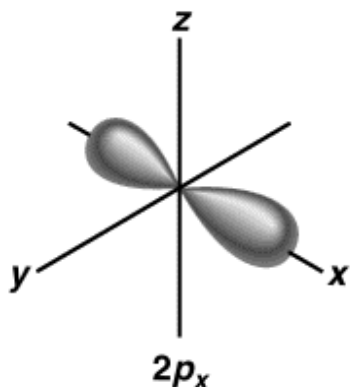
La Teoria del Legame di Valenza

Ibridazione

Molecola NH_3



Se il legame si formasse dalla sovrapposizione di 3 orbitali $2p$ dell'**azoto** con l'orbitale $1s$ di ciascun atomo di **idrogeno**, **quale sarebbe la geometria** di NH_3 ?



Se uso i **3 orbitali $2p$** prevedo **90°**

In **realtà** l'angolo di legame H-N-H è **107.3°**

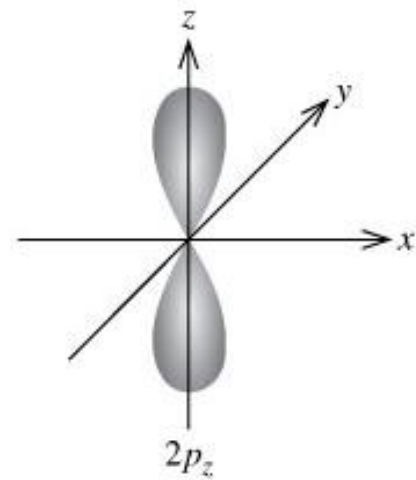
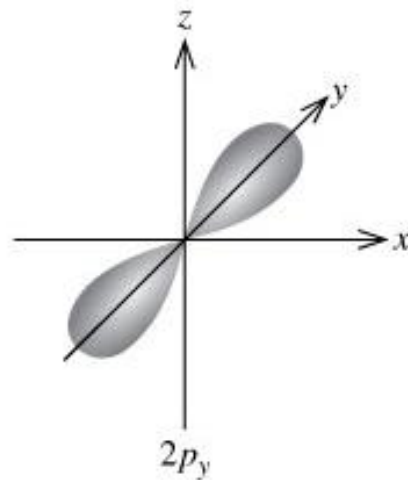
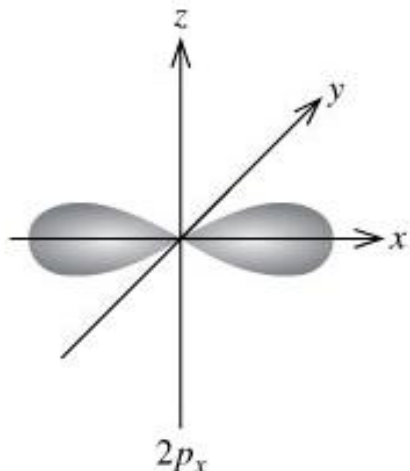
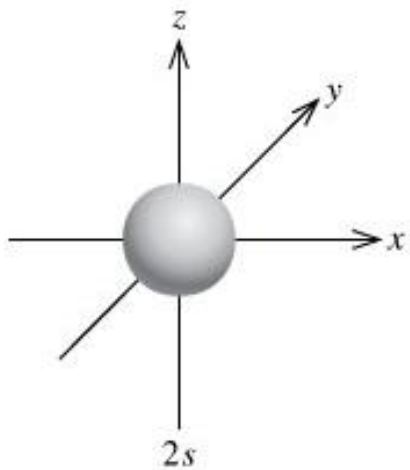
L'ibridazione

Ibridazione: *mescolamento* di due o più orbitali atomici a formare un nuovo set di *orbitali ibridi*

