

6

Teoria VSEPR

Momento dipolare molecolare

Teoria VSEPR

- VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion (Repulsioni delle coppie elettroniche dello strato di Valenza). *Ogni gruppo di elettroni di valenza attorno ad un atomo centrale si dispone il più lontano possibile dagli altri per minimizzare le repulsioni.*
- **La Teoria VSEPR predice la forma di una molecola in base alla sua Formula di Lewis.**
- La struttura di Lewis di per se non indica la forma della molecola, solo la connettività degli atomi e la disposizione degli elettroni di valenza di legame e di non-legame.
- Le repulsioni tra i diversi gruppi di elettroni di legame e le coppie isolate determinano la forma 3D di una molecola. VSEPR usa la struttura di Lewis per identificare i diversi gruppi di elettroni.

Analogia a Palloncini per la Mutua Repulsione dei Gruppi di Elettroni



Due

Tre

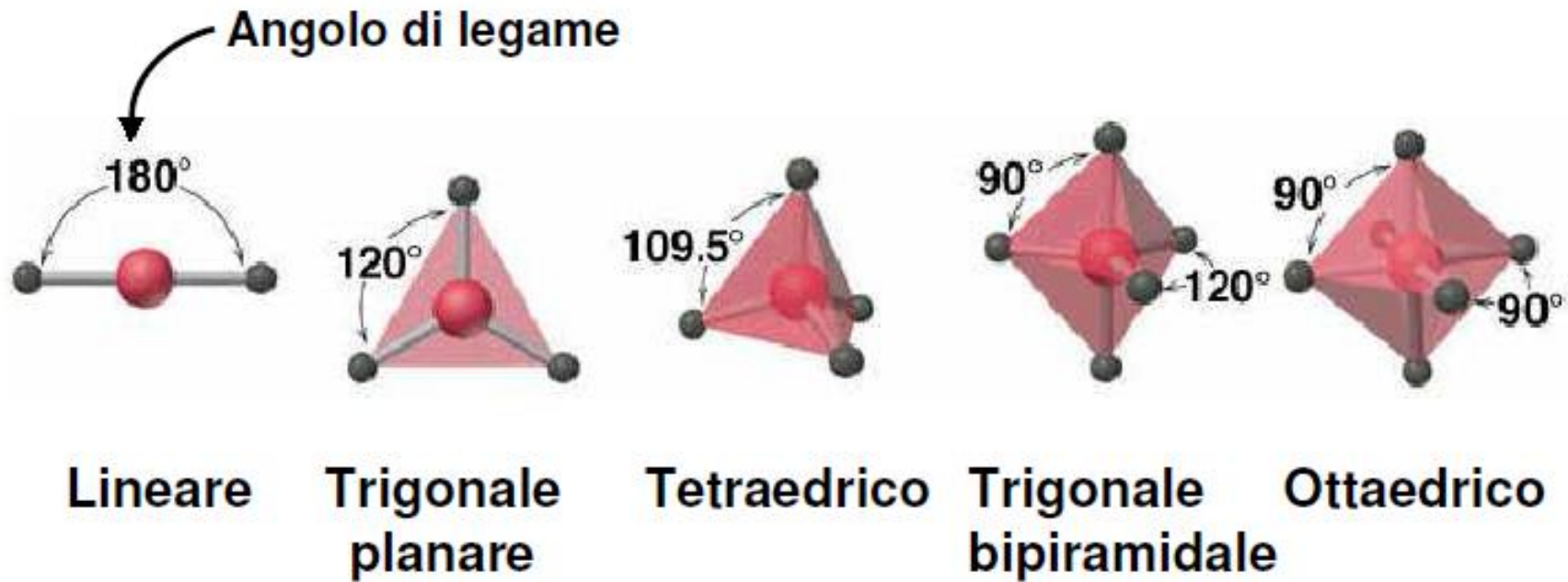
Quattro

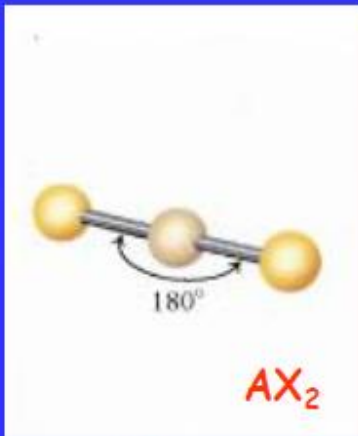
Cinque

Sei

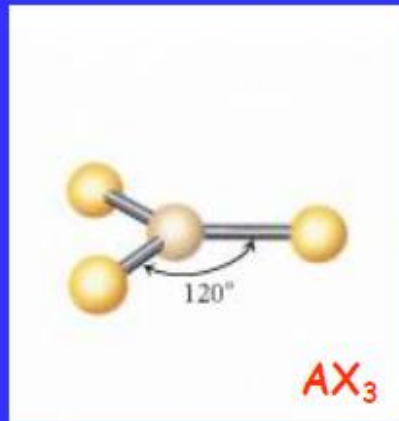
Numero di Gruppi di Elettroni

Geometrie delle Coppie Elettroniche su un Atomo Centrale

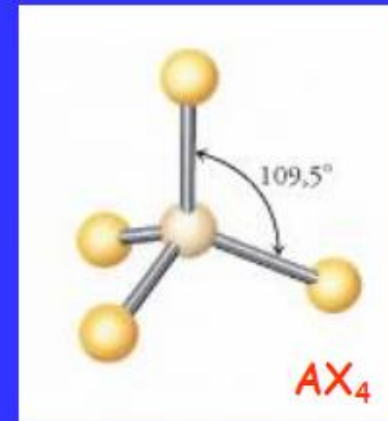




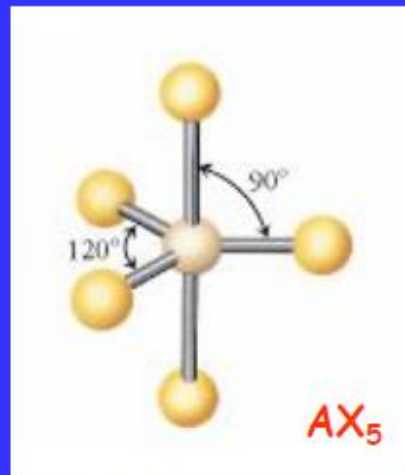
Lineare



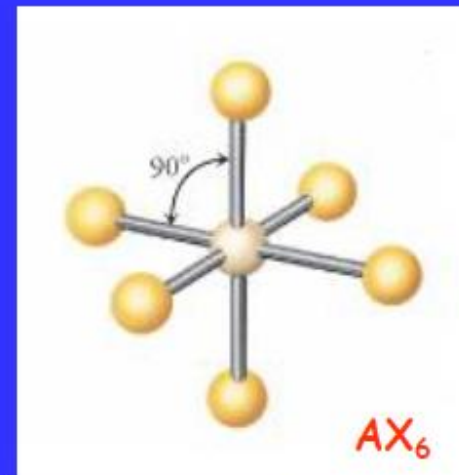
Trigonale
planare



Tetraedrica



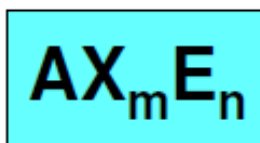
Trigonale
bipiramidale



Ottaedrica

Uso delle Strutture di Lewis per Classificare i Gruppi di Elettroni su un Atomo Centrale

Classificare ciascun atomo centrale con la notazione di forma generale



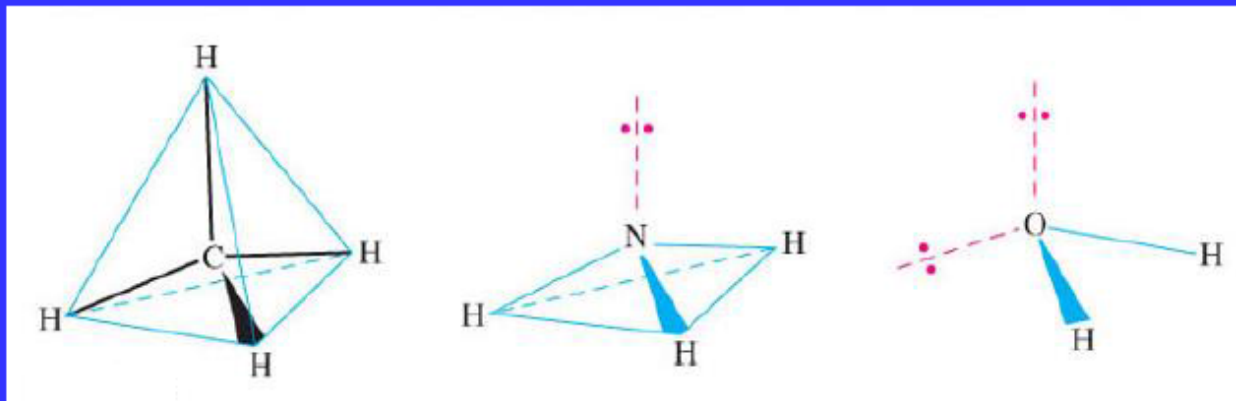
A = atomo centrale.

X = atomo(i) circostanti.

E = coppia elettronica su A.

m,n = interi indicanti, rispettivamente, i numeri di atomi legati e coppie elettroniche non condivise.

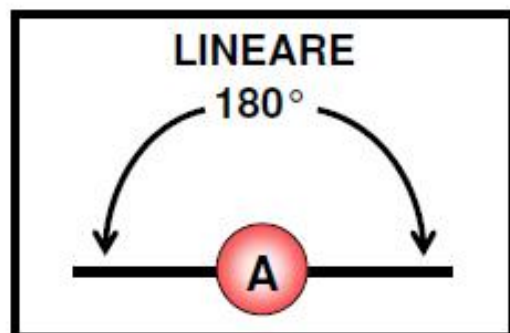
La geometria molecolare vera e propria si riferisce alle posizioni degli atomi e non delle coppie solitarie. Essa è quindi determinata direttamente solo dalla disposizione delle coppie leganti in quanto solo a queste corrisponde un atomo legato all'atomo centrale. Tuttavia la presenza di coppie solitarie altera la disposizione delle coppie leganti e pertanto influenza indirettamente la geometria molecolare. Ad esempio le seguenti tre molecole hanno tutte quattro coppie totali disposte quindi tetraedricamente ma un diverso numero di coppie leganti:







Uso della Teoria VSEPR per Determinare la Forma Molecolare

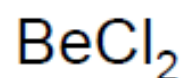
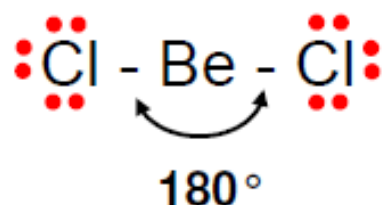
- 1) *Scrivere la struttura di Lewis* dalla formula molecolare per visualizzare la disposizione relativa degli atomi ed il numero di gruppi di elettroni.
- 2) *Assegnare una disposizione di gruppi elettronico* contando tutti i gruppi di elettroni (di legame più non-legame) attorno all'atomo centrale.
- 3) *Predire l'angolo di legame ideale* dalla disposizione dei gruppi elettronici e *la direzione di ogni deviazione* causata dalle coppie solitarie o dai doppi legami.
- 4) *Disegnare e assegnare il nome alla forma molecolare* contando separatamente i gruppi di legame e quelli di non-legame.

L'unica Geometria Molecolare della Disposizione del Gruppo Elettronico Lineare



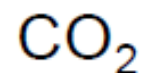
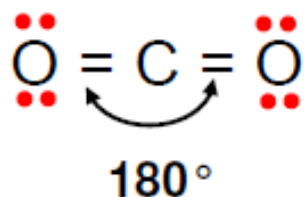
Classe	Geometria
AX_2	 Lineare
Esempi : CS_2 , HCN, BeF_2	
A = 	X = 
E = 	
Legenda	

Geometria AX₂ – Geometria Lineare

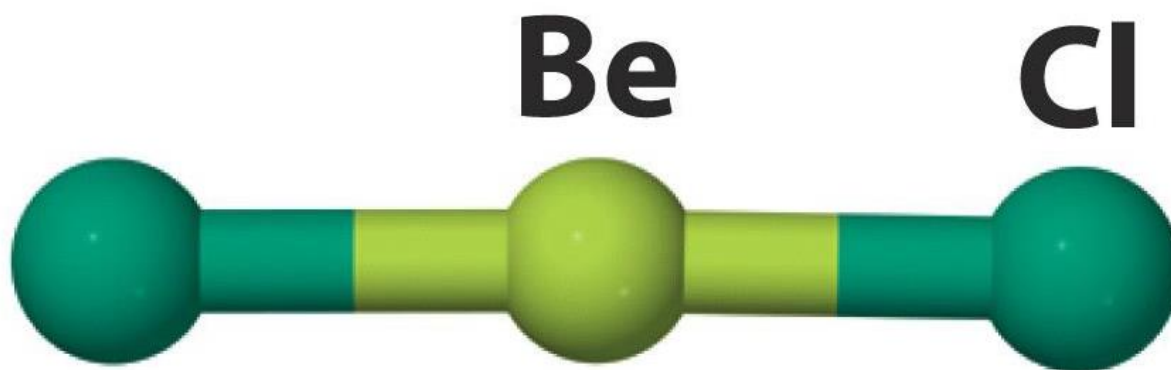


Geometria Molecolare
= **Lineare**

Nel cloruro di berillio gassoso l'atomo centrale (Be) non ha un ottetto di elettroni, ed è elettrone-deficiente. Anche altri elementi alcalino-terrosi (II gruppo) hanno la stessa configurazione elettronica di valenza ma la geometria lineare è tipica del Berillio.



