

# *Il legame chimico*

## *Costruzione di strutture di Lewis*

# Costruzione di Strutture di Lewis

**La Teoria di Lewis permette di costruire delle strutture di Lewis partendo dalle formule molecolari.**

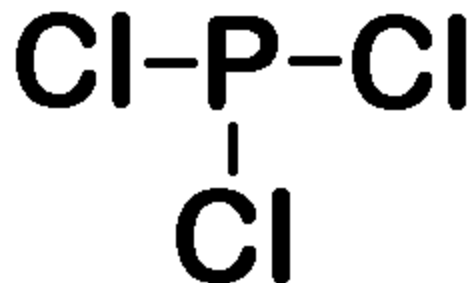
**Consideriamo come esempio la molecola del tricloruro di fosforo:**



**Conviene procedere per passi successivi ed in maniera ordinata.**

# Costruzione di Strutture di Lewis

- 1) Disegnare lo *scheletro* della molecola, cioè determinare come gli atomi sono attaccati tra di loro, poi mettere un legame singolo tra gli atomi legati.



- 2) Si calcola il numero totale di elettroni di valenza presenti nella molecola.

Elemento	Numero	Elettroni	Totale
P	1	5	5
Cl	3	7	21
Elettroni totali			26

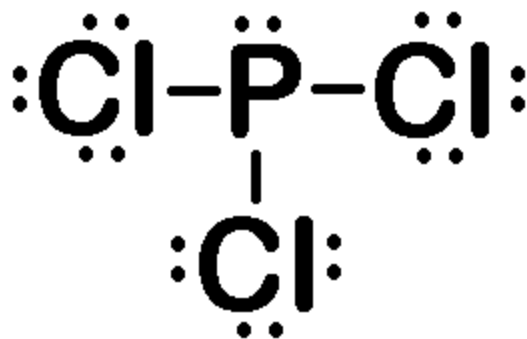
# Costruzione di Strutture di Lewis

3) Si tolgono dal numero totale 2 elettroni per ogni legame messo al punto 1 (3 legami = 6 elettroni):

Elemento	Numero	Elettroni	Totale
<b>P</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
<b>Cl</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>21</b>
<b>Elettroni totali</b>			<b>26</b>
<b>Elettroni di legame</b>			<b>6</b>
<b>Elettroni rimanenti</b>			<b>20</b>

# Costruzione di Strutture di Lewis

- 4) Si cerca di aggiungere gli elettroni rimanenti come doppietti liberi in modo da completare l'ottetto (ad eccezione degli atomi di H).
- a) Se gli elettroni non sono abbastanza per completare l'ottetto di tutti gli atomi, si devono usare legami multipli.
  - b) Se avanzano degli elettroni vuol dire che qualche atomo può avere più di 8 elettroni nel guscio di valenza (l'espansione dell'ottetto la tratteremo successivamente).

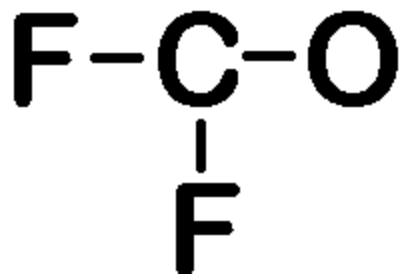


# Costruzione di Strutture di Lewis

**Consideriamo adesso la molecola dell'ossidifluoruro di carbonio:**



**1) Lo *scheletro*:**



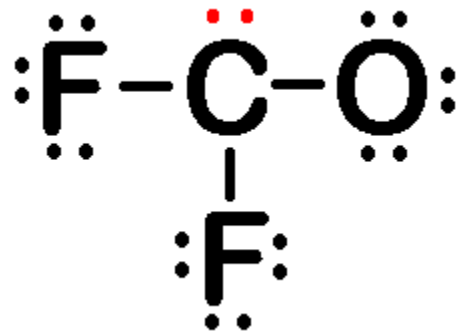
# Costruzione di Strutture di Lewis

2) e 3) Gli elettroni:

Elemento	Numero	Elettroni	Totale
C	1	4	4
O	1	6	6
F	2	7	14
Elettroni totali			24
Elettroni di legame			6
Elettroni rimanenti			18

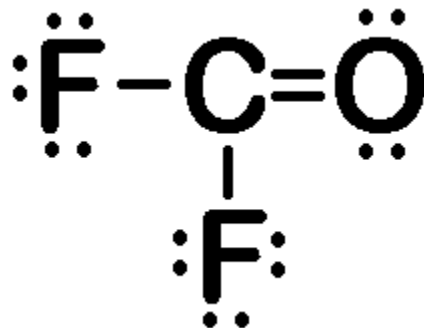
# Costruzione di Strutture di Lewis

- 4) gli elettroni rimanenti come doppietti liberi in modo da completare l'ottetto.