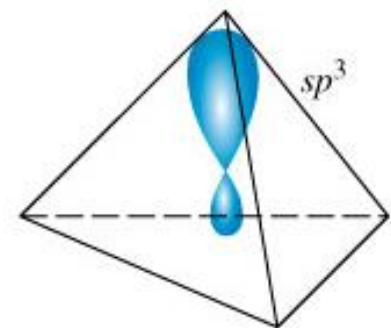
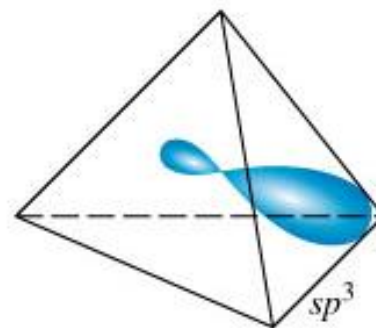
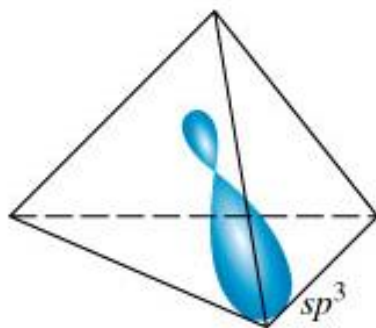
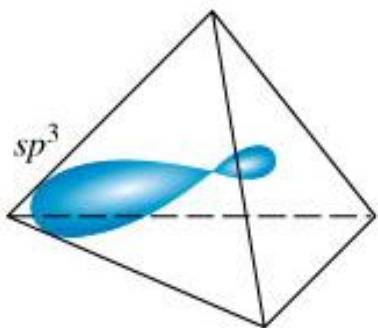
1. *Mescolare* almeno 2 orbitali atomici *non equivalenti* (e.g. *s* and *p*). Gli orbitali ibridi hanno delle *forme diverse* dagli orbitali atomici originari
2. *Il numero* degli orbitali ibridi è *uguale* al numero degli orbitali atomici utilizzati nel processo di ibridizzazione.
3. *I legami covalenti* sono formati dalla:
 - a. Sovrapposizione di *orbitali ibridi* con *orbitali atomici*
 - b. Sovrapposizione di *orbitali ibridi* con altri *orbitali ibridi*

L'ibridazione

Orbitali ibridi sp^3

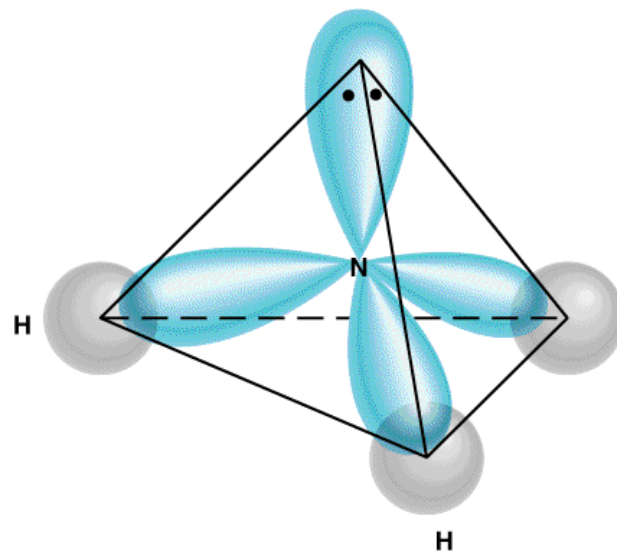
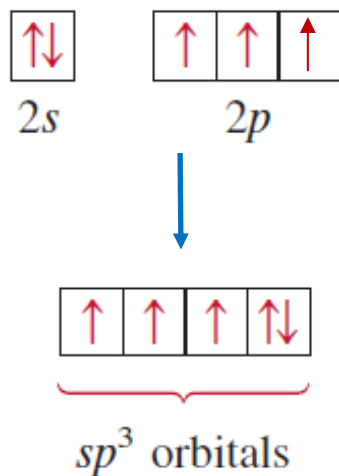
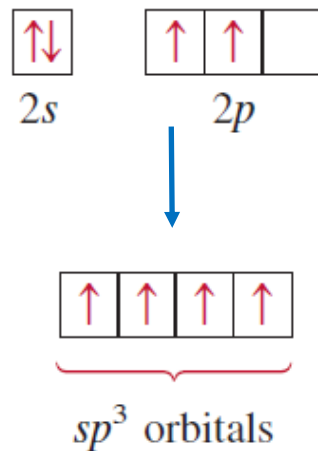
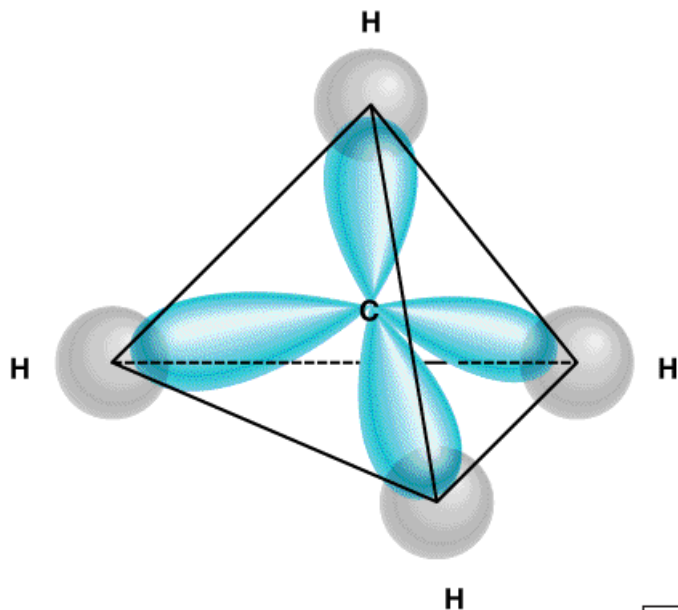