Anche il biossido di carbonio è una molecola lineare, ma perché possiede doppi legami carbonio-ossigeno.



Beryllium chloride, BeCl₂

Disposizione a Gruppo Elettronico Trigonale Planare

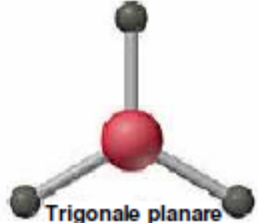
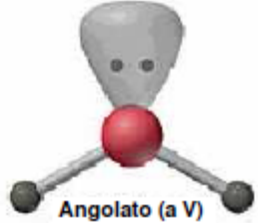
Planare

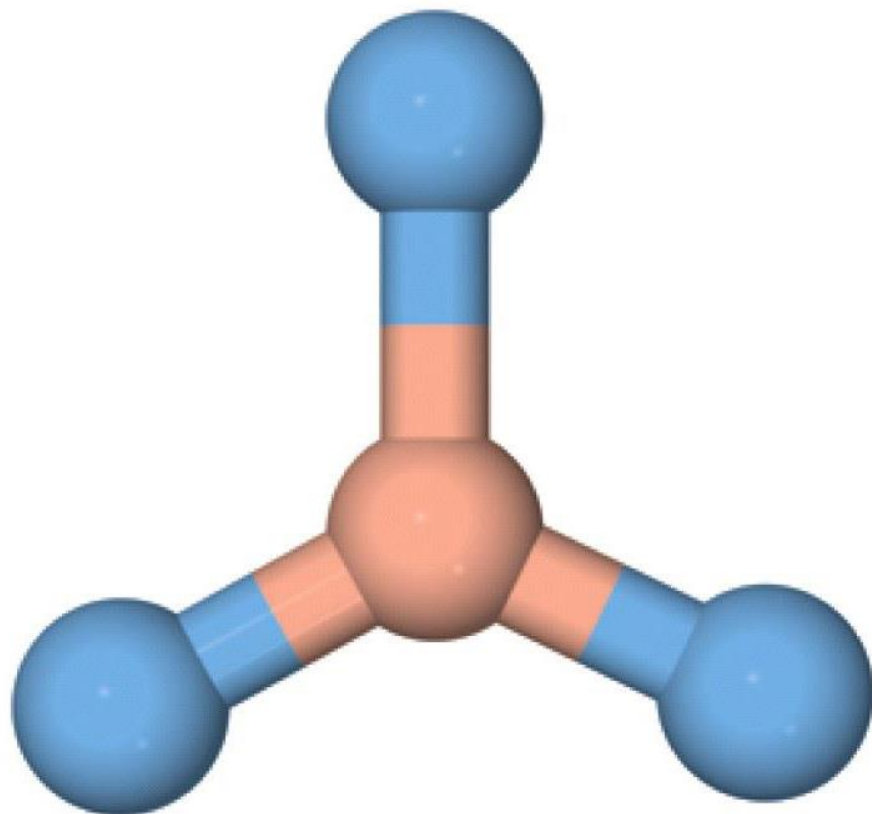
$AX_3 \rightarrow$ Trigonale Planare

SO_2 BF_3 NO_3^-

$AX_2E \rightarrow$ Geometria Angolata

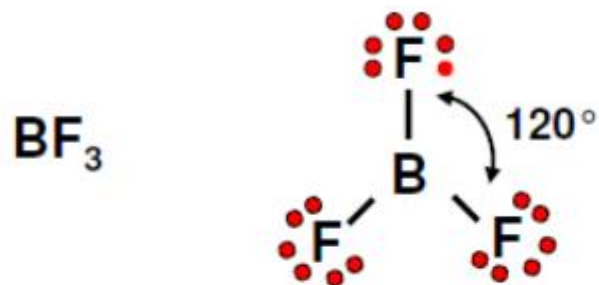
SO_2 O_3 $PbCl_2$

TRIGONALE PLANARE	
Classe	Forma
AX_3	 Trigonale planare
Esempi: SO_3 , BF_3 , NO_3^- , CO_3^{2-}	
AX_2E	 Angolato (a V)
Esempi: SO_2 , O_3 , $PbCl_2$, $SnBr_2$	

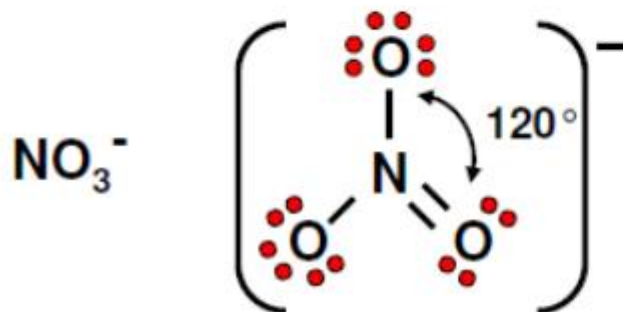


Boron trifluoride, BF₃

Geometria AX₃ - Trigonale Planare



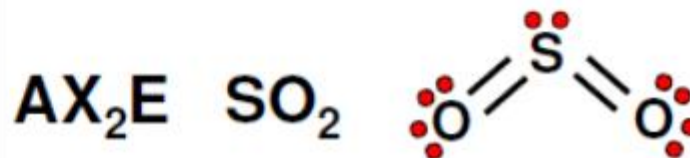
Trifluoruro di Boro



Ione Nitrato

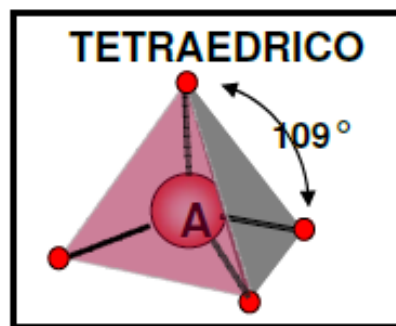
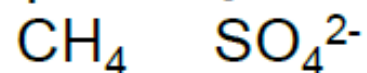
Tutta la famiglia del boro (IIIA) è caratterizzata da questa geometria. **Trigonale Planare!**

Le molecole AX₂E hanno una coppia solitaria al posto della 3^a coppia di legame, originando una geometria molecolare **angolata** piuttosto che **trigonale planare**.



Geometria Molecolare della Disposizione del Gruppo Elettronico Tetraedrico

AX₄ Esempi



AX₃E Esempi

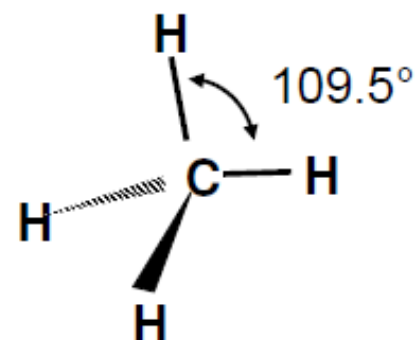
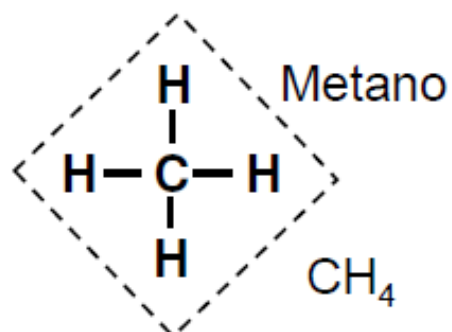


AX₂E₂ Esempi

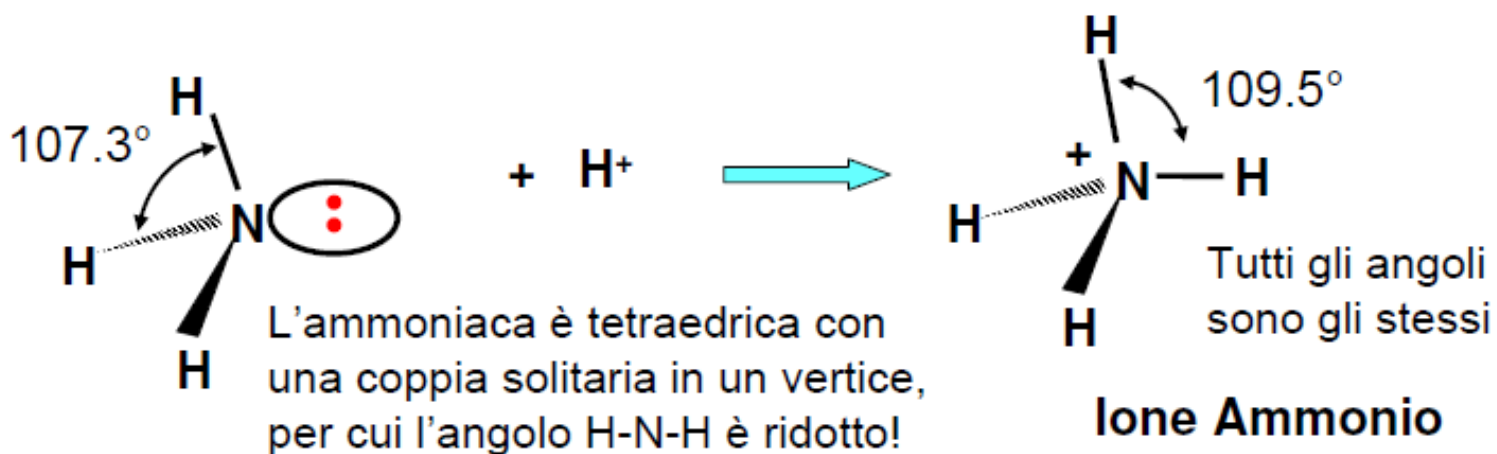


Classe	Forma
AX ₄	<p>Tetraedrica</p>
Esempi: CH ₄ , SiCl ₄ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	
AX ₃ E	<p>Trigonale piramidale</p>
Esempi: NH ₃ , PF ₃ , ClO ₃ , H ₃ O ⁺	
AX ₂ E ₂	<p>Angolata (a forma di V)</p>
Esempi: H ₂ O, OF ₂ , SCl ₂	

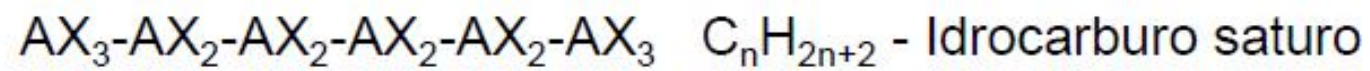
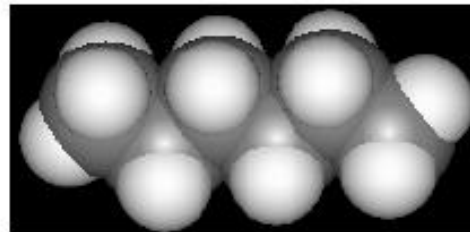
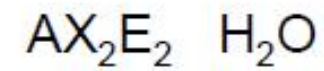
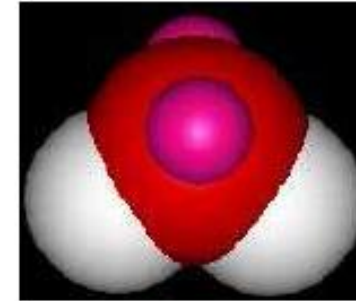
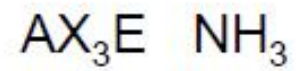
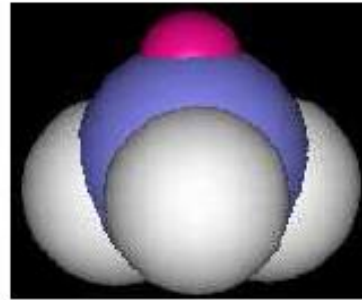
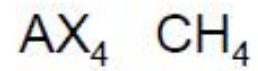
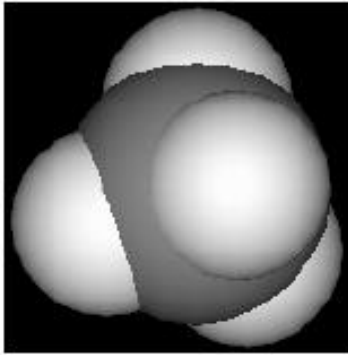
Geometria AX₄ - Tetraedrica