**Mancano due  
elettroni**

- a) Se gli elettroni non sono abbastanza per completare l'ottetto di tutti gli atomi si devono usare legami multipli (un legame multiplo per ogni coppia di elettroni mancante).





# Costruzione di Strutture di Lewis

**Consideriamo adesso la molecola del diossido di carbonio:**



**1) Lo *scheletro*:**



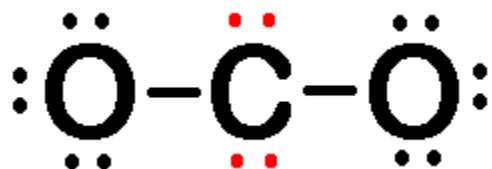
# Costruzione di Strutture di Lewis

2) e 3) Gli elettroni:

Elemento	Numero	Elettroni	Totale
C	1	4	4
O	2	6	12
Elettroni totali			16
Elettroni di legame			4
Elettroni rimanenti			12

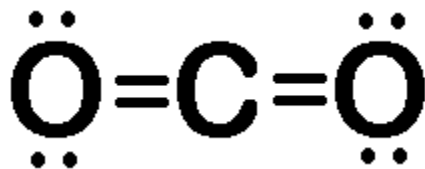
# Costruzione di Strutture di Lewis

- 4) gli elettroni rimanenti come doppietti liberi in modo da completare l'ottetto.



**Mancano quattro elettroni**

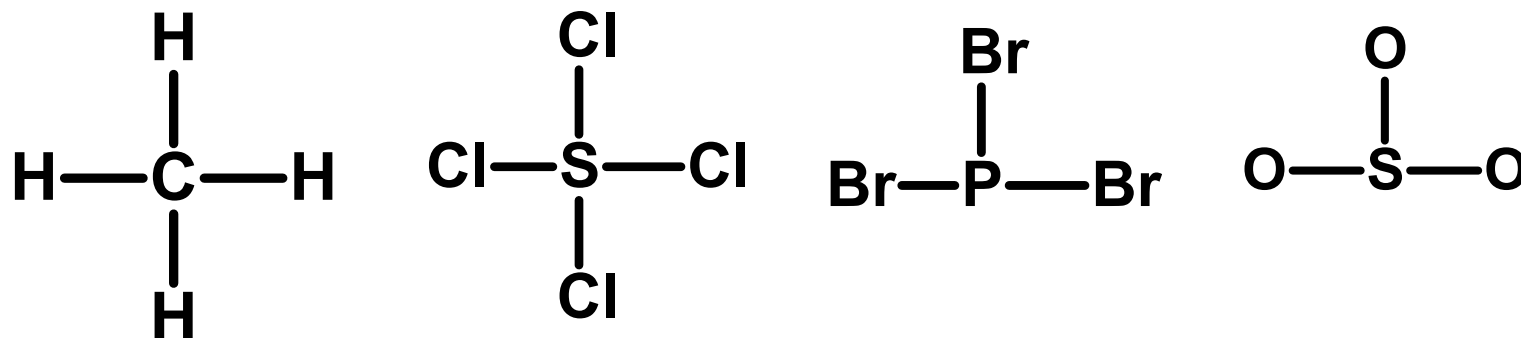
- a) Se gli elettroni non sono abbastanza per completare l'ottetto di tutti gli atomi si devono usare legami multipli (due legami multipli, cioè due legami doppi oppure uno triplo).