Ibridazione



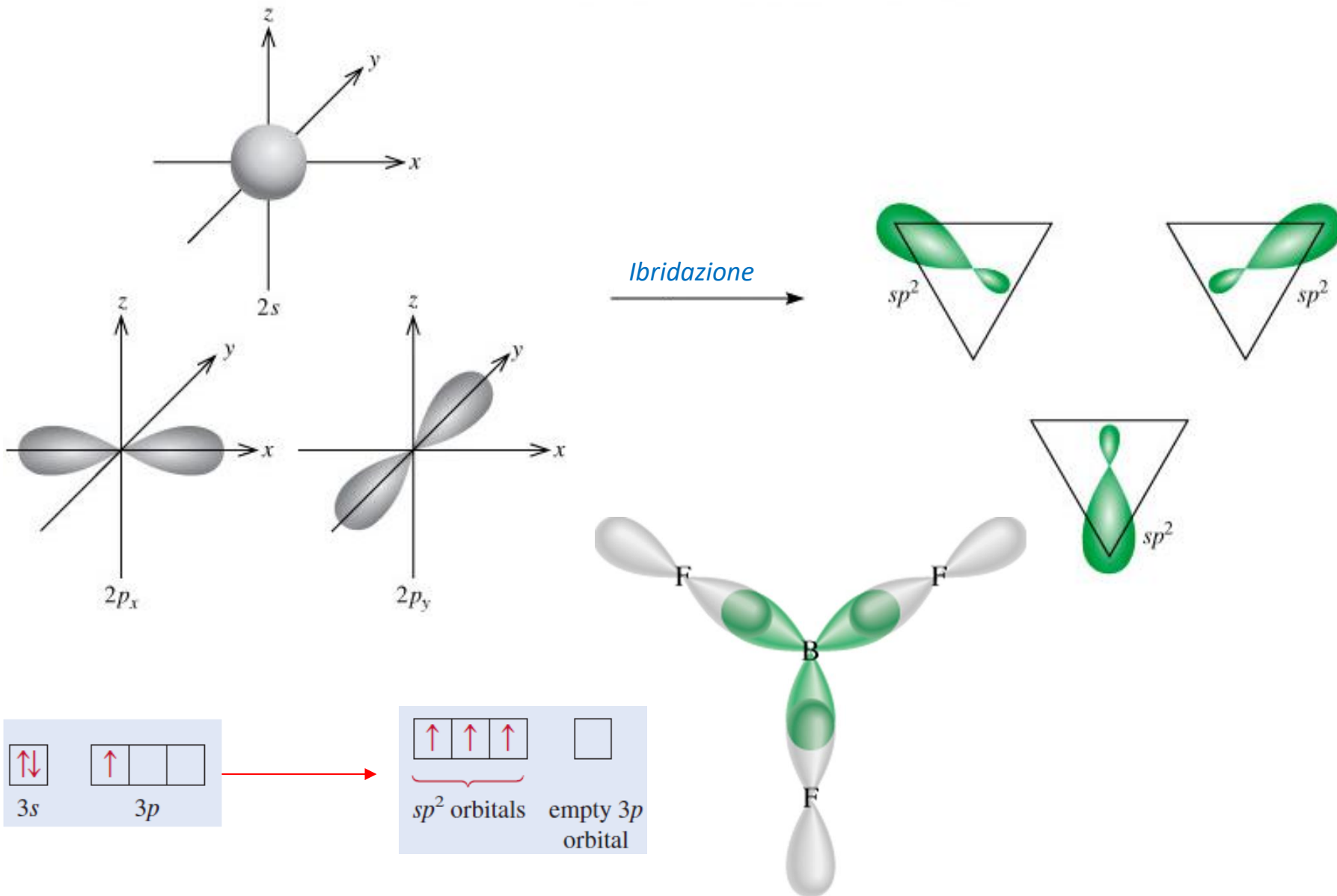
L'ibridazione *Orbitali ibridi sp^3*

Formazione di legami covalenti