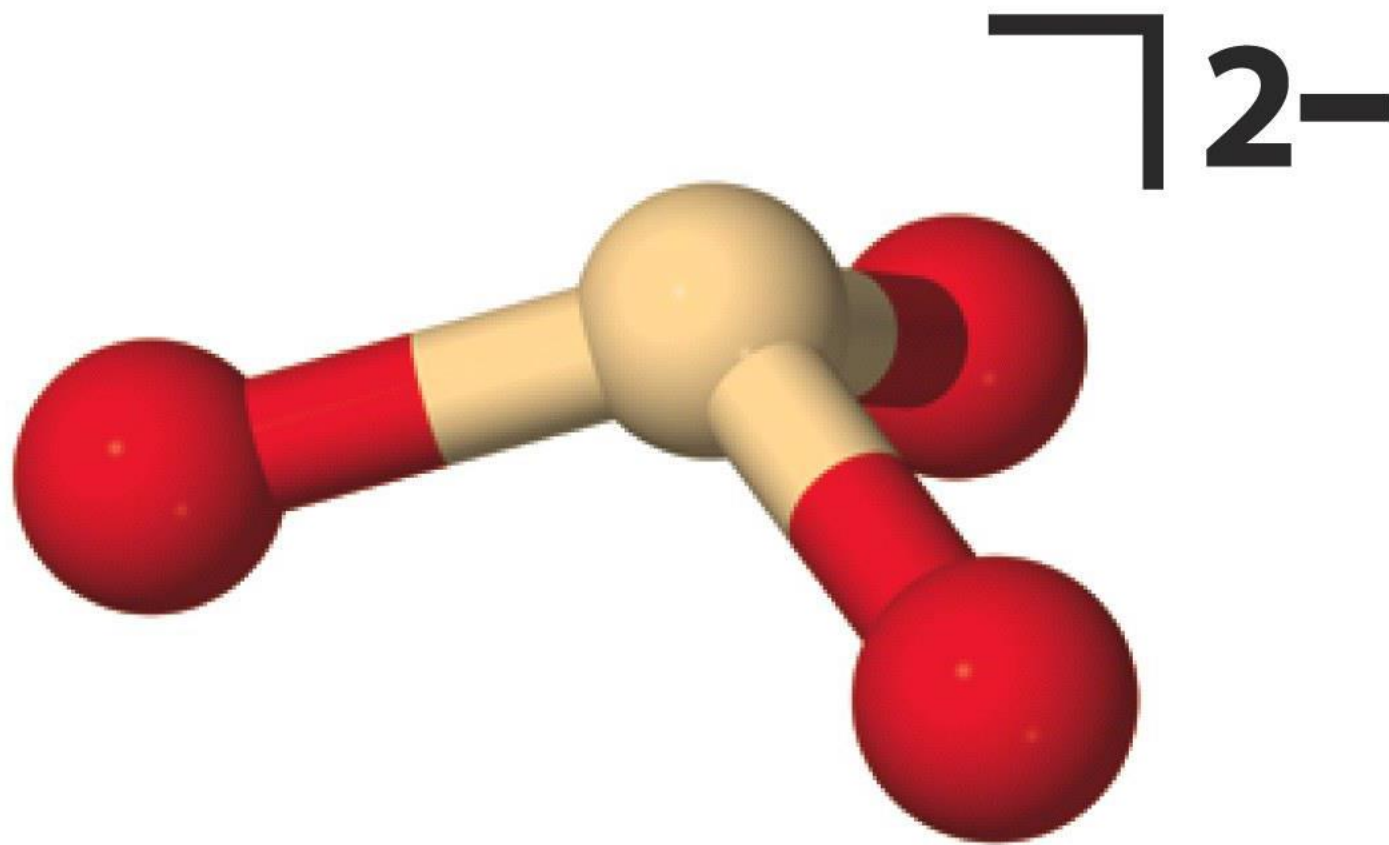


Tutte le molecole o ioni con quattro gruppi di elettroni attorno all'atomo centrale adottano la **disposizione tetraedrica**.



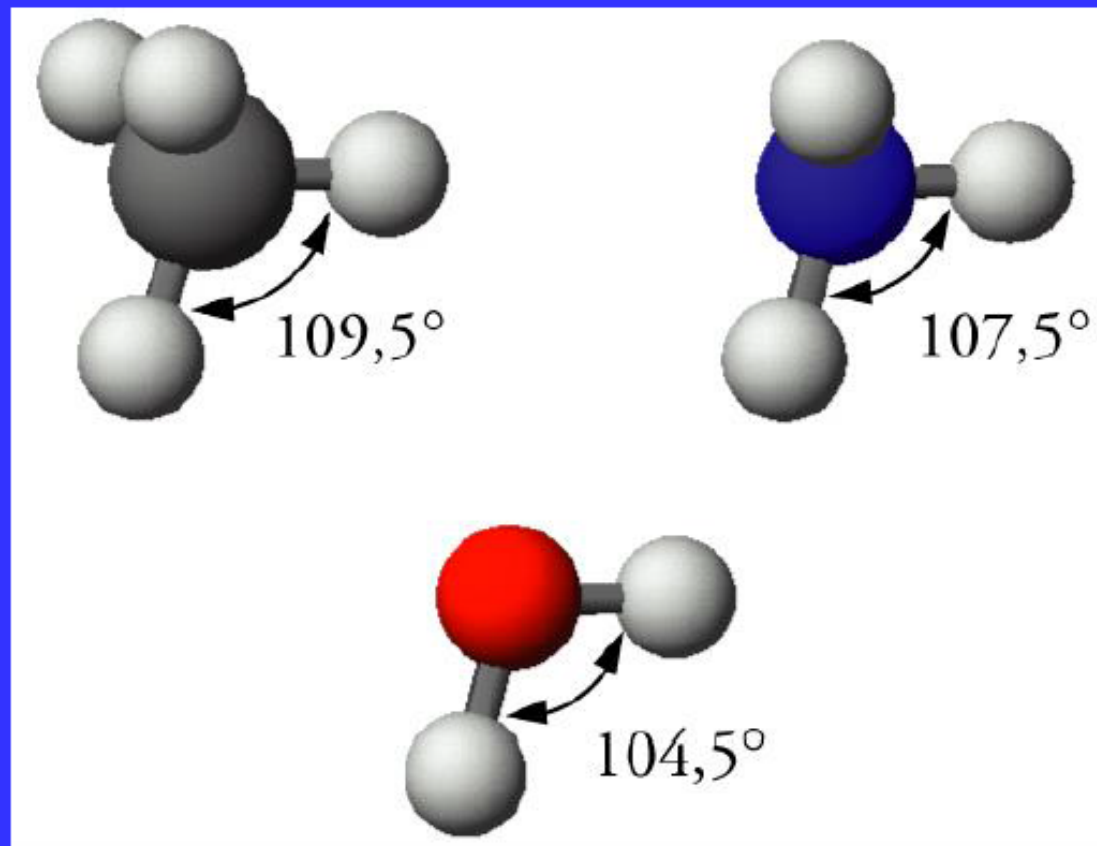
Geometria Tetraedrica





b) Sulfite ion, SO_3^{2-}

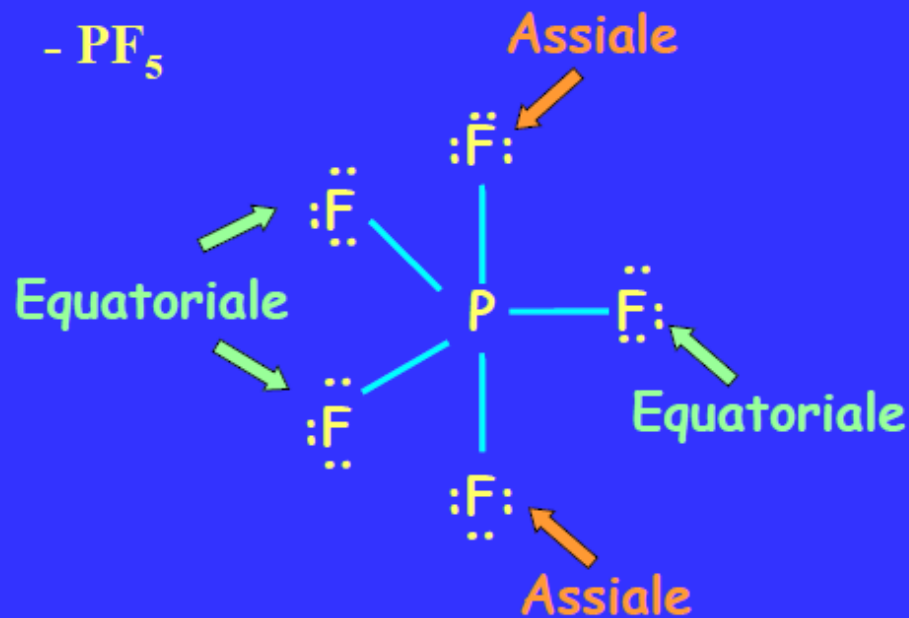
L'angolo $\hat{H}XH$ diminuisce rispetto al valore regolare di $109,5^\circ$ per NH_3 e ancora di più per H_2O (2 coppie solitarie invece di una di NH_3)



Molecole con 5 coppie di valenza sull'atomo centrale

Corrispondono a situazioni in cui non è rispettata la regola dell'ottetto

- PF₅



5 coppie di legame
Geometria trigonale
bipiramidale

$$\text{F}_{\text{eq}} \hat{\text{P}} \text{F}_{\text{eq}} = 120^\circ$$

$$\text{F}_{\text{eq}} \hat{\text{P}} \text{F}_{\text{ax}} = 90^\circ$$

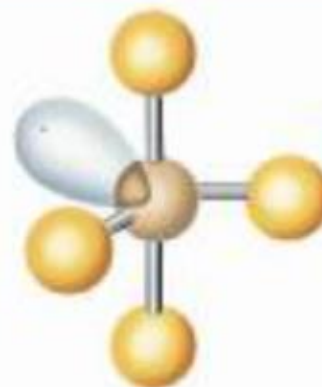
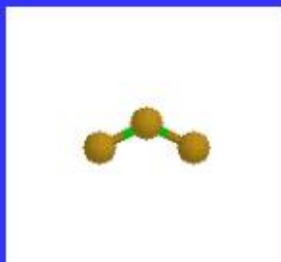
$$\text{F}_{\text{ax}} \hat{\text{P}} \text{F}_{\text{ax}} = 180^\circ$$

Le posizioni assiali ed equatoriali non sono equivalenti: nel caso della presenza di coppie solitarie queste preferiscono disporsi in posizione equatoriale in cui ha solo due coppie a 90°. In posizione assiale ne avrebbe tre a 90°.

