

Il legame chimico

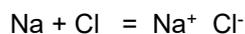
È un dato di fatto sperimentale che le molecole sono costituite da due o più atomi, che possono essere di diversi elementi, **legati** tra loro. Nelle reazioni chimiche, alcuni legami si spezzano mentre altri si formano.

Il legame chimico è dunque un argomento di importanza fondamentale.

La formazione di un legame chimico è dovuta al bilancio delle forze attrattive e repulsive tra elettroni e nuclei che si instaurano quando due atomi si avvicinano: gli elettroni di un atomo respingono quelli dell'altro atomo e lo stesso avviene per i nuclei; tuttavia, il nucleo di un atomo attira gli elettroni dell'altro e viceversa. Il risultato globale può essere una **diminuzione di energia** del sistema costituito dai due atomi uniti assieme rispetto al sistema costituito dai due atomi separati: quando ciò avviene, si ha la formazione di un legame.

Il legame ionico

Si parla di legame ionico per composti costituiti da **ioni**: tali ioni sono legati da forze di **attrazione elettrostatica** e derivano dal trasferimento di elettroni da atomi con bassa energia di ionizzazione ad atomi con elevata affinità elettronica.



Questo spiega come mai la maggior parte dei composti ionici sia formata da cationi metallici (parte sinistra della tavola periodica, bassa energia di ionizzazione) combinati con anioni di non metalli (parte destra della tavola periodica, elevata affinità elettronica).

I composti ionici allo stato solido formano un reticolo cristallino ordinato tridimensionale in cui ogni catione risente dell'attrazione elettrostatica di diversi anioni, e viceversa.

Solidi ionici

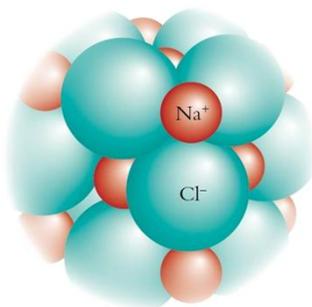


Figura 2A.1 Questo minuscolo frammento di cloruro di sodio è un esempio di solido ionico. Le sfere rosse rappresentano gli ioni sodio, mentre quelle verdi gli ioni cloruro. Un solido ionico è costituito da un insieme ordinato di un'enorme quantità di cationi e di anioni accatastati in modo da fornire l'assetto di minima energia. Lo schema qui illustrato si ripete per tutto il cristallo.

 [Animazione 2A.1](#)

Solidi ionici

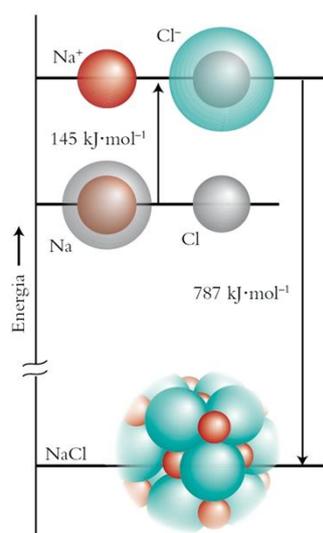
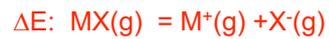


Figura 2A.5 Per produrre cationi e anioni a partire da atomi neutri occorre un'energia considerevole: si deve fornire l'energia di ionizzazione del metallo, che si recupera solamente in parte dall'affinità elettronica del non metallo. L'abbassamento complessivo dell'energia che consente al solido ionico di esistere ha origine dalla forte attrazione tra cationi e anioni che si verifica nel solido. Questo diagramma non mostra come avviene la reazione chimica tra Na(s) e $\text{Cl}_2(\text{g})$, ma illustra semplicemente le energie degli atomi di Na(g) e di Cl(g) rispetto all'energia di NaCl(s) .

Forza del legame ionico

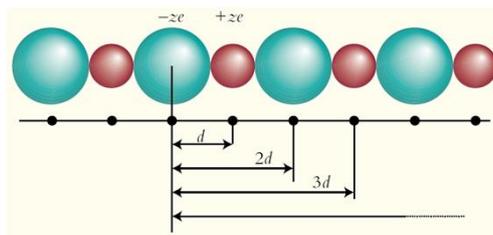
Una misura diretta della forza di un legame ionico è l'energia di dissociazione di una coppia di ioni allo stato gassoso, definita come variazione di energia per il processo:



La forza del legame ionico tra M^+ ed X^- è tanto maggiore quanto maggiore è il valore (determinabile sperimentalmente) di ΔE .

Forza del legame ionico

Una previsione qualitativa di ΔE può essere fatta tenendo presente l'espressione della forza di Coulomb:



Per uno ione:

$$E_p = 2 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\overset{\text{Att}}{-\frac{z^2}{d}} + \overset{\text{Rep}}{\frac{z^2}{2d}} - \overset{\text{Att}}{\frac{z^2}{3d}} + \overset{\text{Rep}}{\frac{z^2}{4d}} - \dots \right) =$$

$$= -2 \times \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = -2 \times \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \times \ln 2$$

$$\text{Per una mole: } E_p = -2 \times \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \times \ln 2$$

Forza del legame ionico

Nel caso tridimensionale:

$$E_p = -A \times \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

C'è da aspettarsi che il legame ionico sia più forte (e quindi che ΔE sia maggiore) per composti formati da piccoli ioni di carica elevata. Ad esempio:

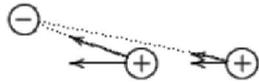
$$\Delta E_{\text{LiCl}} > \Delta E_{\text{NaCl}} > \Delta E_{\text{KCl}} \quad \text{e che} \quad \Delta E_{\text{MgO}} > \Delta E_{\text{NaCl}}$$

Il legame covalente

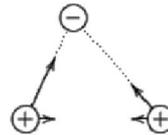
Il legame ionico è caratterizzato da un'asimmetria elettronica **permanente** originata dal trasferimento di elettroni da atomi con bassa energia di ionizzazione ad atomi con elevata affinità elettronica. Tale descrizione non è però in grado di spiegare i forti legami esistenti in gran numero di molecole biatomiche quali H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , ... In questo caso entrambi i partecipanti al legame hanno la **stessa Energia di Ionizzazione** e **stessa Affinità Elettronica** e non vi è motivo per attendersi un trasferimento permanente di carica. Si hanno infatti indicazioni di una **condivisione degli elettroni** fra due atomi che porta ad una **distribuzione di carica simmetrica** tra i due nuclei (**legame covalente puro**).

Il legame covalente

L'aumento di densità elettronica nella regione di spazio compresa tra due nuclei diminuisce la loro repulsione coulombiana consentendo in tal modo un sistema legato.



La densità elettronica NON localizzata tra due nuclei tende a separarli.



La densità elettronica localizzata fra due nuclei tende ad avvicinarli.

Un elettrone nella regione esterna ad entrambi i nuclei esercita una forza ($F = e^2/r^2$) maggiore sul nucleo più vicino. Se si scompongono le forze nelle componenti perpendicolare e parallela all'asse internucleare, si scopre che l'elettrone tende ad attrarre entrambi i nuclei nella direzione dell'asse internucleare, con diverse forze. La differenza tra queste due forze è una forza risultante che tende a separare i due nuclei. Se invece l'elettrone si trova tra i nuclei le forze che esso esercita tendono ad attrarre i nuclei.

Il legame covalente polare

In un legame covalente puro gli elettroni di legame sono simmetricamente distribuiti attorno ai due nuclei.

In un legame completamente ionico uno o più elettroni sono trasferiti da un atomo all'altro.

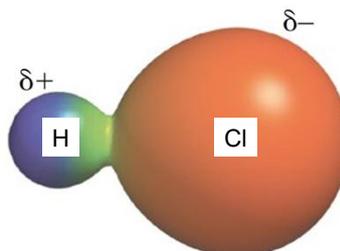
Quando la caratteristica di condivisione di elettroni si combina con l'esistenza di regioni positive e negative, o di poli elettrici, si parla di legame covalente polare.

È il caso ad esempio dell'acido cloridrico che in forma gassosa consiste di molecole HCl discrete che hanno relativamente poca attrazione reciproca.