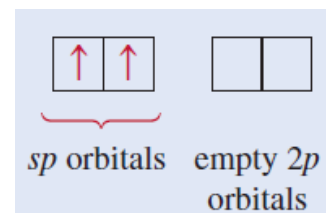
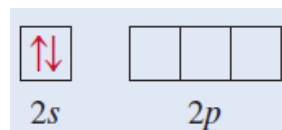
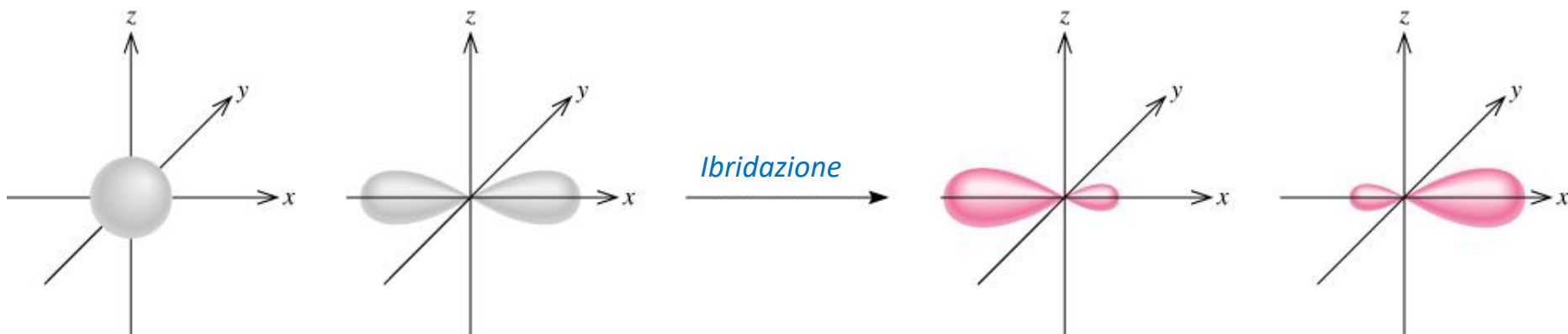
L'ibridazione