- SF₄



4 coppie di legame
1 coppia solitaria



Ad alatalena



Geometria
tetraedrica
distorta

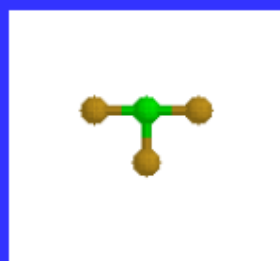
$$F_{eq}SF_{eq} < 120^\circ$$

$$F_{ax}SF_{ax} < 180^\circ$$

- ClF_3

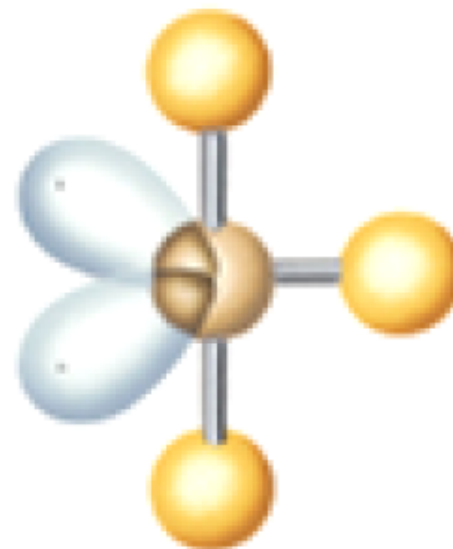


3 coppie di legame
2 coppie solitarie

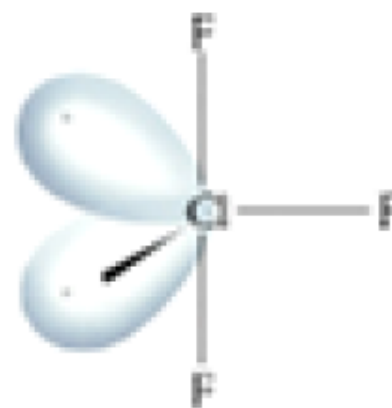


Geometria a forma di T

$\text{F}_{\text{eq}}\text{ClF}_{\text{ax}} < 90^\circ$



AT



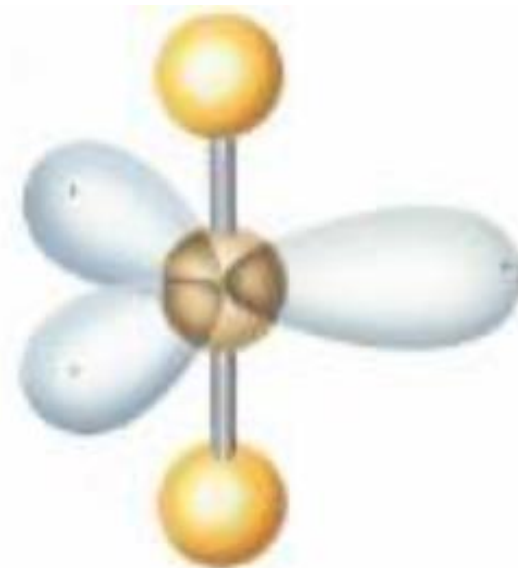
- XeF₂



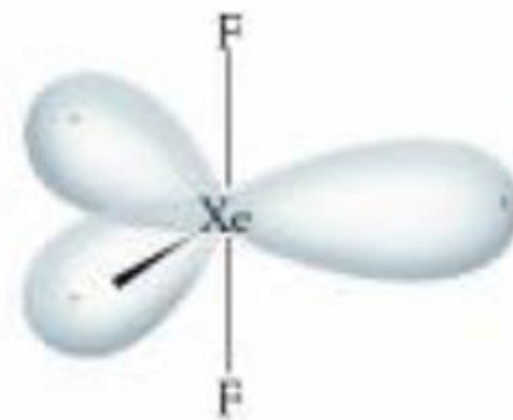
2 coppie di legame
3 coppie solitarie

Geometria lineare

$\text{F Xe F} = 180^\circ$

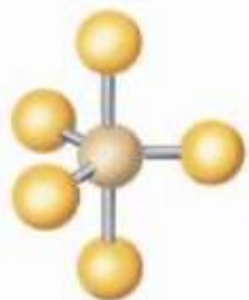


Lineare

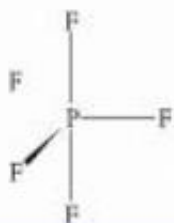


Cinque coppie di elettroni:

Nessuna coppia solitaria



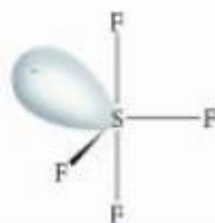
Bipiramidale triangolare



Una coppia solitaria



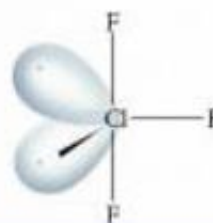
Ad alalena



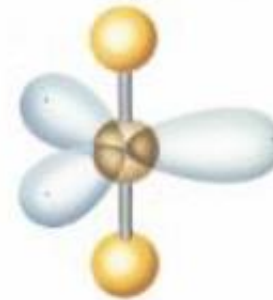
Due coppie solitarie



A T



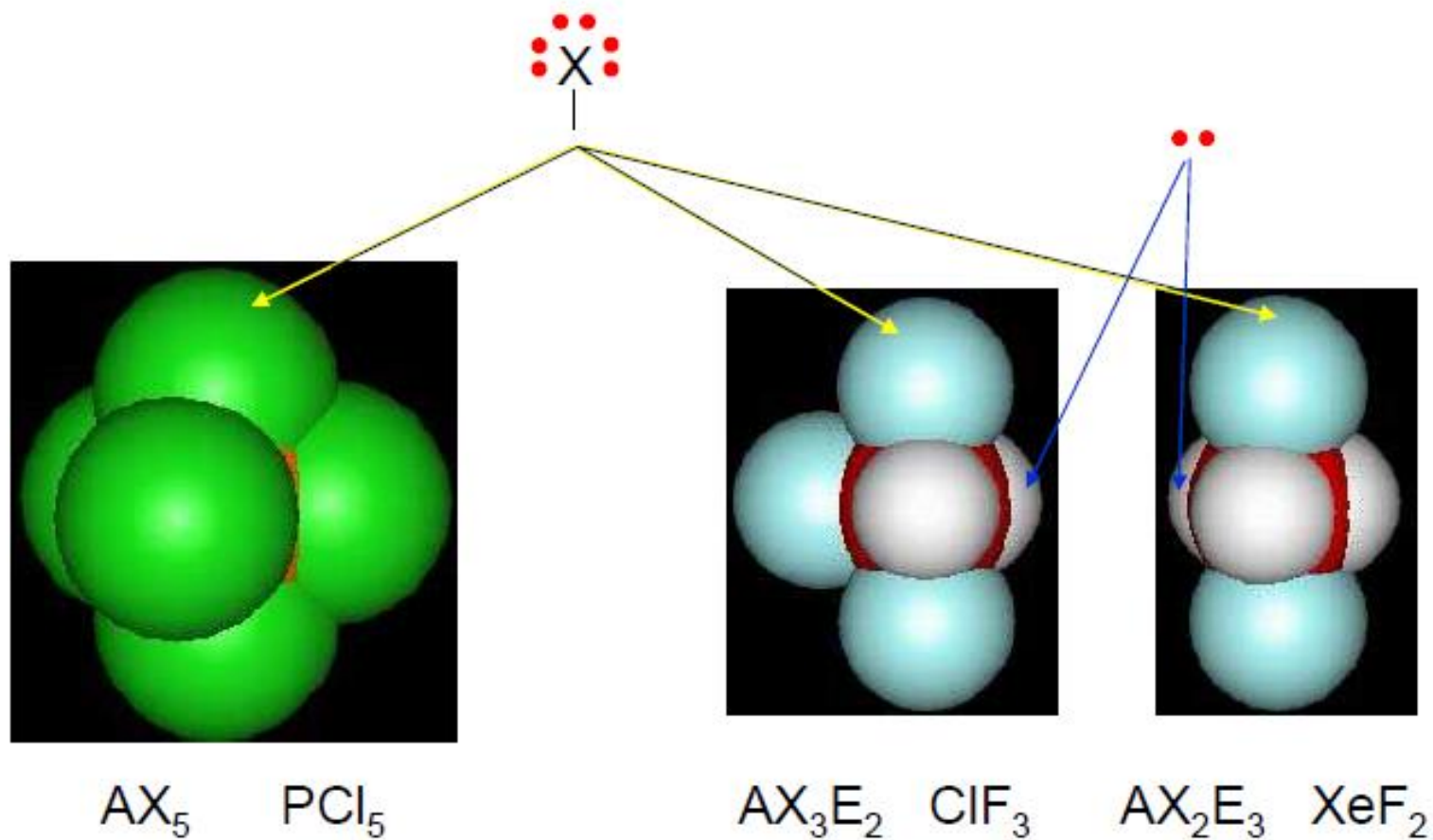
Tre coppie solitarie

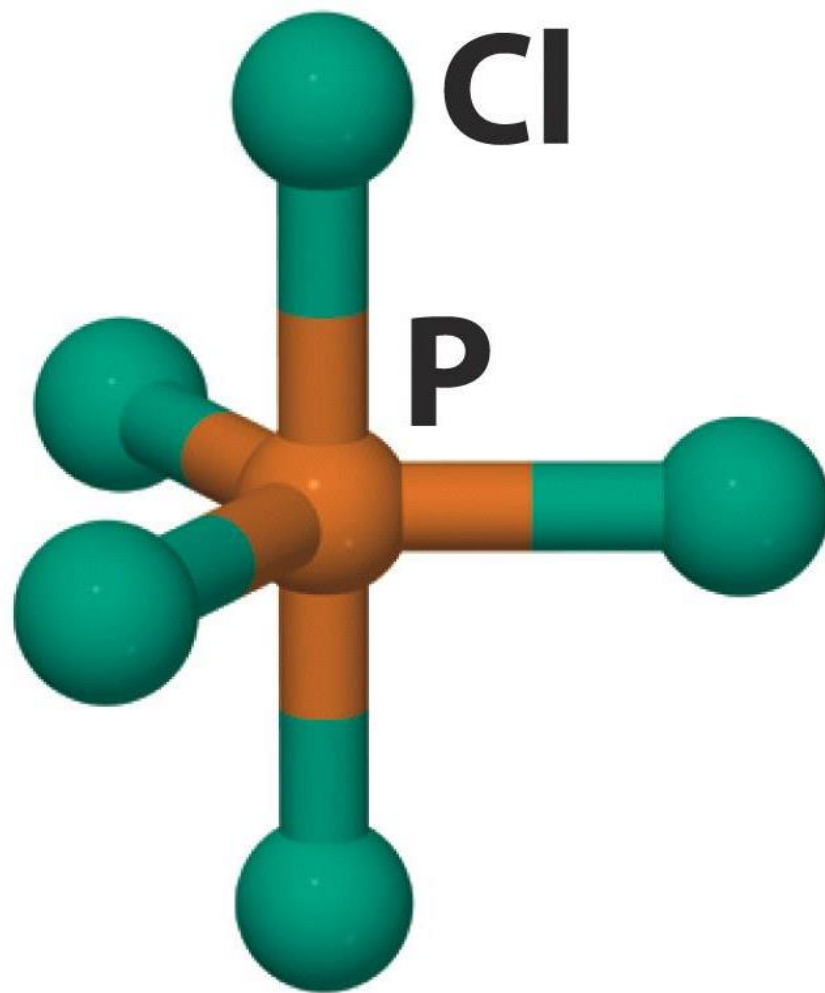


Lineare



AX_5 - Geometria Trigonale Bipyramidale





Phosphorus pentachloride, PCl₅

Forme Molecolari con Geometria del Gruppo Elettronico Ottaedrico

Ottaedrico AX_6 SF_6 Esempi:
 IOF_5



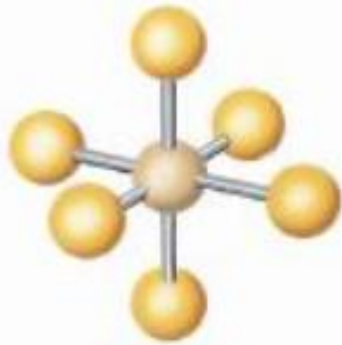
Piramidale Quadrato AX_5E $XeOF_4$ BrF_5 Esempi:

Planare Quadrato AX_4E_2 ICl_4^- XeF_4 Esempi:

Classe	Forma
AX_6	<p>Ottaedrico</p>
Esempi: SF_6 , IOF_5	
AX_5E	<p>Piramidale quadrata</p>
Esempi: BrF_5 , TeF_5 , $XeOF_4$	
AX_4E_2	<p>Planare quadrata</p>
Esempi: XeF_4 , ICl_4^-	

Sei coppie di elettroni:

Nessuna coppia solitaria



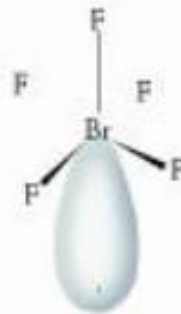
Ottadrica



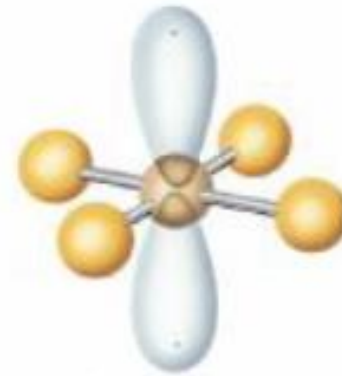
Una coppia solitaria



Piramidale quadrata

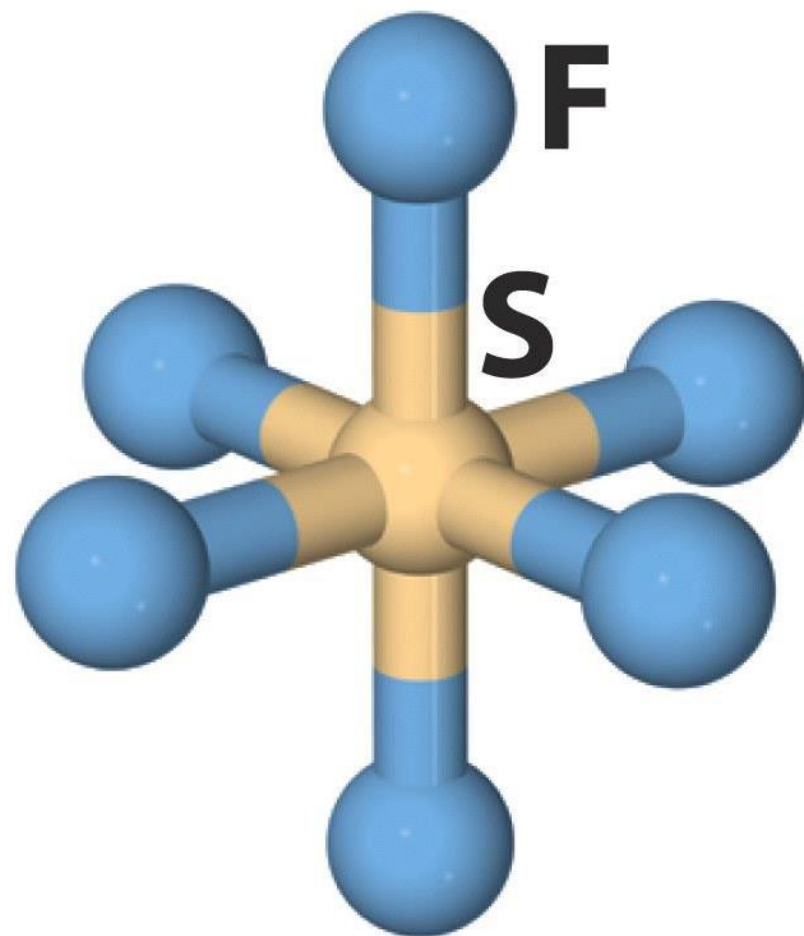


Due coppie solitarie



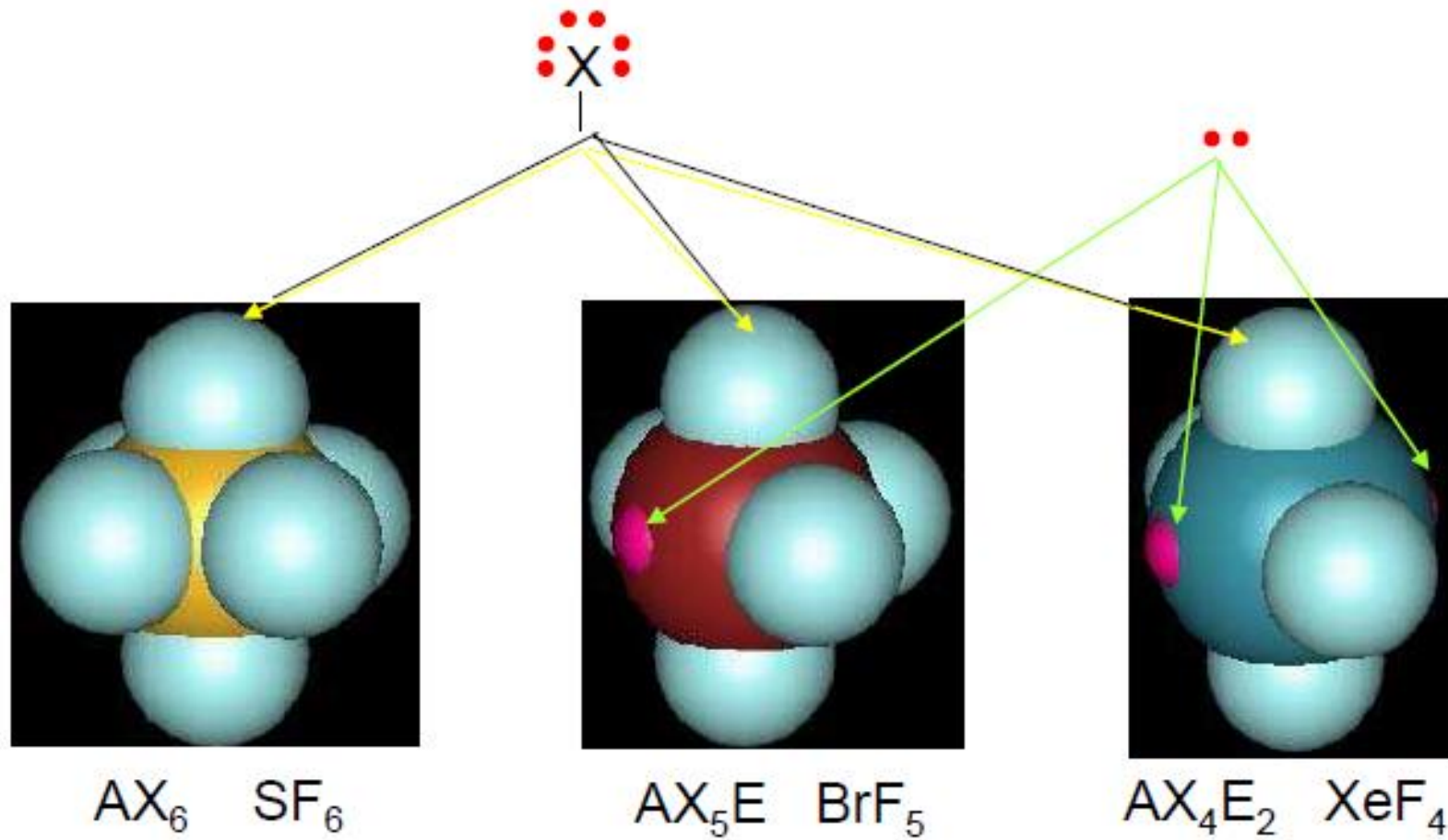
Planare quadrata





Sulfur hexafluoride, SF₆

Geometria AX_6 - Ottaedrica



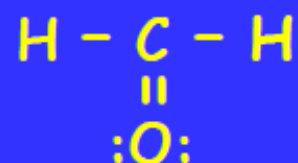
Applicazione a legami multipli

Il metodo VSEPR può essere applicato anche al caso in cui vi siano legami multipli (doppi o tripli) purchè si contino gli elettroni del legame multiplo (4 se doppio, 6 se triplo) come un'unica coppia di legame.

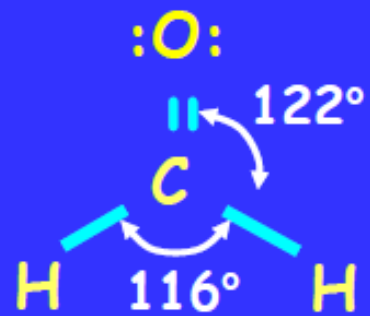
Esempi:

- H_2CO

la struttura di Lewis è



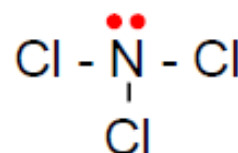
Le due coppie di elettroni leganti che costituiscono il doppio legame $\text{C}=\text{O}$ contano per una e si deve quindi considerare la geometria per tre coppie leganti, cioè **trigonale planare**



Un doppio legame occupa più spazio di uno singolo per cui $\hat{\text{OCH}} > 120^\circ$ e $\hat{\text{HCH}} < 120^\circ$

Predizione della Geometria Molecolare

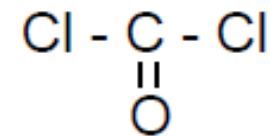
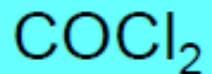
Problema: Determinare la geometria molecolare e gli angoli ideali di legame per : **a) NCl₃** **b) COCl₂**



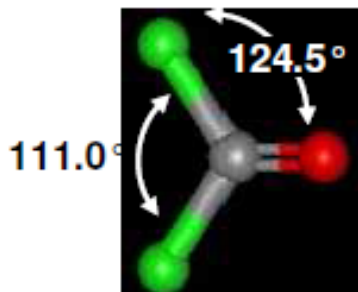
- 1) Scrivere la struttura di Lewis :
- 2) Assegnare la disposizione degli elettroni:
4 gruppi di elettroni attorno ad N,
(3 di legame, e 1 di non-legame), per cui la disposizione è tetraedrica.
- 3) Per la geometria tetraedrica, l'*angolo ideale* è 109.5°. Poiché c'è una coppia solitaria, il reale angolo di legame è minore di 109.5°.
- 4) Disegnare ed attribuire il nome alla forma molecolare:



**NCl₃ ha una geometria
trigonale piramidale**



- 1) Scrivere la struttura di Lewis :
- 2) Assegnare la disposizione degli elettroni: 3 gruppi di elettroni attorno al carbonio (due singoli, e uno doppio) portano ad una disposizione *trigonale planare*.
- 3) Predire gli angoli di legame: l'angolo ideale è 120°, ma il doppio legame tra il C e l'O deve comprimere l'angolo di legame Cl-C-Cl allontanando gli legami C-Cl.
- 4) Disegnare ed attribuire il nome alla forma molecolare:



Gli angoli di legame indicati sono determinati sperimentalmente.

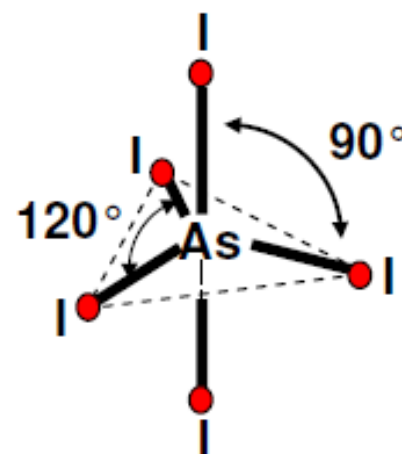
Problema: Determinare la geometria molecolare e predire gli angoli di legame (relativi a quelli ideali) di **(a)** AsI_5 , **(b)** BrF_5

(a) 1) Struttura di Lewis per AsI_5

2) Si hanno 5 coppie elettroniche, per cui la disposizione dei gruppi elettronici è *trigonale bipiramidale*.

3) Angoli di legame: siccome le coppie e^- e gli atomi circostanti sono in numero uguale, gli *angoli di legame ideali sono*: 120° tra i gruppi equatoriale 90° tra i gruppi assiali e equatoriali.

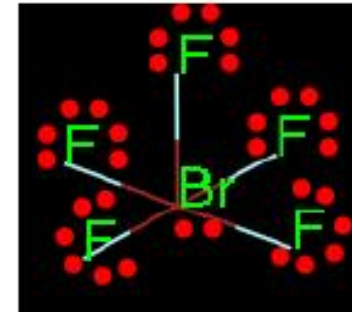
4) Geometria molecolare: **Trigonale bipiramidale**



b) BrF_5

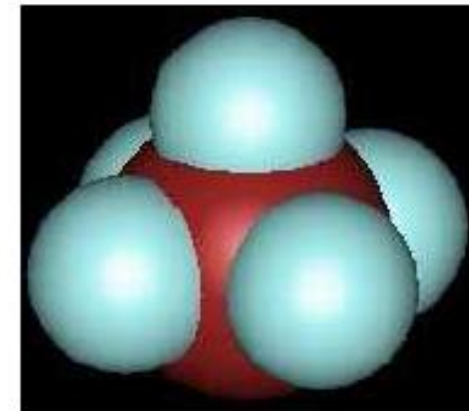
1) struttura di Lewis per BrF_5 :

2) Disposizione di Gruppi Elettronici
gruppo di 6 elettroni - ottaedrica!



3) Angoli di legami: la coppia solitaria
impone che tutti gli angoli sono $< 90^\circ$.