Cl	EI 313.6 kcal/mol	AE 83.4 kcal/mol
H	EI 299.0 kcal/mol	AE 17.4 kcal/mol

L'atomo di cloro attrae un ulteriore elettrone molto di più di quanto non faccia l'atomo di idrogeno.

Il momento di dipolo



La molecola HCl risulta asimmetrica, o polare, con una maggiore carica negativa concentrata vicino all'atomo di cloro ed un eccesso di carica positiva vicino all'atomo di idrogeno.

Due cariche uguali ed opposte di grandezza d separate da una distanza l costituiscono un dipolo e producono un **momento dipolare** μ :

$$\mu = \delta \cdot l$$

Il valore del momento di dipolo, proporzionale sia alla grandezza che alla separazione delle cariche, è una misura conveniente dell'asimmetria di carica in una molecola.

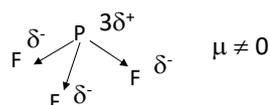
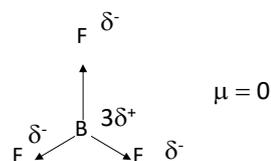
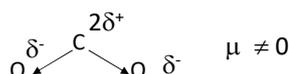
Il momento di dipolo

HF	$\mu = 1.98 \text{ D}$	H ₂ O	$\mu = 1.86 \text{ D}$
HCl	$\mu = 1.03 \text{ D}$	H ₂ S	$\mu = 1.10 \text{ D}$
HBr	$\mu = 0.79 \text{ D}$	H ₂ Se	$\mu = 0.40 \text{ D}$
HI	$\mu = 0.38 \text{ D}$	H ₂ Te	$\mu < 0.2 \text{ D}$

Affinità elettronica ed energia di ionizzazione diminuiscono scendendo lungo il gruppo, quindi anche il momento di dipolo.

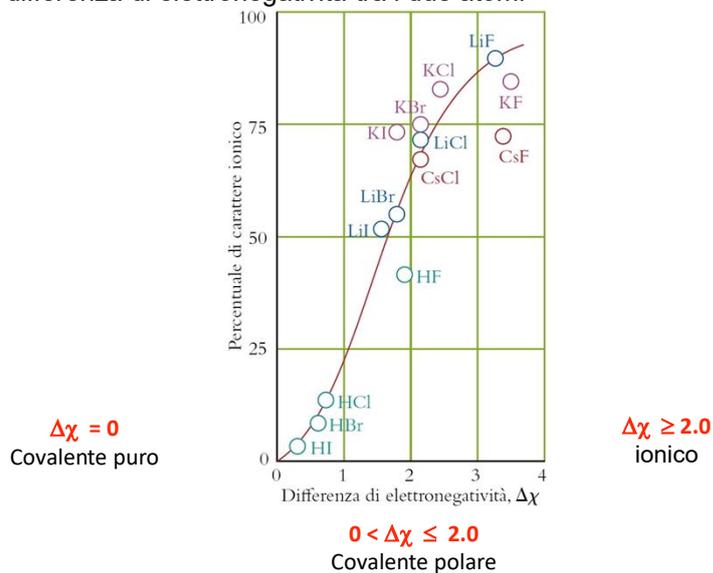
NO	$\mu = 0.16 \text{ D}$	CO	$\mu = 0.13 \text{ D}$
----	------------------------	----	------------------------

Atomi vicini nella tavola periodica hanno AE, EI e raggi ionici simili e quindi simili μ .

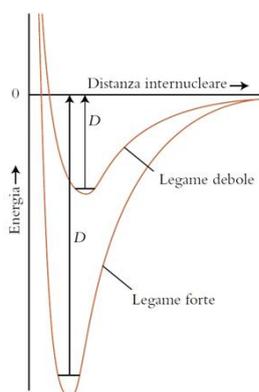


Il legame covalente

$\Delta\chi$ è la differenza di elettronegatività tra i due atomi



Il legame covalente



D
Energia di dissociazione
del legame

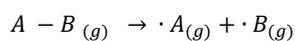


Figura 2D.5 La variazione dell'energia di una molecola biatomica con la distanza internucleare nel caso di legami deboli e forti. L'energia di dissociazione è una misura della profondità della buca di potenziale. (In realtà occorre tener conto della piccola energia al punto zero della molecola in vibrazione, per cui l'energia di dissociazione è leggermente minore della profondità della buca.)

Il legame covalente

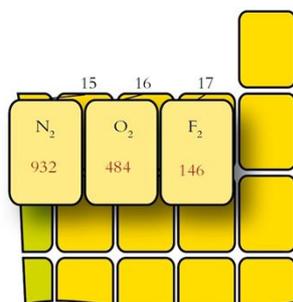


Figura 2D.6 L'energia di dissociazione del legame, in kilojoule per mole di molecole di N₂, O₂ e F₂. Si noti come si indeboliscono i legami nel passare dal triplo legame di N₂ a quello semplice di F₂.

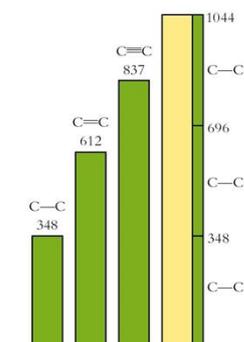


Figura 2D.7 La forza (in kilojoule per mole) dei legami semplici e multipli tra due atomi di carbonio. Si noti che, per quanto riguarda gli atomi di carbonio, il doppio legame non ha la forza doppia di un legame semplice, così come il triplo legame non ha la forza tripla di un legame semplice, come mostrato nella quarta colonna.

Il legame covalente

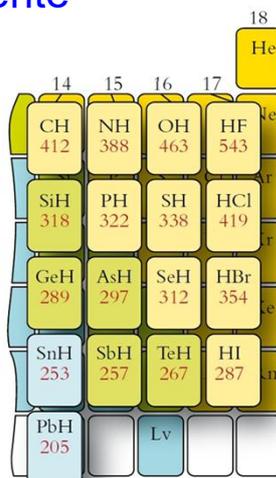


Figura 2D.9 L'energia di dissociazione relativa ai legami tra l'idrogeno e gli elementi del blocco *p*. La forza dei legami diminuisce discendendo lungo i vari gruppi, mentre le dimensioni degli atomi aumentano.

Il legame covalente

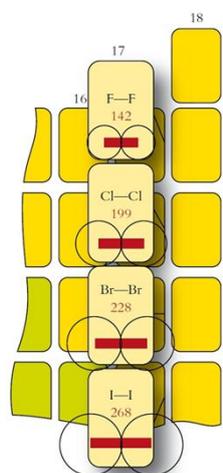


Figura 2D.10 La lunghezza del legame (in picometri) delle molecole biatomiche degli alogeni. Con l'aumentare del raggio atomico la lunghezza del legame aumenta discendendo lungo il gruppo.

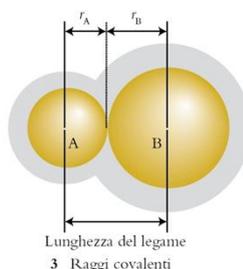


Figura 2D.11 Il raggio covalente dell'idrogeno e degli elementi del blocco p (in picometri). Dove compare più di un valore ci si riferisce ai legami semplici, doppi e tripli. Il raggio covalente tende ad accorciarsi avvicinandosi al fluoro. La lunghezza del legame corrisponde approssimativamente alla somma dei raggi covalenti dei due atomi partecipanti.

	1	2	13	14	15	16	17	18
				H 37				He 2
2	Li	Be	B 107	C 77	N 75	O 76	F 68	Ne
3	Na	Mg	Al 118	Si 111	P 110	S 102	Cl 98	Ar
4	K	Ca	Ga 126	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb	Sr	In 144	Sn 141	Sb 138	Te 137	I 134	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Il modello di Lewis

Il modello di Lewis costituisce il primo tentativo di interpretare la formazione dei composti chimici. Esso si basa sul fatto che:

gli elementi si combinano tra loro mediante legami chimici cui sono interessati **solamente gli elettroni di valenza**.