Orbitali ibridi sp^2



L'ibridazione

Orbitali ibridi sp



L'ibridazione

Determinare l'ibridazione dell'atomo centrale

1. Scrivi la *struttura di Lewis* della molecola
2. *Conta* il numero di coppie solitarie e il numero di atomi legati all'atomo centrale

di Coppie Solitarie

+

di Atomi Legati

Ibridazione

Esempi

2

sp

$BeCl_2$

3

sp^2

BF_3

4

sp^3

CH_4, NH_3, H_2O

5

sp^3d

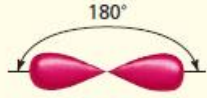
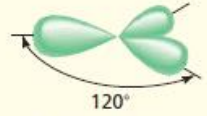
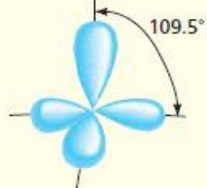
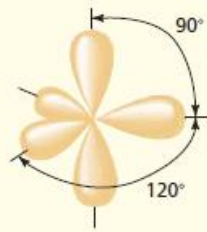
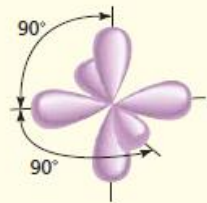
PCl_5

6

sp^3d^2

SF_6

TABLE 10.4 Important Hybrid Orbitals and Their Shapes

| Pure Atomic Orbitals of the Central Atom | Hybridization of the Central Atom | Number of Hybrid Orbitals | Shape of Hybrid Orbitals | Examples |
|--|-----------------------------------|---------------------------|--|------------------------------|
| s, p | sp | 2 |  Linear | BeCl_2 |
| s, p, p | sp^2 | 3 |  Trigonal planar | BF_3 |
| s, p, p, p | sp^3 | 4 |  Tetrahedral | $\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$ |
| s, p, p, p, d | sp^3d | 5 |  Trigonal bipyramidal | PCl_5 |
| s, p, p, p, d, d | sp^3d^2 | 6 |  Octahedral | SF_6 |

L'ibridazione

Molecole contenenti legami doppi e tripli

Ibridazione sp^2 dell'atomo di carbonio

Stato fondamentale



2s



2p

Promozione di elettroni

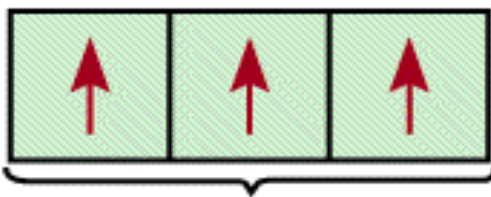


2s



2p

Stato ibridato sp^2



orbitali sp^2



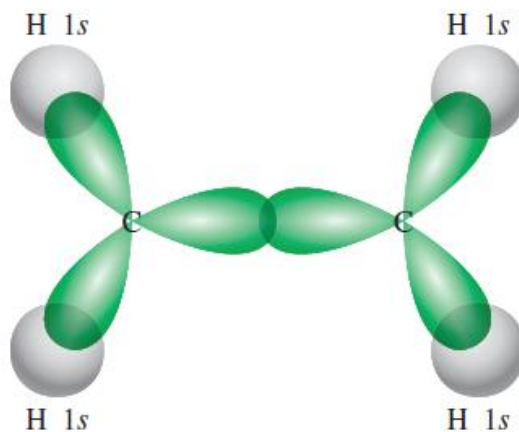
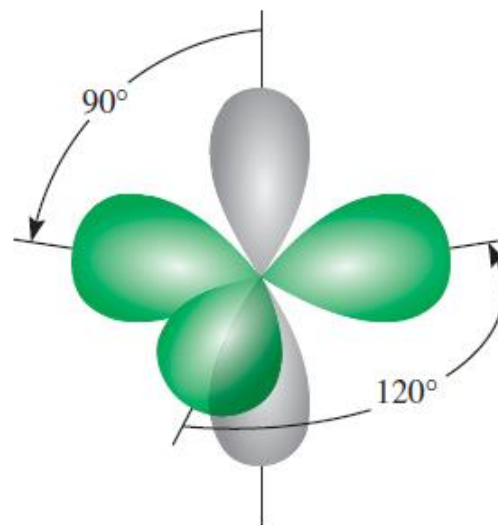
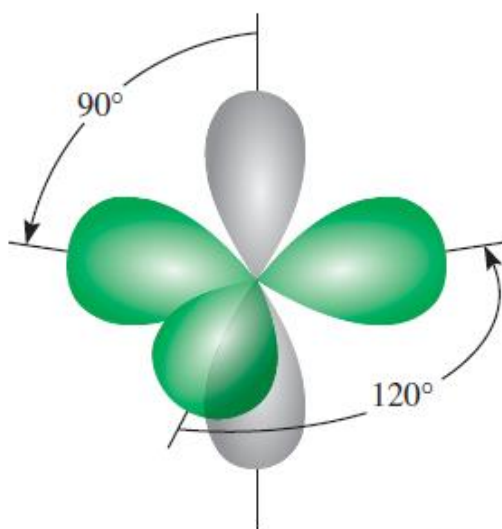
$2p_z$