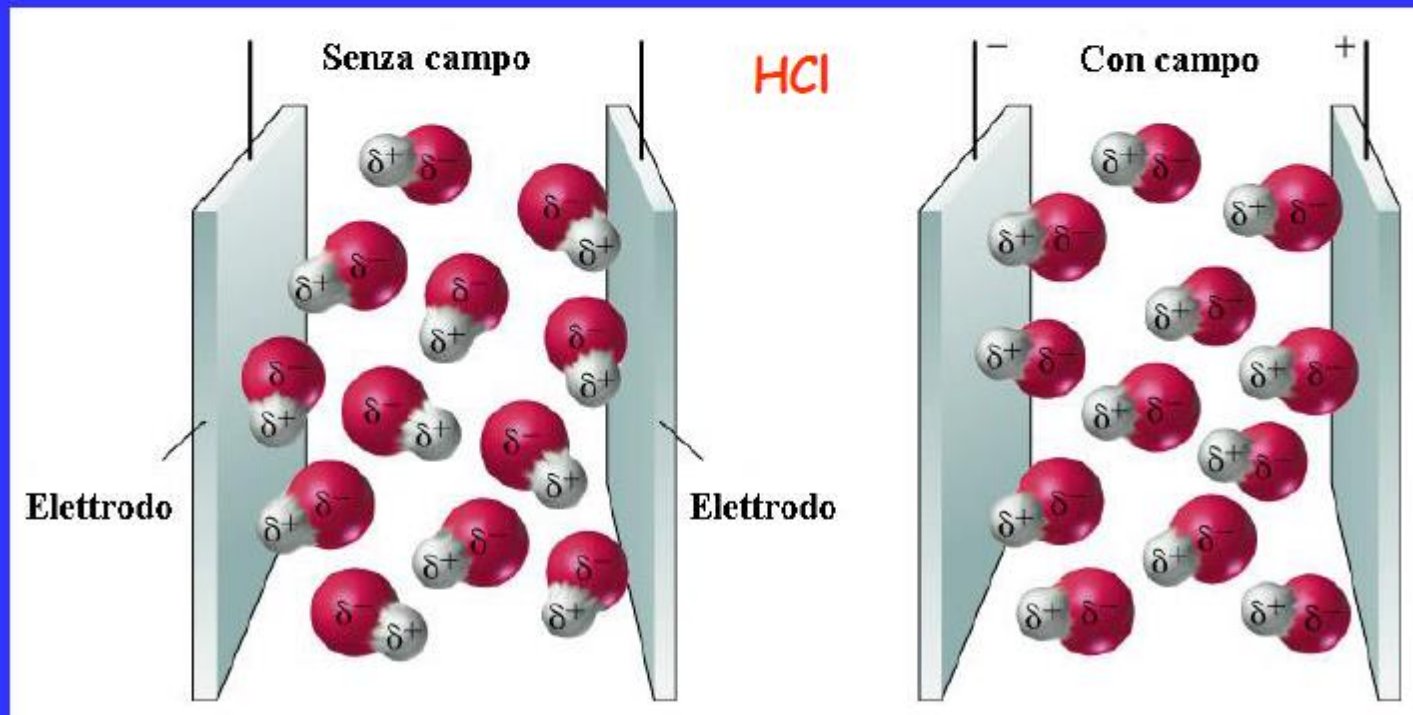
4) Geometria molecolare: una coppia solitaria,
e cinque coppie di legame determinano
la geometria quadrata piramidale.



Momento dipolare e geometria molecolare

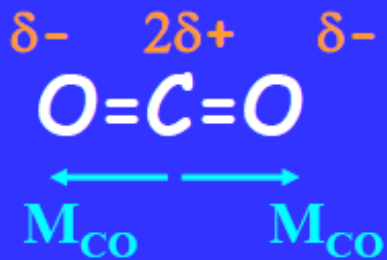
Informazioni sulla geometria molecolare possono essere dedotte dalla misura del momento dipolare della sostanza (misure di capacità $q/\Delta E$).

Le molecole polari sono orientate casualmente ma si orientano in presenza di un campo elettrico

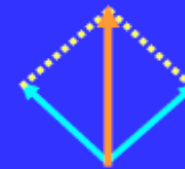
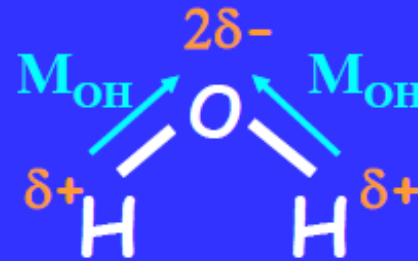


Il momento dipolare di una molecola poliatomico è dato dalla somma vettoriale dei momenti dipolari associati ai singoli legami.

In particolare il momento dipolare è nullo per molecole di elevata simmetria.



$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = \mathbf{0}$$

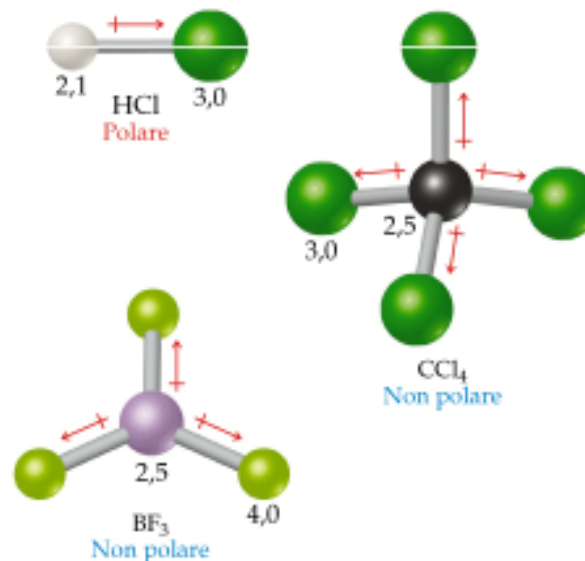


$$\mathbf{M}_{\text{tot}} \neq \mathbf{0}$$

$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = 1,94 \text{ D}$$

Un molecola AB_n non è polare se contemporaneamente:

- ❖ gli atomi (o gruppi) B sono disposti simmetricamente attorno all'atomo centrale A, secondo le geometrie lineare, trigonale, planare quadrata, tetraedrica, bipiramidale trigonale, ottaedrica...;
- ❖ gli atomi (o gruppi) B sono identici, *i.e.* hanno la stessa carica parziale.



La forma di una molecola è cruciale per comprenderne il comportamento fisico e chimico.

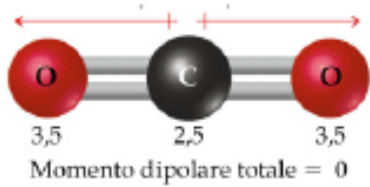
La polarità molecolare è una conseguenza diretta della forma della molecola e della polarità di legame.

Momento Dipolare (μ) = prodotto delle cariche opposte e della distanza tra queste.

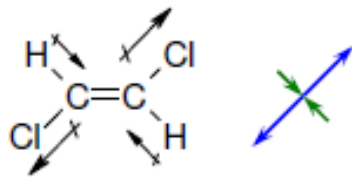
L'unità di μ è il debye, D ,

$$\text{con } 1 D = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

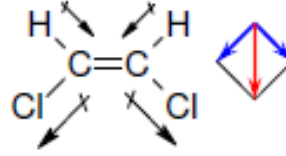
e C = Coulomb (la carica elettrica in unità S.I.).



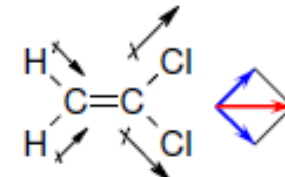
Regola del Parallelogramma



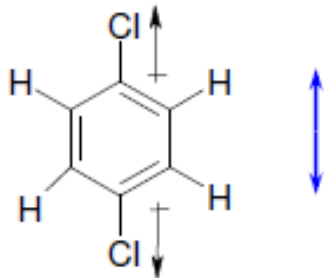
Apolare



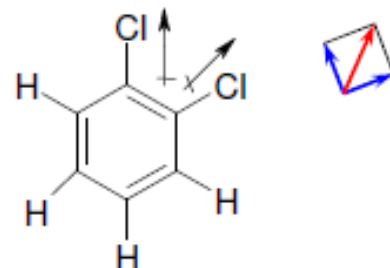
Polare, $\mu = 1.34 \text{ D}$



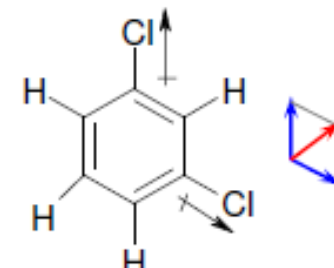
Polare, $\mu = 1.90 \text{ D}$



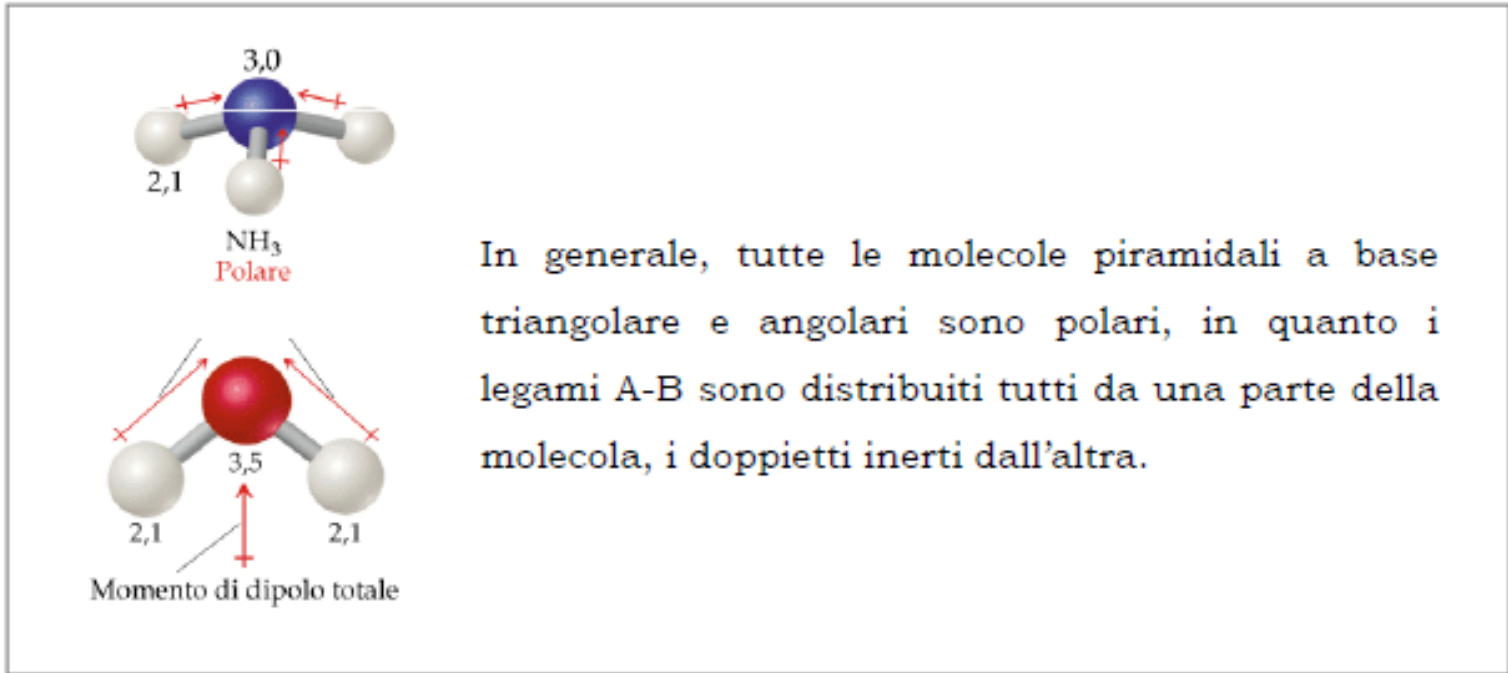
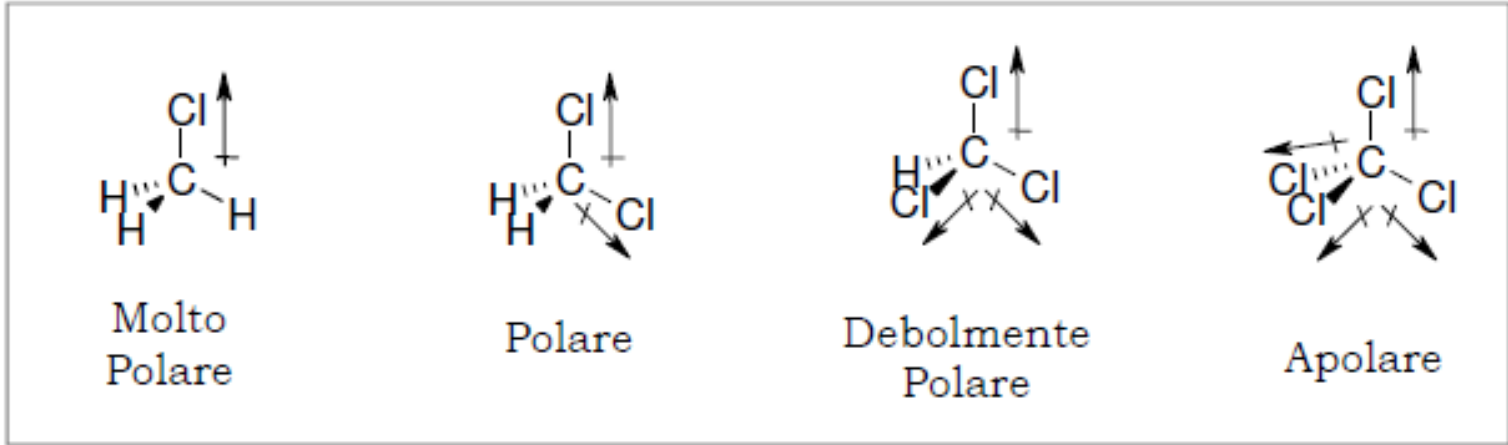
Apolare



