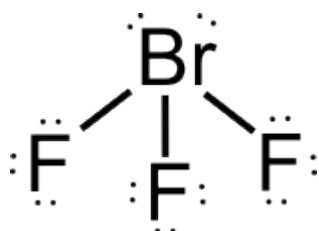


La struttura di Lewis

Scritto dal Prof. Lombardo

Per disegnare la struttura delle molecole uno dei sistemi che preferisco è il metodo di Lewis. Spesso però vedo che gli studenti hanno notevoli difficoltà, soprattutto quando si tratta di disegnare composti con elementi del terzo periodo o superiore. Questi ultimi, infatti possiedono orbitali d in riempimento e sono perciò capaci di espandere il loro guscio di valenza al di là del normale ottetto di elettroni (ottetto espanso), formando più del numero "normale" di legami che sarebbe loro consentito in base al gruppo di appartenenza. Nel trifluoruro di bromo, ad esempio, l'atomo di bromo forma tre legami covalenti piuttosto che uno solo ed ha dieci elettroni nel suo guscio esterno invece di otto.



Struttura di Lewis del trifluoruro di bromo (non viene rappresentata la corretta geometria molecolare)

Quindi, per superare le difficoltà vi voglio proporre un metodo utile per disegnare le strutture di Lewis anche per le molecole più complesse. Vediamo come si può disegnare la struttura dello ione nitrato NO_3^- , secondo la IUPAC denominato ione triossonitrato (V). Vi prego di leggere attentamente e completamente le istruzioni che seguiranno; anche se all'inizio sembrano difficili da comprendere, vi assicuro che dopo un paio di prove sarete in grado di costruire molecole complesse con il minimo sforzo.

I fase) Si calcola il numero totale di elettroni esterni di tutti gli atomi presenti nella specie chimica. Si aggiunge un elettrone per ogni carica negativa presente (se si tratta di un anione) oppure si sottrae un elettrone per ogni carica positiva presente (se si tratta di un catione). Nell'anione nitrato, il numero totale di elettroni sarà:



atomo	n° di atomi	elettroni*	totale
N	1	5	5
O	3	6	18
		1 carica negativa	1
		Totale	24

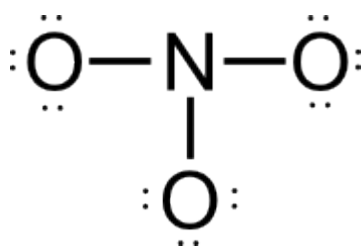
(*) per facilitare la compilazione della tabella, nella voce "elettroni" si può inserire il numero del

gruppo secondo la nomenclatura tradizionale (non quella IUPAC a 18 gruppi). Nel nostro caso l'azoto fa parte del V gruppo A, quindi metterà 5 elettroni a disposizione, l'ossigeno fa parte del IV gruppo A, quindi ogni atomo metterà a disposizione 6 elettroni.

II fase) Si posiziona l'atomo centrale sapendo che di solito è quello meno elettronegativo; inoltre idrogeno e alogeni di solito formano un solo legame, quindi vanno utilizzati a margine. Nel nostro esempio:

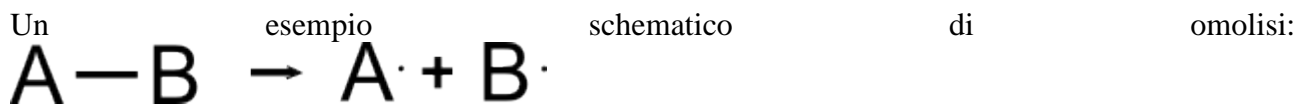


Si dividono gli elettroni totali in doppietti di elettroni e si disegnano prima i legami (che verranno rappresentati con un tratto) e successivamente i doppietti liberi (che verranno rappresentati con due punti). Nel nostro esempio i doppietti da collocare sono 12, dato che avevamo ottenuto 24 elettroni totali, cioè 12 coppie o doppietti. In questa fase non ci dobbiamo preoccupare della disposizione geometrica degli elementi costituenti la specie chimica; ce ne occuperemo dopo aver trovato la corretta struttura secondo Lewis .