L'inerzia chimica dei gas nobili (ampiamente verificata sperimentalmente) suggerisce che questi elementi si trovino in una **situazione elettronica particolarmente stabile** (**otto elettroni** nello strato di valenza, tranne He, che ha una configurazione stabile a due elettroni, guscio 1s completo).

Gli atomi degli elementi diversi dai gas nobili si combinano tra loro **condividendo coppie di elettroni per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino**.

È un modello molto limitato, ma ha il pregio di spiegare in modo estremamente semplice il legame in un gran numero di molecole semplici costituite da elementi dei blocchi s e p.

Simboli di Lewis

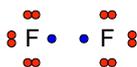
Li	[He]2s ¹	Li•
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	•O•
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne•



Secondo la teoria di Lewis, ogni atomo impiega i suoi elettroni di valenza per formare legami con altri atomi e raggiungere così una configurazione stabile: non tutti gli elettroni di valenza debbono essere necessariamente impiegati in questo processo. Le coppie di elettroni impegnate nella formazione di legami vengono dette “**coppie di legame**”, mentre quelle eventualmente non impegnate sono dette “**coppie di non legame**” o “**coppie solitarie**” (inglese: “lone pairs”).

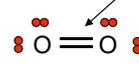
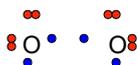
Strutture di Lewis

F [He] 2s²2p⁵



Legame singolo

O [He] 2s²2p⁴



Legame doppio

N [He] 2s²2p³



Legame triplo

coppie di legame :

coppie di non legame :

Quando un legame è costituito dalla condivisione di una sola coppia di elettroni, si chiama **legame singolo** o **legame σ** . Può accadere che due atomi condividano due o tre coppie elettroniche: si parla in questo caso di **legame doppio** o **triplo**, in generale di **legame multiplo**. Un legame multiplo è sempre costituito da un legame σ e uno o più cosiddetti **legami π** .

Lunghezza di legame singolo > doppio > triplo

Strutture di Lewis

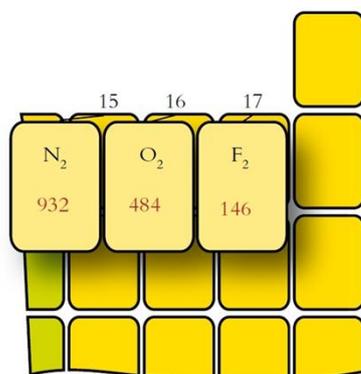
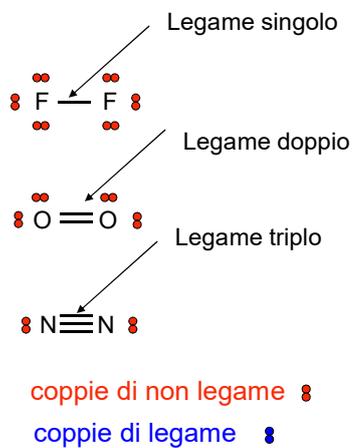


Figura 2D.6 L'energia di dissociazione del legame, in kilojoule per mole di molecole di N_2 , O_2 e F_2 . Si noti come si indeboliscono i legami nel passare dal triplo legame di N_2 a quello semplice di F_2 .



Legame dativo

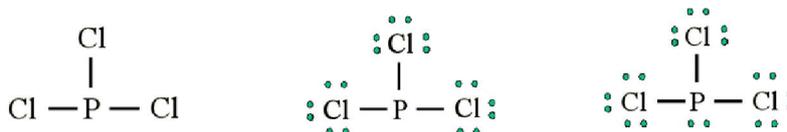
Può accadere che la coppia di elettroni necessaria per la formazione del legame tra due atomi venga fornita da uno solo di essi: si parla in questo caso di **legame coordinato** o **dativo**.

Es. La formazione dello ione ammonio



Esempi di strutture di Lewis

PCl_3 26 elettroni di valenza $5(\text{P}) + 3 \cdot 7(\text{Cl})$



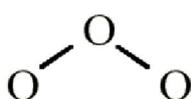
CO 10 elettroni di valenza $4(\text{C}) + 6(\text{O})$



Strutture di risonanza

1. Calcolo elettroni valenza

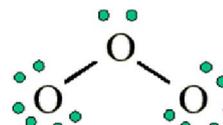
O_3 18 elettroni di valenza $3 \cdot 6(\text{O})$



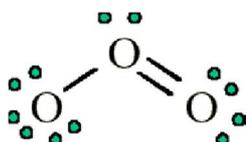
2. Disegno i collegamenti tra gli atomi



3. Completo ottetto atomi esterni

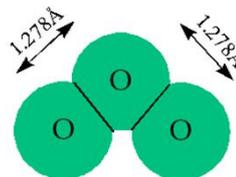


4. Dispongo elettroni restanti su atomo centrale

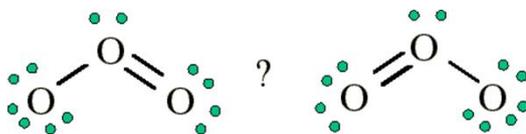


5. Verificata incompletezza ottetto atomo centrale aggiungo doppi legami per raggiungerlo.

I due legami non sono uno più lungo dell'altro ma sono UGUALI

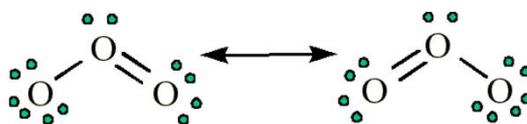


Strutture di risonanza

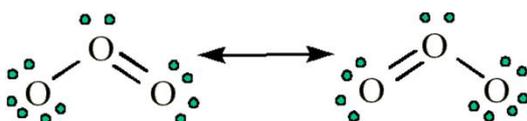


Le due strutture di Lewis sono equivalenti ad eccezione della posizione del doppio legame

Strutture di Lewis equivalenti si chiamano strutture di risonanza



Strutture di risonanza



La molecola **NON** è in rapida oscillazione tra due forme discrete.

Esiste un'unica forma per la molecola dell'ozono e la distanza di legame tra gli ossigeni è uguale ed intermedia tra quella caratteristica di un legame singolo e uno doppio tra due atomi di ossigeno.

Si utilizzano due strutture di Lewis (in questo caso) perché una sola è insufficiente a descrivere la struttura reale.

Ordine di legame

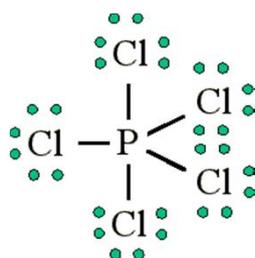
L'ordine di legame è il numero di coppie di legame condivise da due atomi.

Ordine di legame = n coppie di legame (X-Y) / numero di legami (X-Y)

L'ordine di legame è una proprietà molto importante perché consente di fare delle previsioni sulla lunghezza e l'energia dei legami.

- La lunghezza di un legame dipende prima di tutto dalle dimensioni atomiche; tuttavia, a parità di dimensioni atomiche, la lunghezza di un legame è funzione dell'ordine di legame: in particolare, come si può facilmente intuire, la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame (es. legami C-C, C=C, C≡C)
- L'energia di legame è l'energia richiesta per spezzarlo.
- È intuitivo pensare che l'energia di un legame è tanto maggiore quanto maggiore è il numero di coppie elettroniche condivise. Ne segue che l'energia di legame cresce al crescere dell'ordine di legame.

Forme limiti: espansione dell'ottetto



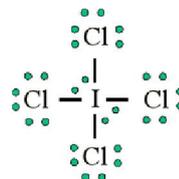
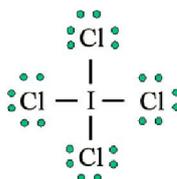
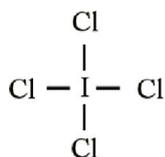
L'espansione dell'ottetto si osserva solamente per elementi del 3 periodo o successivi.

Maggiori sono le dimensioni dell'atomo centrale, maggiore è il numero di elettroni che lo posso circondare.

L'espansione dell'ottetto si verifica preferenzialmente quando l'atomo centrale è legato a atomi piccoli ed elettronegativi quali F, Cl e O.