L'ibridazione

Molecole contenenti legami doppi e tripli

Ibridazione sp^2 dell'atomo di carbonio

L'orbitale $2p_z$ è *perpendicolare* al piano degli orbitali ibridi



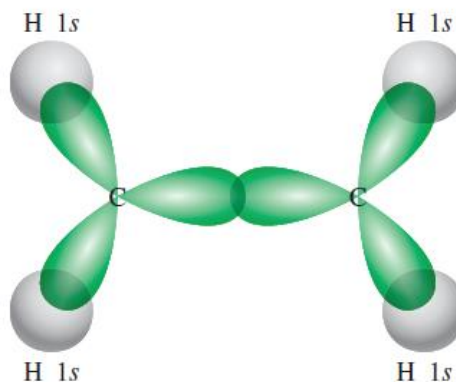
L'ibridazione

Molecole contenenti legami doppi e tripli

Ibridazione sp^2 dell'atomo di carbonio

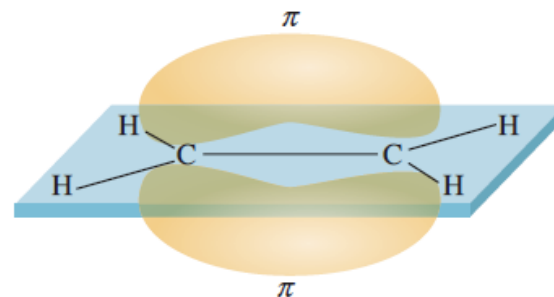
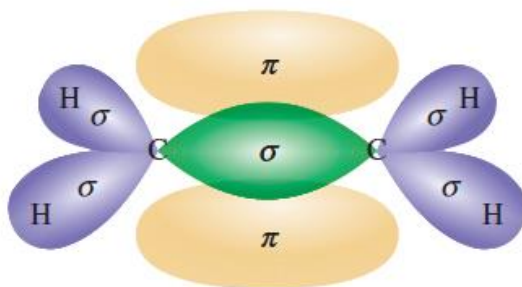
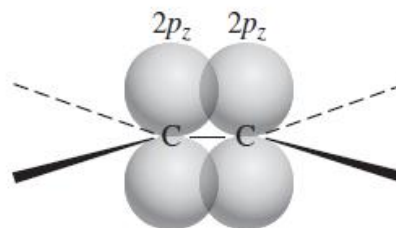
Legame sigma (σ)

densità elettronica *tra* i 2 atomi



Legame pi greco (π)