Si sistemano i doppietti liberi cominciando dagli atomi periferici, cercando di far completare loro l'ottetto. Se per caso rimanesse dei doppietti, essi vanno sistemati sull'atomo centrale (nel nostro caso non ce n'è bisogno).

III fase) Si calcola la **carica formale** di ciascun atomo, partendo da quello centrale. La carica formale è quella che rimarrebbe sull'atomo considerato qualora tutti gli atomi legati ad esso fossero rimossi omoliticamente.



La carica formale si calcola così:
(n° di valenza) - [(n° di elettroni presenti nei doppietti liberi) + 1/2 (n° di elettroni impegnati nei legami)]

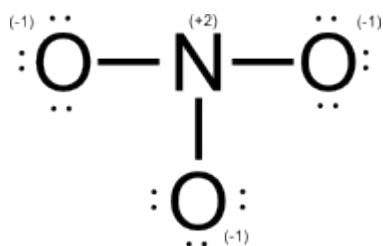
Il numero di valenza si ottiene dal numero del gruppo di appartenenza, secondo la nomenclatura tradizionale. Dopo vi mostrerò come fare questo calcolo in una maniera molto più rapida e pratica.

Calcoliamo la carica formale dell'azoto e dell'ossigeno (per quest'ultimo elemento basta farlo una volta, dato che sono uguali).

Carica			formale				dell'azoto
5	-	[(0)	+	1/2	(6)]	=	(+2)
Carica			formale				dell'ossigeno
6	-	[(6)	+	1/2	(2)]	=	(-1)

Nel caso in cui ottenessimo zero per qualche elemento, per convenzione la carica formale nulla non viene indicata.

Poniamo le cariche formali calcolate per gli elementi costituenti il nostro ione:



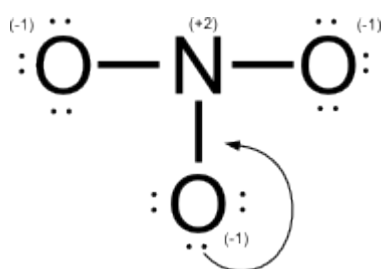
IV fase) Test della struttura. Si studia l'atomo centrale: se esso ha una carica formale uguale, per quantità e segno, alla carica della specie chimica oppure se ha una carica formale negativa, la struttura è corretta. Non è il nostro caso, quindi dobbiamo modificare la struttura. Disegniamo un legame multiplo tra un atomo periferico e quello centrale, utilizzando un doppietto libero preso dall'atomo periferico con la carica formale più negativa. Quante volte dobbiamo compiere questa operazione?

Individuiamo due casi:

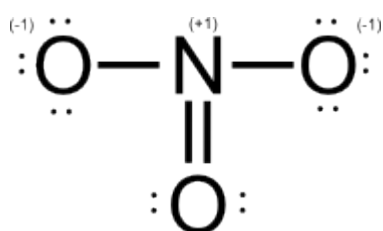
a) se l'atomo centrale fa parte del secondo periodo, si continua ad aggiungere legami finché l'atomo centrale non possiede un ottetto completo;

b) se l'atomo centrale fa parte del terzo periodo o di un periodo superiore al terzo, si continua fino a che l'atomo centrale non raggiunge una carica formale nulla, oppure finché non ha due doppi legami.

Tornando al nostro esempio, vediamo che l'atomo centrale non supera il test della struttura dato che l'azoto possiede la carica formale (+2). Dato che l'azoto fa parte del secondo periodo, aggiungiamo legami fino a che esso non abbia raggiunto l'ottetto. Possiamo utilizzare uno qualsiasi degli atomi di ossigeno, dato che hanno carica formale equivalente.