Forme limiti: espansione dell'ottetto ICl_4^-

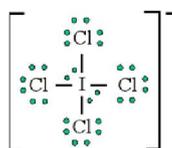
1. Calcolo elettroni valenza $\text{ICl}_4^- = 7e + 4 \cdot 7e + 1e = 36e$



2. Disegno i collegamenti tra gli atomi

3. Completo ottetto atomi esterni

4. Dispongo i 4 elettroni restanti sull'atomo centrale



5. Verificata l'espansione dell'ottetto dell'atomo centrale.

VSEPR

- Le **formule di Lewis** servono per tenere la contabilità degli elettroni di valenza in semplici molecole, ma **non** sono in grado di dire assolutamente nulla sulla **forma delle molecole**, cioè su come gli atomi costituenti una molecola sono disposti nello spazio.
- Una teoria in grado di prevedere la geometria di semplici molecole è la cosiddetta teoria **VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Anche questa teoria, come il metodo di Lewis, è estremamente semplice: ciò spiega da un lato la sua popolarità e utilità, dall'altro i suoi limiti.
- Anche la teoria VSEPR è applicabile solo a molecole composte da atomi dei blocchi s e p.
- Il concetto di base della teoria VSEPR è il seguente: **In una molecola costituita da un atomo centrale legato ad altri atomi terminali, le coppie elettroniche attorno all'atomo centrale (sia le coppie di legame che quelle di non legame) tendono a respingersi e quindi si dispongono in modo tale da rendere minima questa repulsione.**

VSEPR

- Siccome le **coppie di legame** corrispondono a degli atomi legati all'**atomo centrale**, il vincolo della repulsione minima determina la disposizione nello spazio degli atomi costituenti la molecola in esame.
- Definiamo **coppie strutturali** l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale.

A
Atomo
centrale



E
Coppie di
non legame
(lone pairs)

X
Coppie di
legame

VSEPR

- Sulla base di quanto detto e di intuitive considerazioni di simmetria, è possibile prevedere la geometria delle coppie strutturali dal loro numero

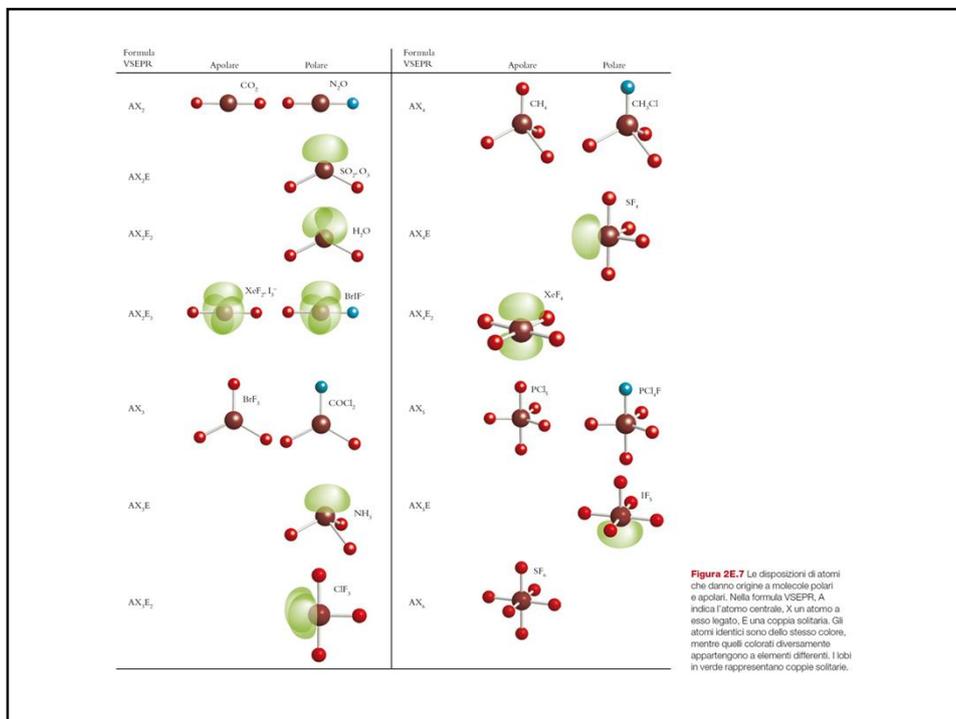
- La **geometria molecolare** è quella degli **atomi** costituenti una molecola. Ne segue che, una volta determinata la **geometria delle coppie strutturali**, bisogna associare ad ogni coppia di legame il corrispondente atomo terminale ed analizzare la geometria molecolare risultante.

n. coppie	Geometria
2	lineare
3	trigonale piana
4	tetraedrica
5	bipiramidale trigonale
6	ottaedrica

La geometria delle coppie strutturali per la molecola di H₂O è di tipo tetraedrico, ma la geometria molecolare è di tipo angolato.

N° coppie strutturali	N° coppie solitarie	VSEPR	Geometria coppie strutturali	Geometria molecola	Esempi
2	0	AX2	Lineare	Lineare	BeCl ₂ , CO ₂ , CS ₂ , COS, C ₂ H ₂ , HCN
3	0	AX3	Trigonale planare	Trigonale planare	BF ₃ , BCl ₃ , SO ₃ , H ₂ CO, COCl ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ F ₂ , (CO ₃) ²⁻
	1	AX2E		Angolata	SnCl ₂ , SO ₂ , O ₃ , NSF
4	0	AX4	Tetraedrica	Tetraedrica	CH ₄ , SiF ₄ , (NH ₄) ⁺ , POF ₃ , POCl ₃ , SNF ₃ , (SO ₄) ²⁻ , (S ₂ O ₃) ²⁻
	1	AX3E		Piramidale trigonale	NH ₃ , PH ₃ , AsH ₃ , PF ₃ , PCl ₃ , PBr ₃ , PI ₃ , (H ₃ O) ⁺
	2	AX2E2		Angolata	H ₂ O, H ₂ S, Cl ₂ O, OF ₂ , (NH ₂) ⁺
5	0	AX5	Bipiramide trigonale	Bipiramide trigonale	PCl ₅ , PF ₃ Cl ₂ , XeO ₃ F ₂ , PF ₃ Cl ₂ , SOF ₄ , (IO ₃) ³⁻
	1	AX4E		Tetraedrica distorta	SF ₄ , (IO ₂ F ₂) ⁻ , XeO ₂ F ₂
	2	AX3E2		a T	ClF ₃
	3	AX2E3		Lineare	(I ₃) ⁻ , XeF ₂
6	0	AX6	Ottaedrica	Ottaedrica	SF ₆ , XeF ₆ , IOF ₅
	1	AX5E		Piramide a base quadrata	XeOF ₄ , BrF ₅
	2	AX4E2		Planare quadrata	(ICl ₄) ⁻ , XeF ₄

Electron Groups	2	3	4	5	6
Molecular Geometry					
	Linear	Trigonal planar	Tetrahedral	Trigonal bipyramidal	Octahedral
Zero Lone Pairs					
	Linear AX ₂	Trigonal planar AX ₃	Tetrahedral AX ₄	Trigonal bipyramidal AX ₅	Octahedral AX ₆
One Lone Pair					
		Bent (V-shaped) AX ₂ E	Trigonal pyramidal AX ₃ E	Seesaw AX ₄ E One axial lone pair	Square pyramidal AX ₅ E
Two Lone Pairs					
			Bent (V-shaped) AX ₂ E ₂	T-shaped AX ₃ E ₂ Two axial lone pairs	Square planar AX ₄ E ₂
Three Lone Pairs					
				Linear AX ₂ E ₃ Three axial lone pairs	

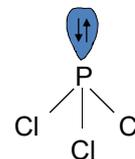


Le regole per descrivere una molecola/ione semplice sono:

1. individuare l'atomo centrale
2. sommare gli elettroni dell'atomo centrale con il contributo degli atomi che lo circondano e la carica ionica.
3. Sottrarre contributo degli e^- di tipo π (sottrarre 2 e^- per ogni legame π che formalmente si può formare) e calcolare il numero delle coppie a simmetria σ .
4. Individuare la configurazione ibridizzata utilizzando lo schema AX_mE_n e quindi la disposizione spaziale delle coppie
5. Disporre le coppie di legame e le coppie solitarie in modo da minimizzare la repulsione.
6. Applicare la teoria di "Valence Bond" per descrivere il legame chimico.