# Costruzione di Strutture di Lewis

**Regole generali per la costruzione degli *scheletri* molecolari**

1. Se c'è un atomo solitario, in genere esso è l'atomo centrale.



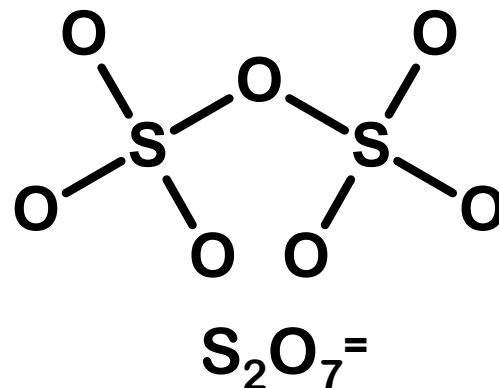
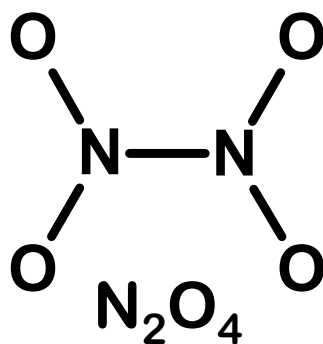
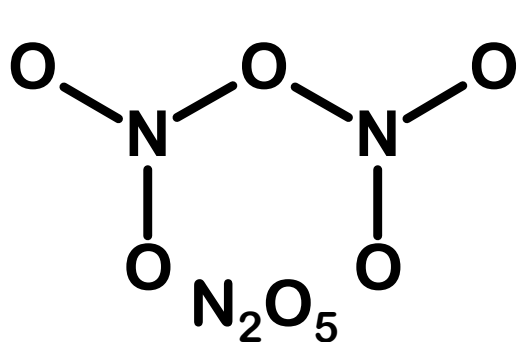
**Queste regole sono empiriche: ci possono essere delle eccezioni:**



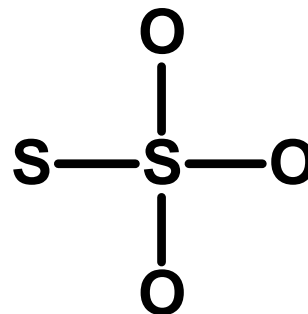
# Costruzione di Strutture di Lewis

Regole generali per la costruzione degli *scheletri* molecolari

2. L'atomo centrale in genere è quello meno elettronegativo.
3. Le strutture spesso sono simmetriche:



ma:



# Costruzione di Strutture di Lewis

## Carica formale

**Si usa per vedere se le strutture di Lewis sono corrette.**

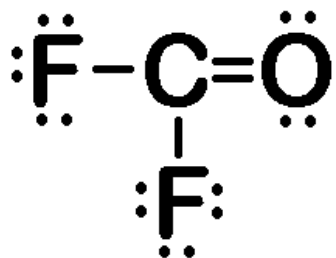
- 1) Gli elettroni di legame sono assegnati metà a ciascuno dei due atomi legati.**
- 2) Entrambi gli elettroni di un doppietto libero sono assegnati all'atomo su cui sono stati posizionati.**
- 3) La carica formale si ottiene sottraendo dal numero degli elettroni di valenza di un atomo (che è uguale al numero del gruppo a cui l'atomo appartiene) la somma degli elettroni di legame e di valenza ad esso assegnati.**

***Carica formale=(numero del gruppo)–(elettroni assegnati)***

- 4) La somma delle cariche formali di tutti gli atomi di una molecola neutra è uguale a zero; quella di uno ione è uguale alla carica dello ione.**

# Costruzione di Strutture di Lewis

## Carica formale



C	4A	4 legami - 0 doppietti	$4 - (8/2 + 0) = 0$
---	----	------------------------	---------------------

O	6A	2 legami - 2 doppietti	$6 - (4/2 + 4) = 0$
---	----	------------------------	---------------------

F	7A	1 legame - 3 doppietti	$7 - (2/2 + 6) = 0$
---	----	------------------------	---------------------

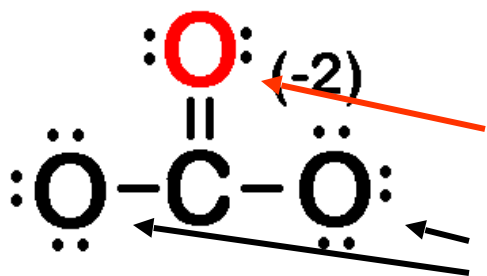
Somma delle cariche formali			0
-----------------------------	--	--	---

la molecola è neutra

Se un atomo rispetta la covalenza comune la sua carica formale è uguale a zero.