Polare, $\mu = 2.50 \text{ D}$



Polare, $\mu = 1.72 \text{ D}$



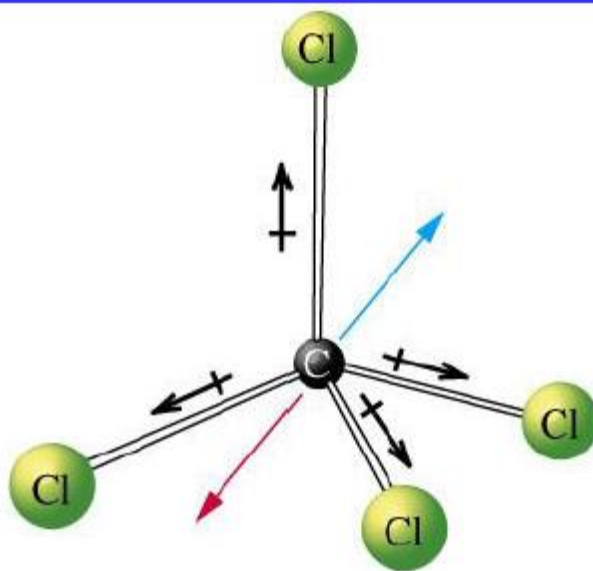
La polarità dell'acqua e i forni a microonde:

Le microonde utilizzate in un forno hanno frequenza di $2.45 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, scelta appositamente per non essere assorbita in modo significativo dalle molecole d'acqua, onde evitare il riscaldamento del cibo solo a livello superficiale.

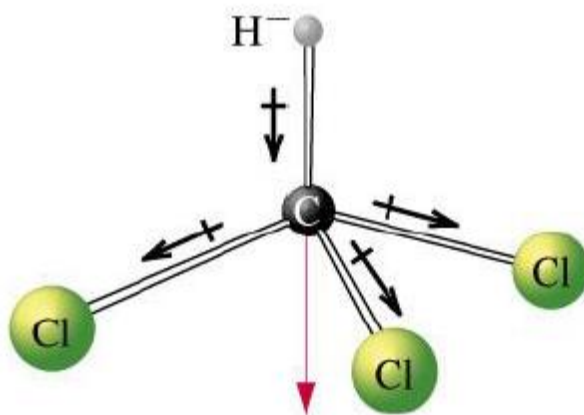
In generale, le microonde interagiscono con i dipoli elettrici di molecole polari. Nel caso di un cibo, dunque, principalmente con acqua, ma anche con grassi e zuccheri. In tal modo ne provocano un aumento del moto termico, i.e. della temperatura, che coinvolge poi, per trasferimento di calore, tutto il cibo e, in ultimo, il contenitore.

Si possono dimostrare le seguenti relazioni fra momento di dipolo e geometria molecolare:

• AX	Lineare	$M \neq 0$
• AX_2	Lineare	$M = 0$
	Piegata	$M \neq 0$
• AX_3	Trigonale planare	$M = 0$
	Trigonale piramidale	$M \neq 0$
	A forma di T	$M \neq 0$
• AX_4	Tetraedrica	$M = 0$
	Quadrato planare	$M = 0$
	Tetraedrica distorta	$M \neq 0$
• AX_5	Trigonale bpiramidale	$M = 0$
	Piramidale quadrata	$M \neq 0$
• AX_6	Ottaedrica	$M = 0$



(a) CCl_4 : Molecola non polare



(b) CHCl_3 : Molecola polare

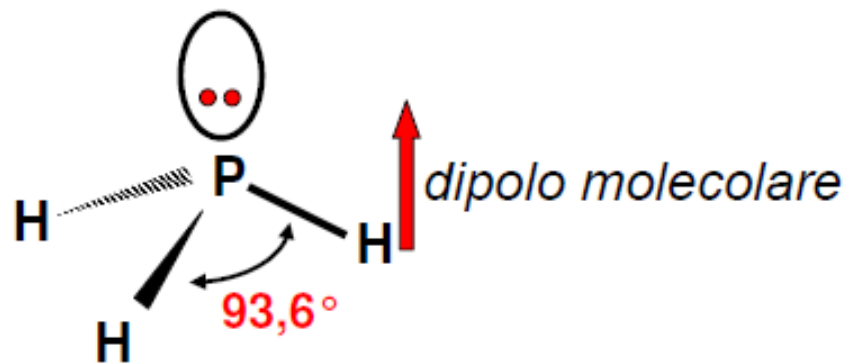
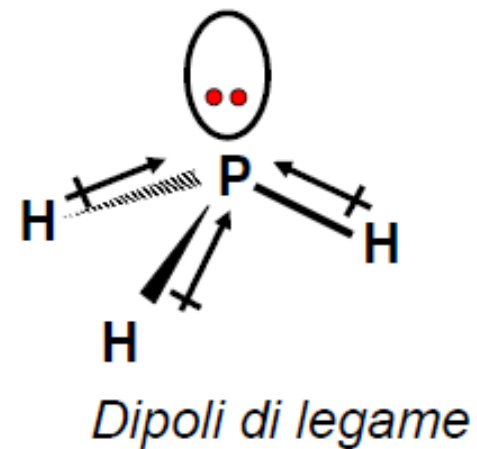
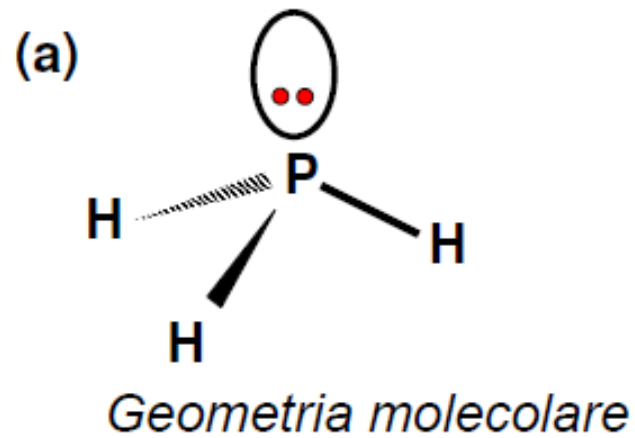
Problema

Usando le elettronegatività, predire se ognuna delle seguenti molecole è polare e mostrare la direzione dei dipoli di legame e il momento dipolare molecolare complessivo.

- (a) Fosfina, PH_3
- (b) Disolfuro di Carbonio, CS_2 (sequenza atomica SCS)
- (c) Cloruro di Alluminio, AlCl_3
- (d) Ossisolfuro di Carbonio, COS .

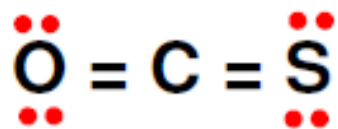
Piano:

- 1) Disegnare e attribuire il nome alla geometria molecolare.
- 2) Utilizzare i relativi valori di EN per determinare la direzione di della polarità di ciascun legame.
- 3) Determinare la polarità complessiva della molecola in base alla geometria combinando vettorialmente i momenti dipolari.

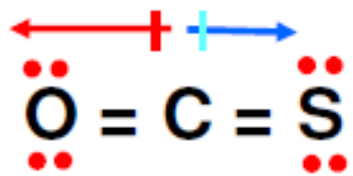


p.e. $-87,7^{\circ}\text{C}$, ins H_2O
 $\mu = 0,58 \text{ D}$, $pK_b = 10^{-28}$
 $d = 142 \text{ pm}$

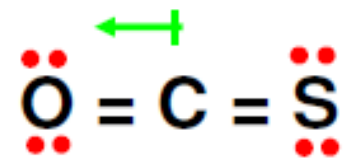
Ma **NH₃** $\mu = 1,46 \text{ D}$, $\text{H-N-H} = 107,8^{\circ}$



*geometria
molecolare*

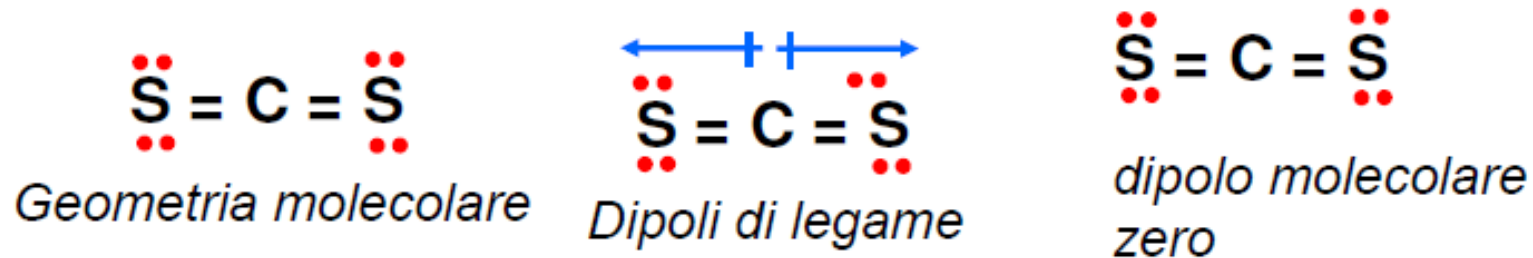


dipoli di legame

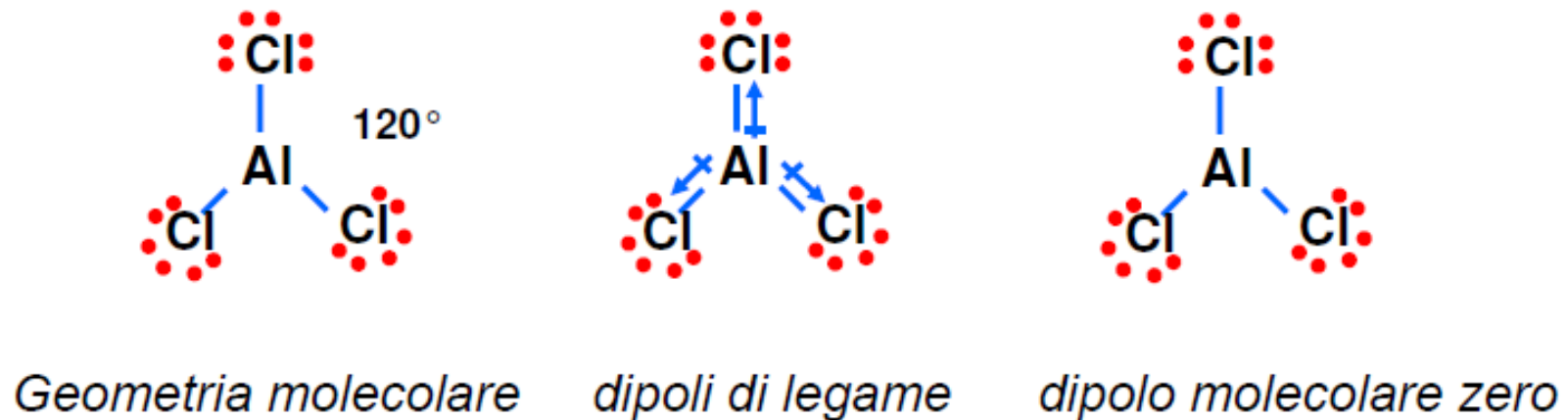


*dipolo molecolare
permanente*

(b) Disolfuro di Carbonio, CS₂

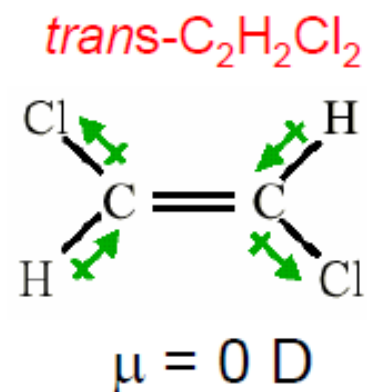
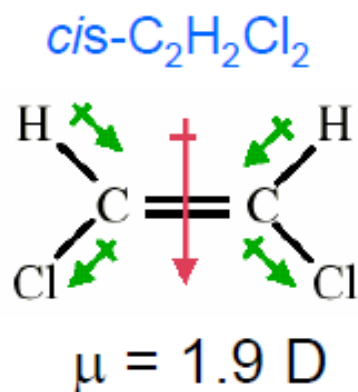


(c) Cloruro di Alluminio, AlCl₃ (esiste a R.T. come dimero!)