È chiaro a questo punto che per capire come è fatta una molecola o ione semplici, è assolutamente necessario prima determinare la geometria molecolare, utilizzando VSEPR e successivamente determinare la struttura dei legami mediante la teoria del legame di valenza.

Es: PCl_3 : $5e^-$ (per il P) + $3 \cdot 1e^-$ (per ogni Cl) = $8e^-$
 che corrisponde a **4 coppie σ** .



Poiché nel nostro sistema a 4 coppie abbiamo solamente 3 atomi che si legano al P, il sistema è uno di tipo AX_3E dove X indica **gli atomi legati all'atomo centrale** mentre E indica una coppia **elettronica solitaria** ovvero una coppia di elettroni non impegnata nella formazione di legami. Ora in base alla teoria VSEPR, i **4 doppietti elettronici** assumono una disposizione **tetraedrica**.

*N.B. La geometria della molecola è **piramide a base trigonale**. Infatti la geometria molecolare, come abbiamo visto, è definita dalle distanze di legame e dagli angoli di legame tra gli atomi. Non si considerano ai fini della geometria le coppie solitarie!*

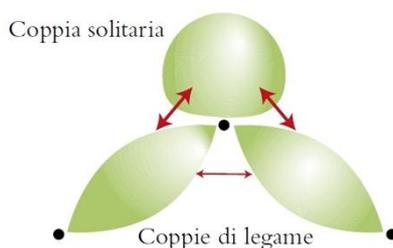
Facendo un conto formale delle coppie di valenza siamo in grado di prevedere la disposizione delle coppie e quindi la geometria molecolare ed infine la struttura dei legami. E' importantissimo da notare che il conto degli elettroni ai fini della VSEPR è puramente formale e serve unicamente a determinare il numero di coppie di valenza indipendenti!

Consideriamo ora il caso di molecole o ioni che contengono atomi che possono formare **legami multipli**:

Ai fini della VSEPR si considera l'ossigeno come un atomo che può formalmente formare legame **doppio**. Di conseguenza egli è un $2e^-$ datore. Bisogna però considerare che il **secondo legame è formalmente di tipo π** , e noi sappiamo che un legame p non può esistere in una direzione indipendente ma esso esiste sempre coassiale ad un legame σ . Di conseguenza per determinare le coppie di valenza indipendenti è necessario sottrarre il contributo π . Il contributo π è $2e^-$ per ogni legame per cui ogni O contribuisce con $2e^-$, ma allo stesso tempo per ogni O dobbiamo sottrarre un contributo π di $2e^-$. **In totale O non contribuisce.**

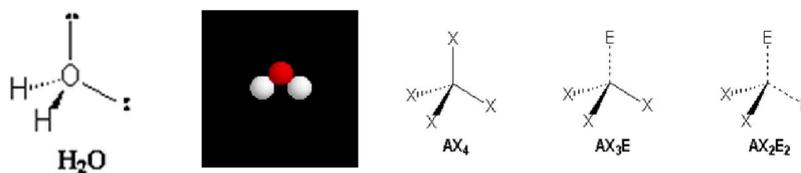
L'effetto sterico delle coppie di non legame.

- Nella teoria VSEPR, le **coppie di non legame** vengono considerate più **"repulsive"** di quelle di legame. Una semplicistica spiegazione di ciò è data dal fatto che una coppia di legame risente dell'attrazione di due nuclei (contrariamente ad una coppia di non legame, che è attratta da un solo nucleo) e risulta perciò più "stirata".



L'effetto sterico delle coppie di non legame.

- Il fatto che le coppie di non legame siano più "ingombranti" spiega le deformazioni dagli angoli teorici in molecole come H_2O : l'angolo H-O-H dovrebbe essere di 109.28° mentre si trova sperimentalmente che esso è di 104.5° .



L'effetto sterico delle coppie di non legame.

- Il maggiore ingombro delle coppie di non legame determina la loro posizione in quei casi in cui ci sono diverse possibilità non equivalenti.

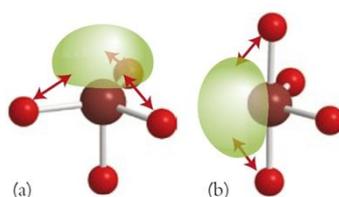


Figura 2E.4 (a) Una coppia solitaria in posizione assiale si trova vicina a tre atomi disposti equatorialmente. (b) Se invece si trova in posizione equatoriale, una coppia solitaria è vicina a due soli atomi. Il secondo assetto risulta pertanto più favorevole.

L'effetto sterico delle coppie di non legame.

- Il maggiore ingombro delle coppie di non legame determina la loro posizione in quei casi in cui ci sono diverse possibilità non equivalenti.

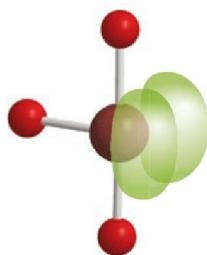


Figura 2E.5 Due coppie solitarie in una molecola AX_3E_2 adottano posizioni equatoriali, allontanandosi leggermente l'una dall'altra. Di conseguenza la molecola assume approssimativamente una forma a T.

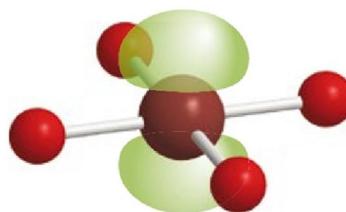
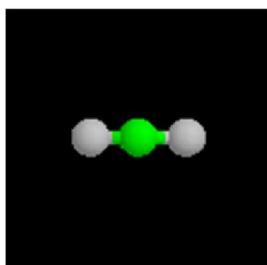


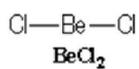
Figura 2E.6 La disposizione quadrata planare degli atomi assunta dalle molecole AX_4E_2 : le due coppie solitarie sono alla massima distanza se si posizionano su lati opposti rispetto all'atomo centrale.

VSEPR: Lineare AX2 BeCl₂

Be $1s^2 2s^2$

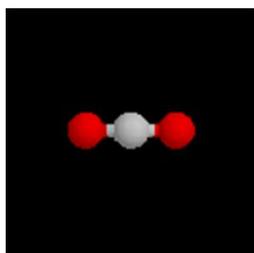
$2e^-$ (Be) + $2e^-$ (2 legami σ) =

$4 = 2$ coppie = AX2



BeCl2.pdb

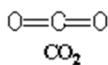
$d(\text{Be-Cl}) = 0,117 \text{ nm}$
 $\alpha = 180^\circ$

VSEPR: Lineare AX2 CO₂

C $1s^2 2s^2 2p^2$

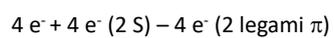
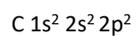
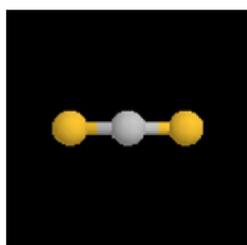
$4e^- + 4e^-$ (2 O) – $4e^-$ (2 legami π)

$4 = 2$ coppie = AX2

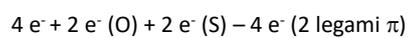
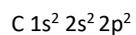
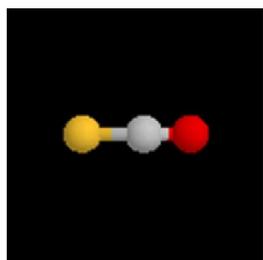


Co2.pdb

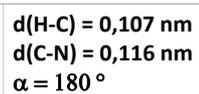
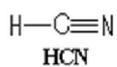
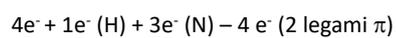
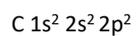
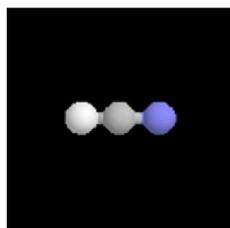
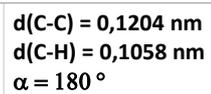
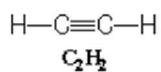
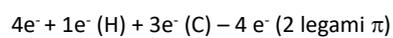
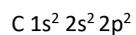
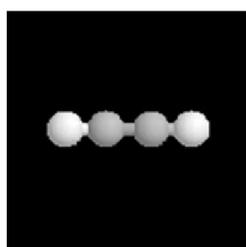
$d(\text{C-O}) = 0,116 \text{ nm}$
 $\alpha = 180^\circ$