densità elettronica *sopra e sotto* il piano dei nuclei degli atomi legati



L'ibridazione

Molecole contenenti legami doppi e tripli

Ibridazione sp dell'atomo di carbonio

Stato fondamentale



2s



2p

Promozione di elettroni



2s



2p

Stato ibridato sp



orbitali sp

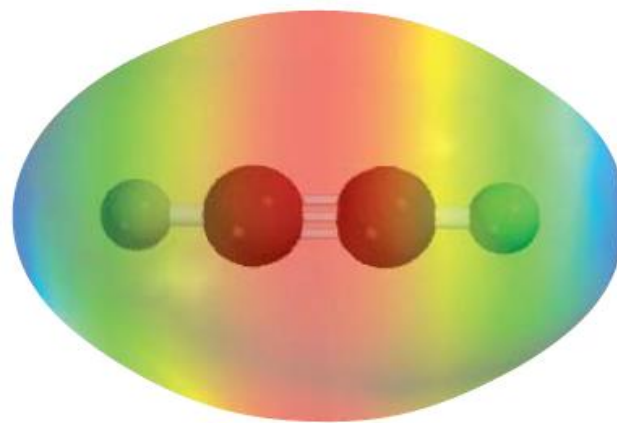
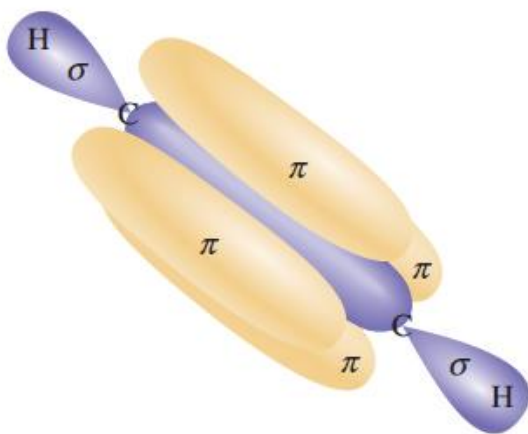
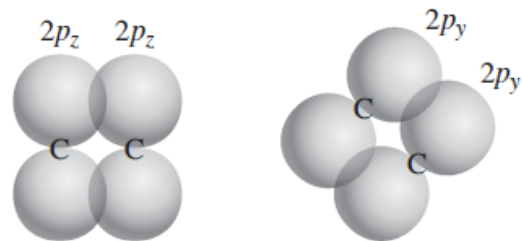
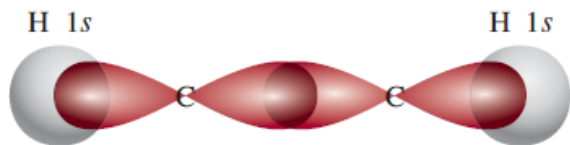


$2p_y$ $2p_z$

L'ibridazione

Molecole contenenti legami doppi e tripli

Ibridazione sp dell'atomo di carbonio

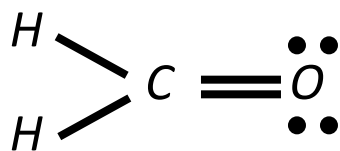


L'ibridazione

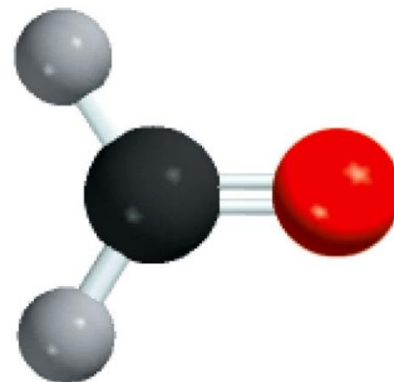
Molecole contenenti legami doppi e tripli

ESEMPIO:

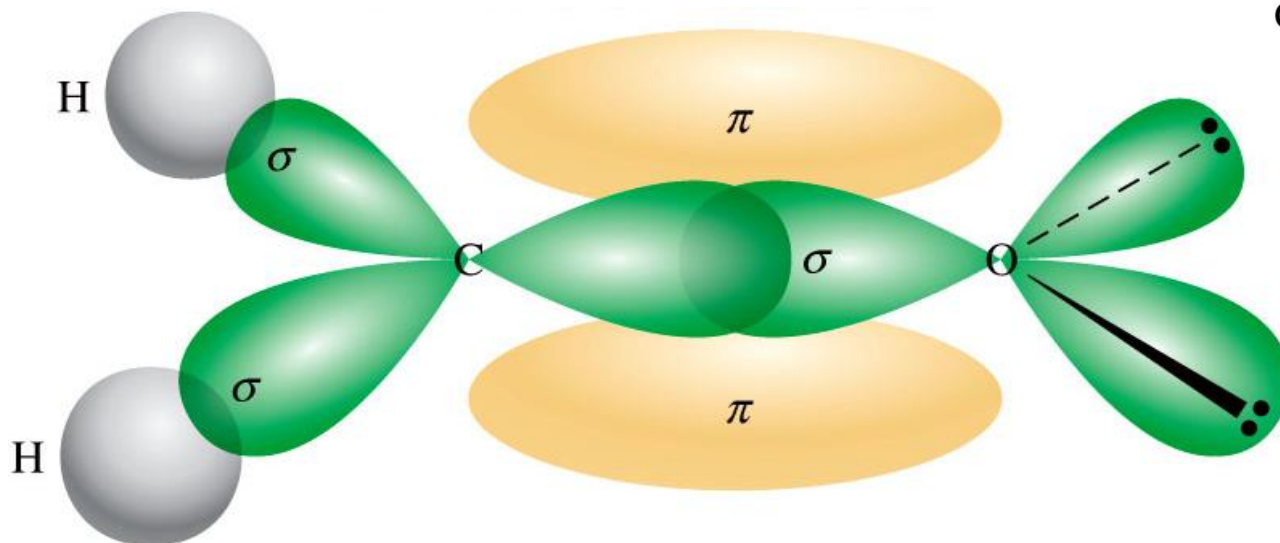
Descrivi il legame in CH_2O



C – 2 legami singoli, 1 legame doppio, 0 coppie solitarie
 C – sp^2



CH_2O



L'ibridazione

Molecole contenenti legami doppi e tripli

Legami Sigma (s) e Pi greco (p)

Legame singolo

1 legame sigma

Legame doppio

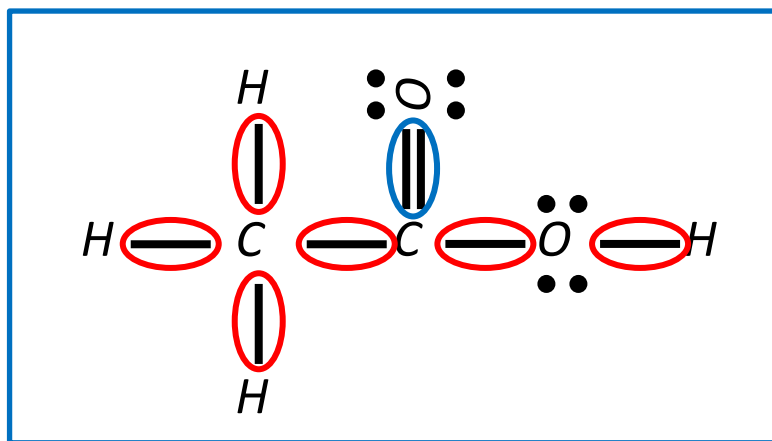
1 legame sigma e 1 legame pi greco

Legame triplo

1 legame sigma e 2 legami pi greco

ESEMPIO:

Quanti legami σ e π sono presenti nella molecola di acido acetico CH_3COOH ?



legami $\sigma = 6 + 1 = 7$

legami $\pi = 1$

Ripasso

Concetti fondamentali e parole chiave

- *Previsione della geometria molecolare utilizzando modello VSEPR*
- *Geometrie di molecole con atomo centrale senza coppie solitarie*
- *Geometrie di molecole con atomo centrale con coppie solitarie*
- *Geometrie di molecole contenenti più di un atomo centrale*
- *Momento di dipolo*
- *Geometria molecolare e momento di dipolo*
- *La molecola d'acqua*
- *Limiti della teoria di Lewis: H_2 e F_2*
- *Teoria del legame di valenza (VB)*
- *Ibridizzazione sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d , sp^3d^2*
- *Ibridizzazione in molecole contenenti legami doppi e tripli*
- *Legami s e p*
- *Legami singoli, doppi, tripli*

Ripasso

Domande ed esercizi utili

Eserciziario Chang, Overby capitolo 7

Domande

7.1-7.8

7.21-7.24

7.27-7.32

7.39-7.40

7.45-7.46

7.55-7.56

7.65-7.66

Esercizi

7.15-7.20

7.25-7.26

7.33-7.38

7.41-7.44

7.47-7.54

7.59-7.64

7.67-7.70

7.71-7.100

7.111-7.116