# Costruzione di Strutture di Lewis

## Carica formale



C	4A	4 legami	- 0 doppietti	$4 - (8/2 + 0) = 0$
O	6A	2 legami	- 2 doppietti	$6 - (4/2 + 4) = 0$
O	6A	1 legame	- 3 doppietti	$6 - (2/2 + 6) = -1$

Somma delle cariche formali

-2

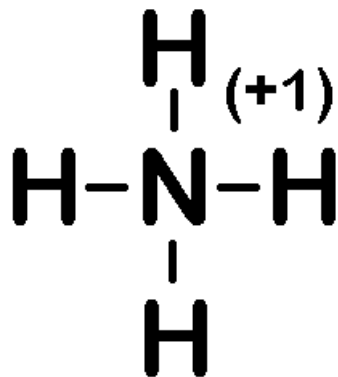
uguale alla carica dello ione

Se un atomo ha carica formale negativa ha valenza inferiore alla valenza comune.



# Costruzione di Strutture di Lewis

## Carica formale



$$\text{N } 5\text{A} \quad 4 \text{ legami} - 0 \text{ doppietti} \quad 5 - (8/2 + 0) = 1$$

$$\text{H } 1\text{A} \quad 1 \text{ legami} - 0 \text{ doppietti} \quad 1 - (2/2 + 0) = 0$$

Somma delle cariche formali +1

uguale alla carica dello ione

Se un atomo ha carica formale positiva ha valenza superiore alla valenza comune.

# Costruzione di Strutture di Lewis

## Carica formale

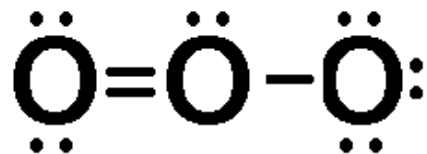
- 1) Una struttura di Lewis nella quale tutte le cariche formali sono uguali a zero è preferibile a strutture nelle quali sono presenti cariche formali.
- 2) Tra strutture con cariche formali è preferibile quella che ha più atomi con carica formale zero.
- 3) Tra strutture con cariche formali è preferibile quella che le ha più piccole.
- 4) Le cariche formali di atomi adiacenti dovrebbero essere di segno opposto.
- 5) Sono preferibili le strutture nelle quali le cariche formali negative stanno sugli atomi più elettronegativi e quelle positive sugli atomi meno elettronegativi.

# Risonanza

- Consideriamo la molecola dell'ozono,  $O_3$ , per poter rispettare la regola dell'ottetto dobbiamo scrivere la struttura di Lewis come:



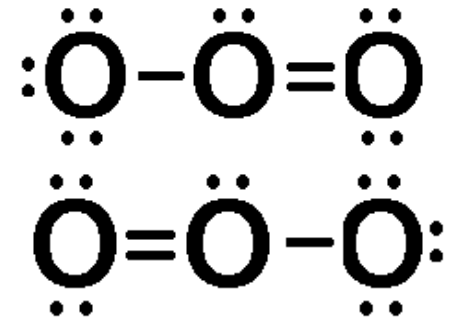
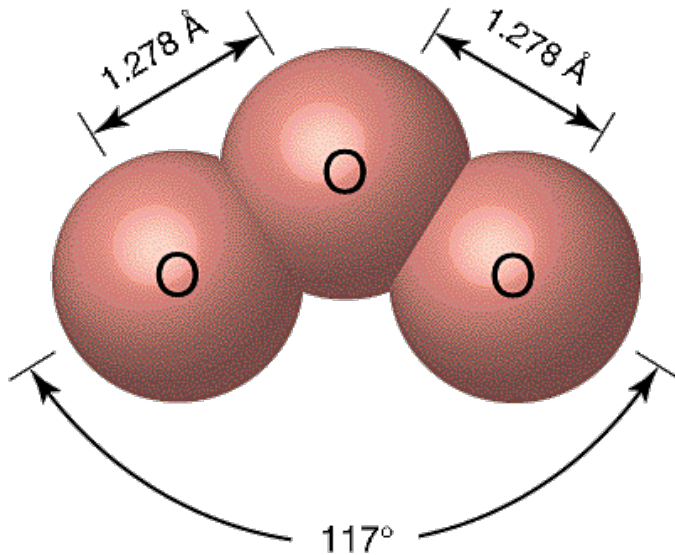
- Ma si poteva anche scrivere:



cioè con l'atomo centrale sempre con carica formale +1, ma spostando la carica formale -1 dall'atomo di sinistra a quello di destra.