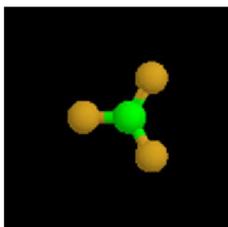
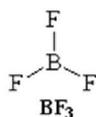
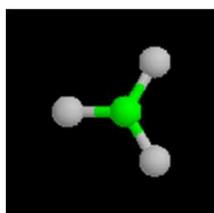
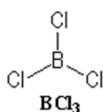
VSEPR: Lineare AX2 CS₂

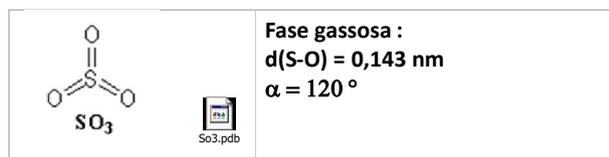
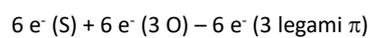
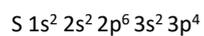
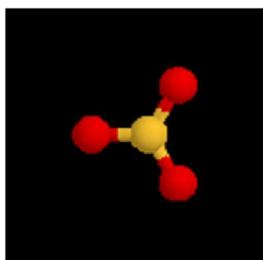
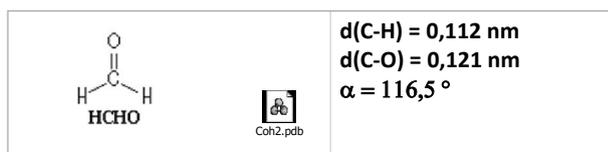
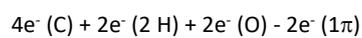
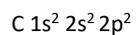
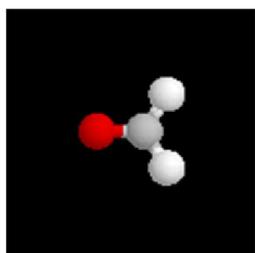
VSEPR: Lineare AX2 COS

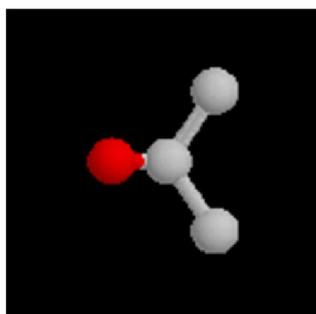


VSEPR: Lineare AX2 HCN

VSEPR: Lineare AX2 C₂H₂

VSEPR: trigonale planare AX3 BF_3 
 $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$
 $3e^- (\text{B}) + 3e^- (3 \text{ legami } \sigma)$
 $6 = 3 \text{ coppie} = \text{AX3}$

 $d(\text{B-F}) = 0,130 \text{ nm}$
 $\alpha = 120^\circ$
VSEPR: trigonale planare AX3 BCl_3 
 $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$
 $3e^- (\text{B}) + 3e^- (3 \text{ legami } \sigma)$
 $6 = 3 \text{ coppie} = \text{AX3}$

 $d(\text{B-Cl}) = 0,176 \text{ nm}$
 $\alpha = 120^\circ$

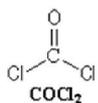
VSEPR: trigonale planare AX3 SO_3 VSEPR: trigonale planare AX3 HCHO 

VSEPR: trigonale planare AX3 COCl_2 

C $1s^2 2s^2 2p^2$

$4e^- (\text{C}) + 2e^- (2 \text{ Cl}) + 2e^- (\text{O}) - 2e^- (1\pi)$

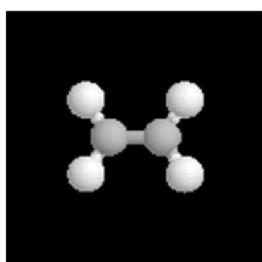
$6 = 3 \text{ coppie} = \text{AX3}$



$d(\text{C-Cl}) = 0,174 \text{ nm}$

$d(\text{C-O}) = 0,117 \text{ nm}$

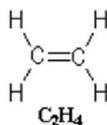
$\alpha = 113,2^\circ$

VSEPR: trigonale planare AX3 C_2H_4 

C $1s^2 2s^2 2p^2$

$4e^- (\text{C}) + 2e^- (2 \text{ H}) + 2e^- (\text{C}) - 2e^- (1\pi)$

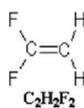
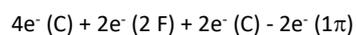
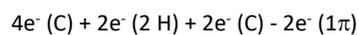
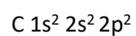
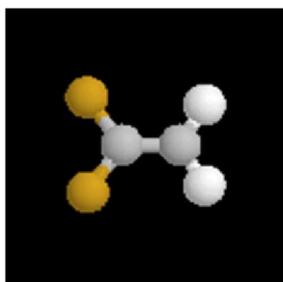
$6 = 3 \text{ coppie} = \text{AX3}$



$d(\text{C-H}) = 0,110 \text{ nm}$

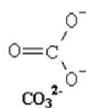
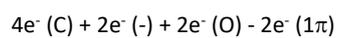
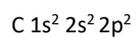
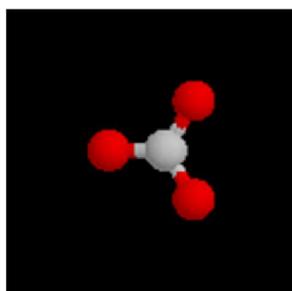
$d(\text{C-C}) = 0,134 \text{ nm}$

$\alpha = 118^\circ$

VSEPR: trigonale planare AX3 $C_2H_2F_2$ 

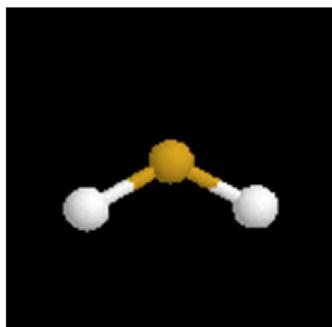
C2h2f2.pdb

$d(C-H) = 0,110 \text{ nm}$
 $d(C-C) = 0,134 \text{ nm}$
 $d(C-F) = 0,135 \text{ nm}$
 $\alpha (FCF) = 109,3^\circ$

VSEPR: trigonale planare AX3 CO_3^{2-} 

C032m.pdb

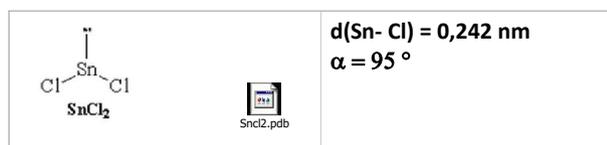
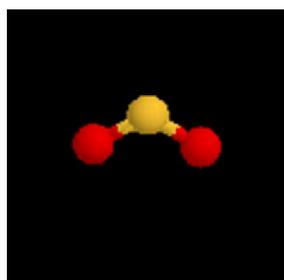
$d(C-O) = 0,129 \text{ nm}$
 $\alpha = 120^\circ$

VSEPR: angolata AX2E SnCl_2 

Sn [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$

$4e^-$ (Sn) + $2e^-$ (2Cl)

$6 = 3$ coppie ma 2 legami = AX2E

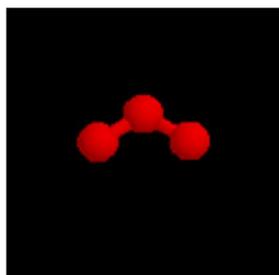
VSEPR: angolata AX2E SO_2 

S [Ne] $3s^2 3p^4$

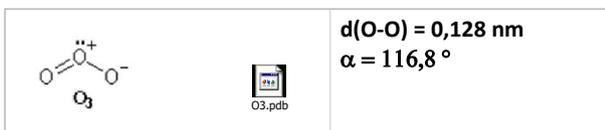
$6e^-$ (S) + $4e^-$ (2O) - $4e^-$ (2 legami π)