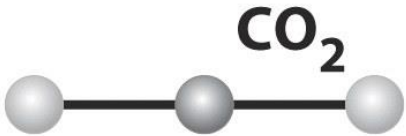
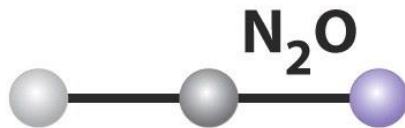
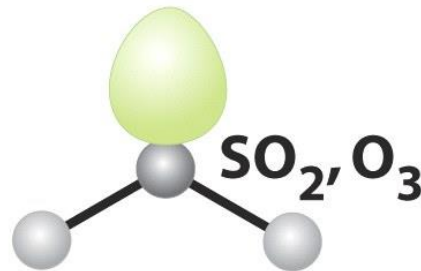

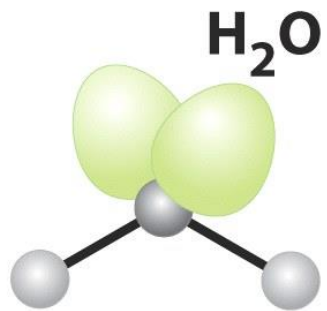


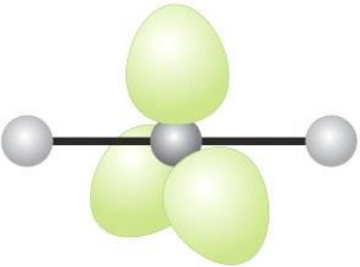
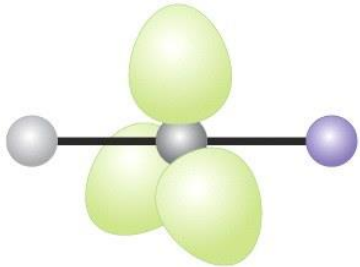
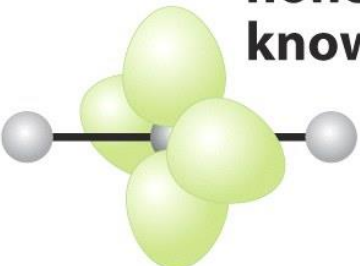
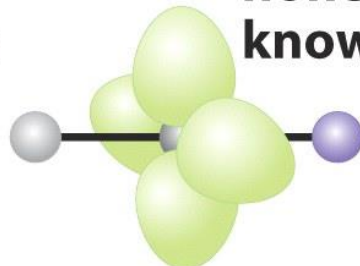
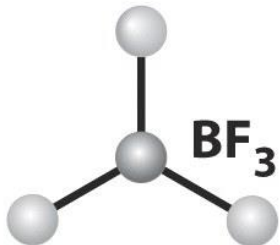
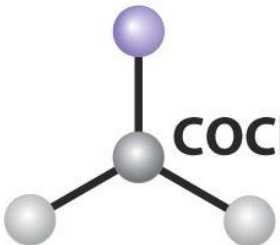
I dipoli molecolari su molecole differenti possono interagire tra loro in un liquido o un solido.

Per far bollire un liquido, le molecole devono superare le forze di attrazione intermolecolari. Se si prendono in considerazione le due molecole isomere di ugual massa molare e formula chimica $C_2H_2Cl_2$.



→ Il punto di ebollizione dell'isomero *cis* è 13°C superiore!

VSEPR type	Nonpolar	Polar
AX_2	 CO_2	 N_2O
AX_2E		 SO_2, O_3
AX_2E_2	 I_3^-, XeF_2	 H_2O, BrF_2^-

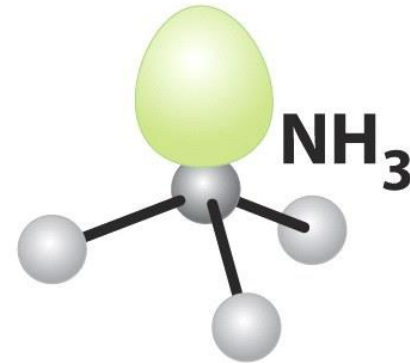
VSEPR type	Nonpolar	Polar
AX_2E_3	I_3^- , XeF_2 	$BrIF^-$ 
AX_2E_4	none known 	none known 
AX_3	 BF_3	 $COCl_2$

**VSEPR
type**

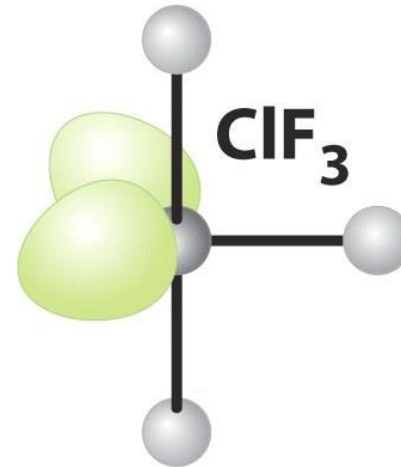
Nonpolar

Polar

AX_3E



AX_3E_2

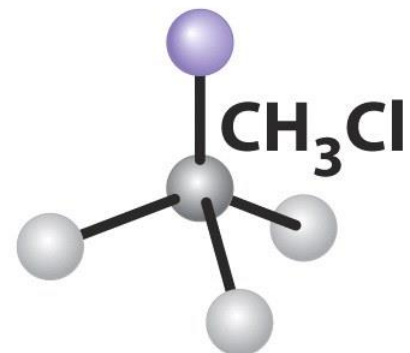
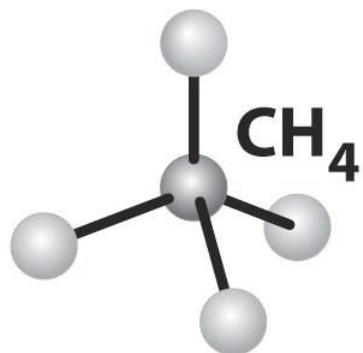


**VSEPR
type**

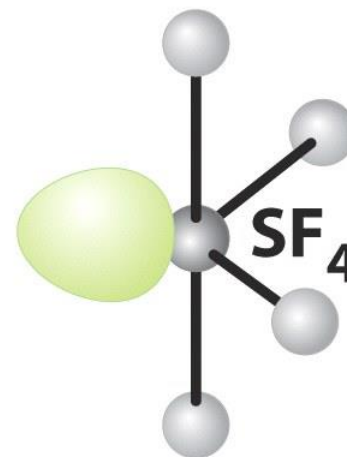
Nonpolar

Polar

AX_4



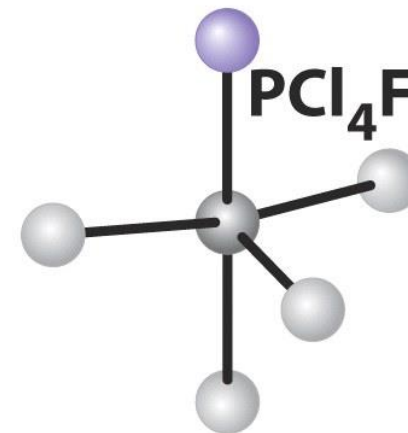
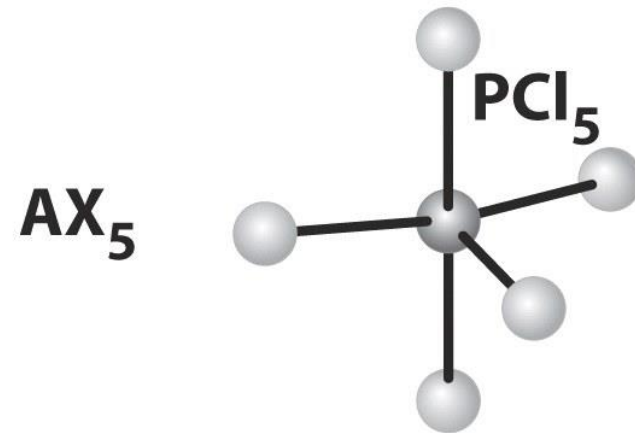
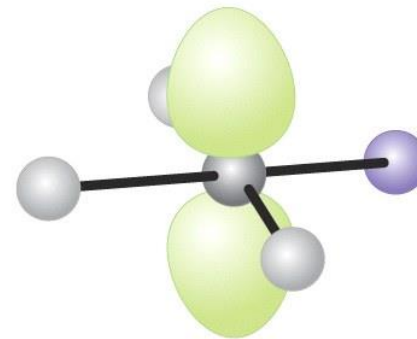
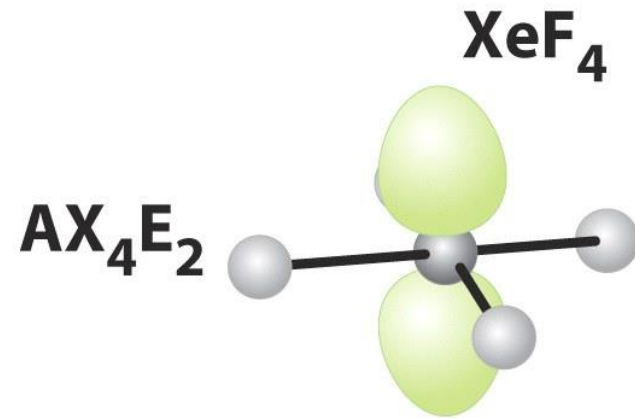
AX_4E



**VSEPR
type**

Nonpolar

Polar

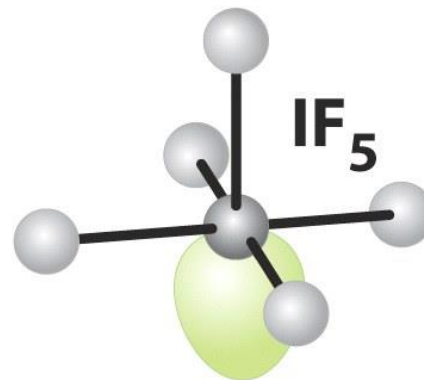


**VSEPR
type**

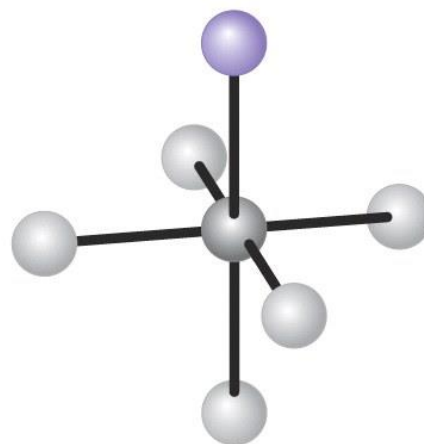
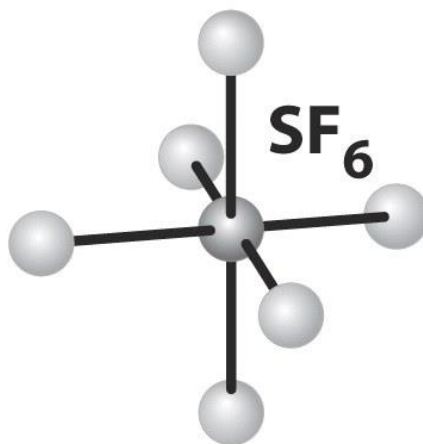
Nonpolar

Polar

AX_5E



AX_6



Criteri per la scrittura della formule di struttura

1. Conta gli elettroni e quindi il numero di coppie, considerando la eventuale carica
2. Individua l'atomo centrale
3. Lega gli atomi periferici all'atomo centrale con legami singoli
4. Disponi le coppie di non legame sugli atomi periferici sulla base della regola dell'ottetto
5. Disponi le eventuali coppie rimaste sull'atomo centrale
6. Disponi i doppi legami in modo da fare rispettare la regola dell'ottetto anche per l'atomo centrale (qualora si tratti di un elemento del secondo periodo)
7. Se intorno all'atomo centrale ci sono meno coppie rispetto alla regola dell'ottetto, TRASFORMARE le coppie di NON legame degli atomi periferici in doppi legami, fino a che anche l'atomo centrale non arriva all'ottetto.

8. Scrivi tutte le formule di risonanza
9. Verifica la formula utilizzando il criterio della carica formale
10. Conta le coppie elettroniche che gli stanno intorno
11. Individua la geometria della coppie elettroniche
12. Individua la geometria della MOLECOLA

Nota:

La geometria delle coppie elettroniche dipende dal numero di coppie intorno all'atomo centrale

La geometria della molecola dipende SOLO dalle coppie di legame