# Risonanza

- Sperimentalmente la molecola dell'ozono è angolata ed ha i **due legami uguali**, mentre secondo la struttura di Lewis essi dovrebbero essere differenti.

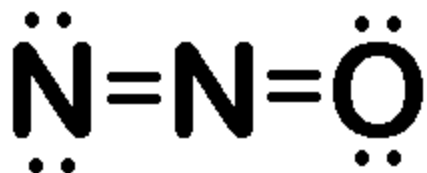


**Nessuna delle due strutture è corretta!**

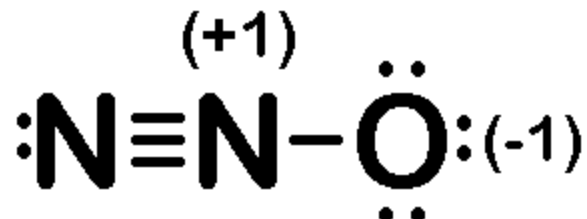
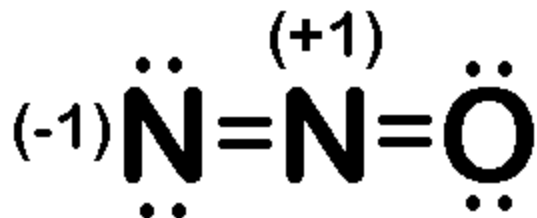
# Risonanza

## Strutture di risonanza

- Consideriamo adesso la molecola dell'ossido di diazoto  $\text{N}_2\text{O}$ , la regola dell'ottetto è rispettata da due strutture di Lewis:



per stabilire qual'è quella corretta possiamo calcolare le cariche formali:



La struttura corretta dovrebbe essere la seconda, con la carica formale negativa sull'O, ma è proprio così?

# Risonanza

## Strutture di risonanza

Confrontiamo le lunghezze di legame sperimentali con quelle teoriche delle due strutture :

	distanza N-N	distanza N-O
sperimentale	1.12	1.26
$\ddot{\text{N}}=\text{N}=\ddot{\text{O}}$	1.25	1.21
$\text{:}\text{N}\equiv\text{N}-\ddot{\text{O}}\text{:}$	1.10	1.40

Nessuna delle due strutture rappresenta esattamente la molecola dell'ossido di diazoto.

# Risonanza

## Strutture di risonanza

Le **strutture di risonanza** sono un tentativo di rappresentare una struttura reale che non corrisponde a nessuna delle due, ma è una via di mezzo tra di esse. Una molecola che deve essere rappresentata in questo modo si chiama **ibrido di risonanza**.

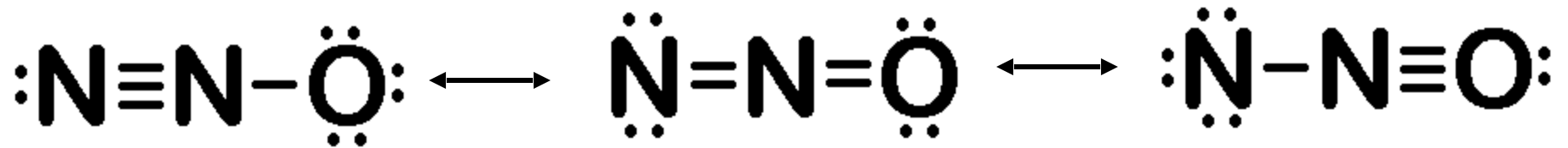
Le strutture di risonanza hanno la **stessa** disposizione dei nuclei, è diversa solo la disposizione dei doppietti elettronici.

L'**ibrido di risonanza** viene rappresentato mediante le sue **strutture di risonanza**; in genere si riportano solo le più stabili.