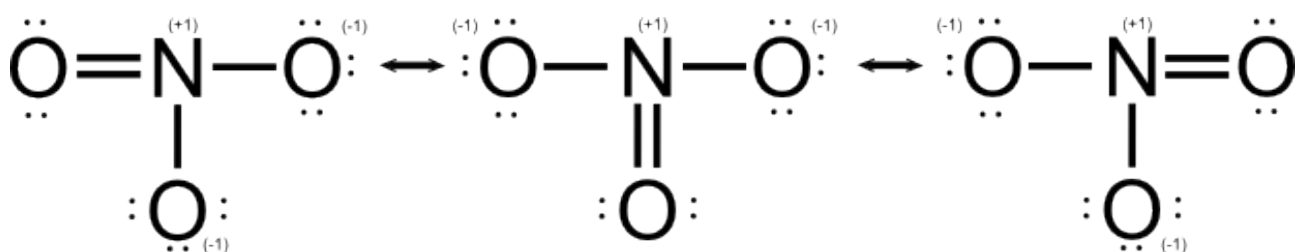


La conseguente struttura sarà:

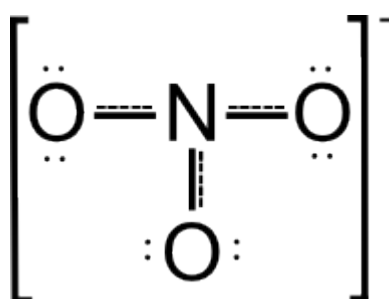


L'azoto ha l'ottetto completo: abbiamo disegnato la struttura di Lewis corretta. Notate che la carica totale dell'anione è pari a -1, come era prevedibile.

Per essere rigorosi, devo far notare che la struttura così disegnata è solo una delle possibili strutture dello ione nitrato. Dobbiamo infatti considerarla una delle **strutture di risonanza**, tutte ugualmente valide, con cui possiamo rappresentare l'anione nitrato. Infatti l'anione nitrato andrebbe descritto così: la freccia a doppia punta sta ad indicare le possibili forme di risonanza:



Più numerose sono le strutture di risonanza, maggiore è la stabilità della molecola. La struttura che le racchiude tutte prende il nome di **ibrido di risonanza**.



Bisogna fare alcune considerazioni a proposito dell'ibrido di risonanza:

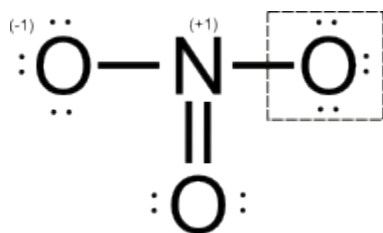
- tutti i legami ossigeno-azoto sono equivalenti (da misure effettuate si è visto che hanno uguale lunghezza, pari a 127 picometri);
- la carica negativa viene divisa tra i tre atomi di ossigeno; è come se ciascuno di essi avesse 2/3 di carica negativa;
- l'ibrido di risonanza mostra solo nove doppietti elettronici dei dodici iniziali; gli altri tre sono delocalizzati sui quattro atomi.

Per velocizzare il calcolo della carica formale si può utilizzare questo metodo:

- attorno all'atomo considerato tracciamo un lieve segno che comprenda tutti i doppietti liberi di quell'atomo e che tagli a metà i legami che l'atomo considerato ha instaurato con gli altri elementi costituenti la specie chimica;
- contiamo tutti gli elettroni contenuti all'interno dell'area delimitata e li sottraiamo al numero

del gruppo di appartenenza dell'elemento considerato.

Esempio:



da cui si vede che l'ossigeno di destra ha una carica totale pari a 6 (il numero di elettroni esterni dell'ossigeno, nonché il numero del gruppo) meno 7 (tre doppietti liberi più l'elettrone condiviso nel legame covalente con l'azoto): totale (-1)

Bibliografia

McMurry - Fay - **Chemistry** (fourth edition) - Prentice Hall

Hamilton, W.C. (1957) **A neutron crystallographic study of lead nitrate** - *Acta Cryst.* 10: 103–107.
doi:10.1107/S0365110X57000304

Nowotny, H.; G. Heger (1986) - **Structure refinement of lead nitrate** - *Acta Cryst.* C42: 133–35.
doi:10.1107/S0108270186097032