$6 = 3$ coppie ma 2 legami = AX2E

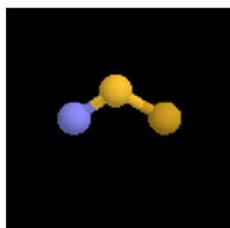


VSEPR: angolata AX2E O₃O [He] 2s² 2p⁴6e⁻ (O) + 2e⁻ (O) - 2e⁻ (1 π) + 1e⁻ (O⁻) - 1e⁻ (+)

6 = 3 coppie ma 2 legami = AX2E

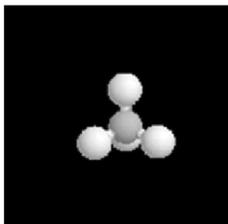


VSEPR: angolata AX2E NSF

S [Ne] 3s² 3p⁴6e⁻ (S) + 1e⁻ (F) + 3e⁻ (N) - 4e⁻ (2 π)

6 = 3 coppie ma 2 legami = AX2E

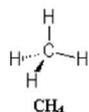


VSEPR: tetraedrica AX4 CH₄

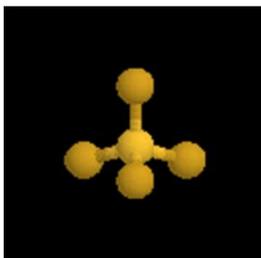
C $1s^2 2s^2 2p^2$

$4e^-$ (C) + $4e^-$ (4 H)

8 = 4 coppie , 4 legami= AX4



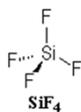
$d(\text{C-H}) = 0,1094 \text{ nm}$
 $\alpha = 109,5^\circ$

VSEPR: tetraedrica AX4 SiF₄

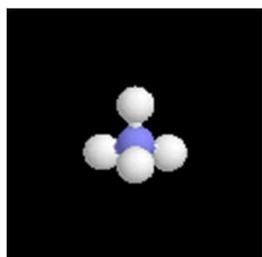
Si [Ne] $3s^2 3p^2$

$4e^-$ (Si) + $4e^-$ (4 F)

8 = 4 coppie , 4 legami= AX4



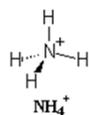
$d(\text{Si-F}) = 0,154 \text{ nm}$
 $\alpha (\text{FSiF}) = 109,5^\circ$

VSEPR: tetraedrica AX4 NH_4^+ 

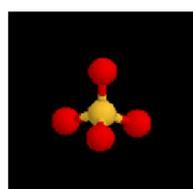
N [He] $2s^2 2p^3$

$5e^-$ (N) + $4e^-$ (4 H) - $1e^-$ (+)

8 = 4 coppie , 4 legami= AX4



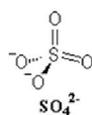
$d(\text{N-H}) = 0,103 \text{ nm}$
 $\alpha = 109,5^\circ$

VSEPR: tetraedrica AX4 SO_4^{2-} 

S [Ne] $3s^2 3p^4$

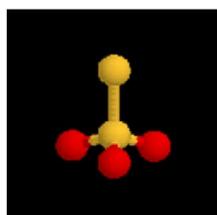
$6e^-$ (S) + $2e^-$ (-) + $4e^-$ (2 O) - $4e^-$ (2 π)

8 = 4 coppie , 4 legami= AX4



$d(\text{S-O}) = 0,150 \text{ nm}$
 $\alpha = 109^\circ$

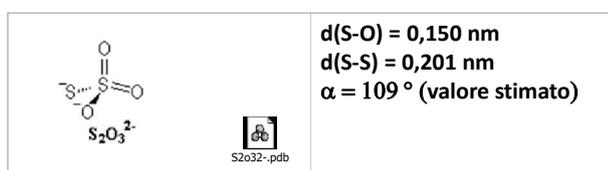
VSEPR: tetraedrica AX4 $S_2O_3^{2-}$



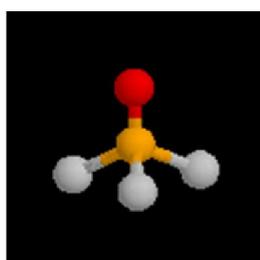
S [Ne] $3s^2 3p^4$

$6e^- (S) + 1e^- (-su O) + 1e^- (-su S) + 4e^- (2 O) - 4e^- (2 \pi)$

$8 = 4$ coppie , 4 legami= AX4



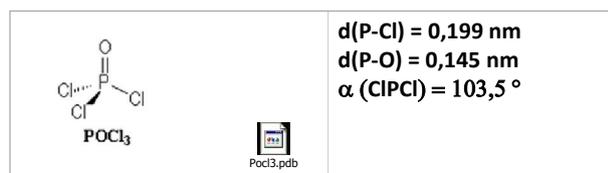
VSEPR: tetraedrica AX4 $POCl_3$

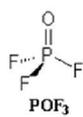
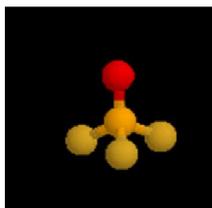


P [Ne] $3s^2 3p^3$

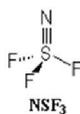
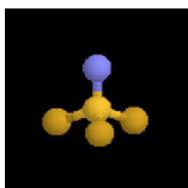
$5e^- (P) + 3e^- (Cl) + 2e^- (O) - 2e^- (1 \pi)$

$8 = 4$ coppie , 4 legami= AX4

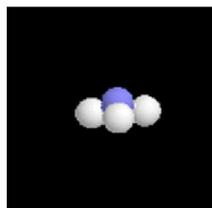


VSEPR: tetraedrica AX4 POF_3 P [Ne] $3s^2 3p^3$ $5e^- (\text{P}) + 3e^- (\text{F}) + 2e^- (\text{O}) - 2e^- (1 \pi)$ $8 = 4$ coppie , 4 legami= AX4

$d(\text{P-F}) = 0,154 \text{ nm}$
 $d(\text{P-O}) = 0,145 \text{ nm}$
 $\alpha (\text{FPF}) = 102^\circ$

VSEPR: tetraedrica AX4 SNF_3 S [Ne] $3s^2 3p^4$ $6e^- (\text{S}) + 3e^- (\text{F}) + 3e^- (\text{N}) - 4e^- (2 \pi)$ $8 = 4$ coppie , 4 legami= AX4

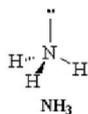
$d(\text{S-N}) = 0,14 \text{ nm}$
 $d(\text{S-F}) = 0,16 \text{ nm}$
 $\alpha (\text{FSF}) = 98^\circ$

VSEPR: piramide trigonale AX3E NH₃

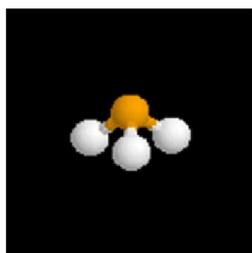
N [He] 2s² 2p³

5e⁻ (N) + 3e⁻ (H)

8 = 4 coppie , 3 legami= AX3E



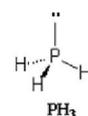
d(N-H) = 0,102 nm
α = 107,8°

VSEPR: piramide trigonale AX3E PH₃

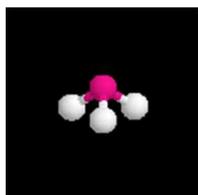
P [Ne] 3s² 3p³

5e⁻ (P) + 3e⁻ (H)

8 = 4 coppie , 3 legami= AX3E



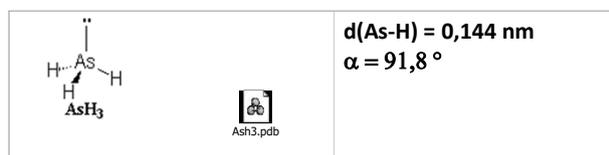
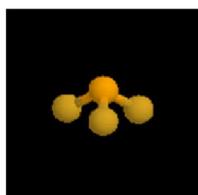
d(P-H) = 0,144 nm
α = 93,3 °