# Risonanza

## Strutture di risonanza

Un **ibrido di risonanza** si rappresenta mediante le sue **strutture di risonanza** separate dal segno  $\longleftrightarrow$



Ci sono tre possibili strutture che rispettano la regola dell'ottetto; quella di sinistra è la più stabile, quella di destra la meno stabile.

La molecola reale assomiglierà di più alle strutture più stabili.

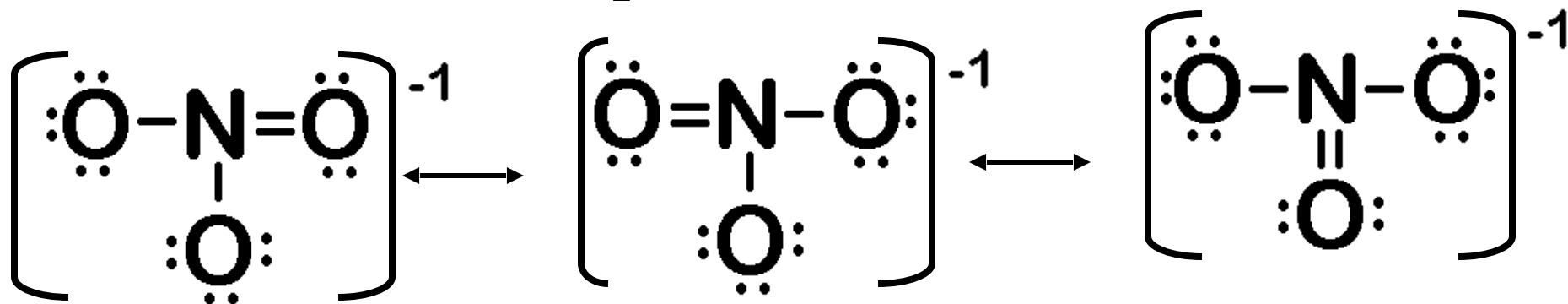
La molecola è sufficientemente rappresentata dalle prime due strutture, la terza può essere omessa.



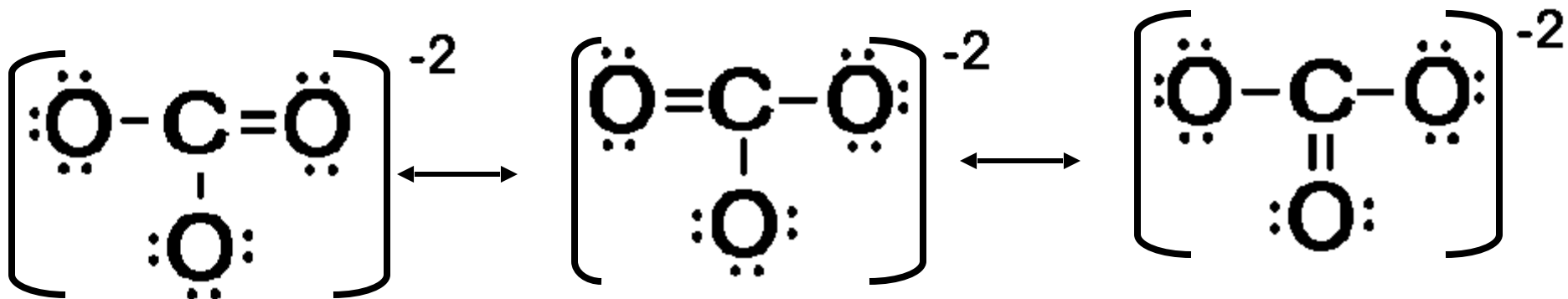
# Risonanza

## Strutture di risonanza

Lo ione nitrato deve essere rappresentato con tre strutture del tutto equivalenti:



Lo ione carbonato è isoelettronico con lo ione nitrato e quindi la sua rappresentazione è analoga.



# Risonanza

## Strutture di risonanza



Queste non sono due strutture di risonanza; sono due molecole differenti con proprietà chimico-fisiche differenti.

La risonanza *stabilizza* una molecola; la sua energia è più bassa di quanto indicherebbero le sue strutture di risonanza.

L'entalpia di formazione dello ione nitrato è più negativa della somma delle energie di legame di due legami semplici ed uno doppio.