VSEPR: piramide trigonale AX3E AsH₃

As [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³

5e⁻ (As) + 3e⁻ (H)

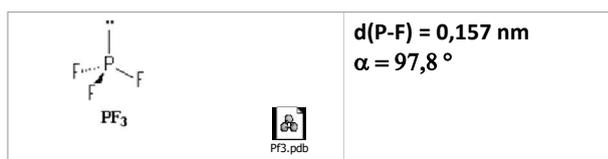
8 = 4 coppie , 3 legami= AX3E

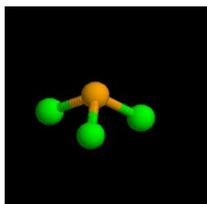
VSEPR: piramide trigonale AX3E PF₃

P [Ne] 3s² 3p³

5e⁻ (P) + 3e⁻ (F)

8 = 4 coppie , 3 legami= AX3E

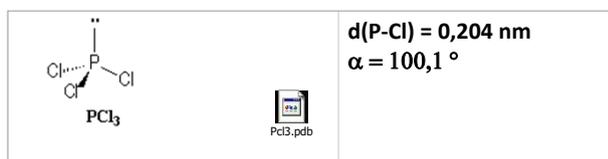
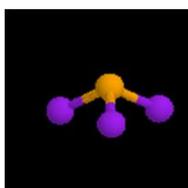


VSEPR: piramide trigonale AX3E PCl_3 

P [Ne] $3s^2 3p^3$

$5e^-$ (P) + $3e^-$ (Cl)

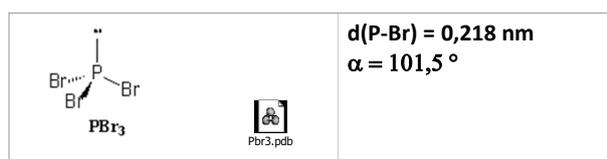
$8 = 4$ coppie , 3 legami= AX3E

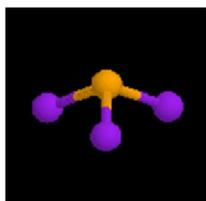
VSEPR: piramide trigonale AX3E PBr_3 

P [Ne] $3s^2 3p^3$

$5e^-$ (P) + $3e^-$ (Br)

$8 = 4$ coppie , 3 legami= AX3E

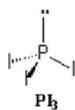


VSEPR: piramide trigonale AX3E PI_3 

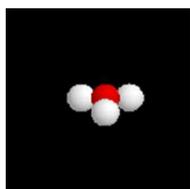
P [Ne] $3s^2 3p^3$

$5e^- (\text{P}) + 3e^- (\text{I})$

$8 = 4$ coppie , 3 legami= AX3E



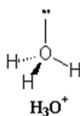
$d(\text{P-I}) = 0,243 \text{ nm}$
 $\alpha = 102^\circ$

VSEPR: piramide trigonale AX3E H_3O^+ 

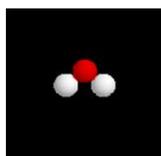
O [He] $2s^2 2p^4$

$6e^- (\text{O}) + 3e^- (\text{H}) - 1e^- (+)$

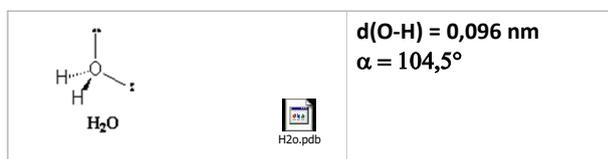
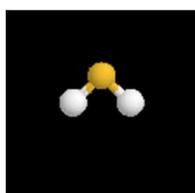
$8 = 4$ coppie , 3 legami= AX3E



Valori ottenuti con Cl⁻ come
 controione
 $d(\text{O-H}) = 0,096 \text{ nm}$
 $\alpha = 117^\circ$

VSEPR: angolata AX2E2 H₂OO [He] 2s² 2p⁴6e⁻ (O) + 2e⁻ (H)

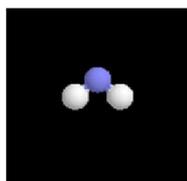
8 = 4 coppie , 2 legami= AX2E2

VSEPR: angolata AX2E2 H₂SS [Ne] 3s² 3p⁴6e⁻ (S) + 2e⁻ (H)

8 = 4 coppie , 2 legami= AX2E2



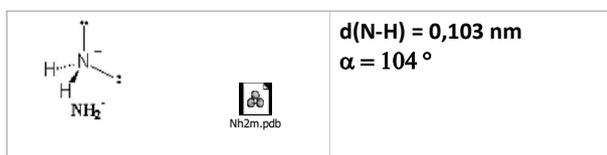
VSEPR: angolata AX2E2 NH_2^-



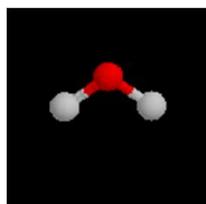
N [He] $2s^2 2p^3$

$5e^- (\text{N}) + 2e^- (\text{H}) + 1e^- (-)$

$8 = 4$ coppie , 2 legami= AX2E2



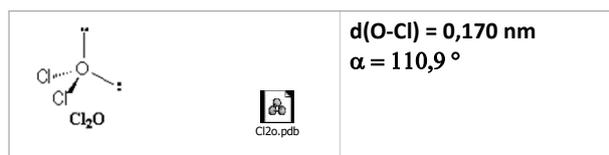
VSEPR: angolata AX2E2 Cl_2O

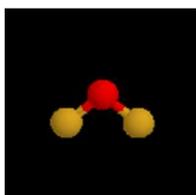


O [He] $2s^2 2p^4$

$6e^- (\text{O}) + 2e^- (\text{Cl})$

$8 = 4$ coppie , 2 legami= AX2E2



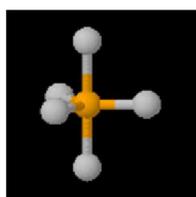
VSEPR: angolata AX2E2 OF₂O [He] 2s² 2p⁴6e⁻ (O) + 2e⁻ (F)

8 = 4 coppie , 2 legami= AX2E2

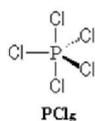


OF2.pdb

d(O-F) = 0,140 nm
 $\alpha = 103^\circ$

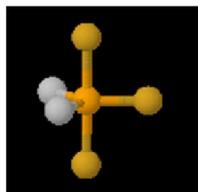
VSEPR: bipiramide a base trigonale AX5 PCl₅P [Ne] 3s² 3p³5e⁻ (P) + 5e⁻ (Cl)

10 = 5 coppie , 5 legami= AX5



Pcl5.pdb

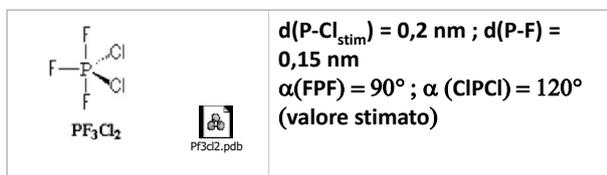
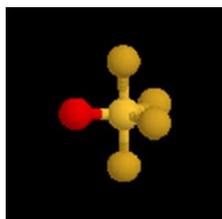
d(P-Cl_{eq}) = 0,202 nm
d(P-Cl_{ax}) = 0,214 nm
 $\alpha(\text{ClPCl}) = 90^\circ$; $\alpha(\text{ClPCl}) = 120^\circ$

VSEPR: bipiramide a base trigonale AX5 PF_3Cl_2 

P [Ne] $3s^2 3p^3$

$5e^-$ (P) + $3e^-$ (F) + $2e^-$ (Cl)

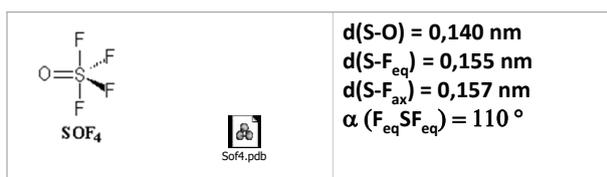
10 = 5 coppie, 5 legami = AX5

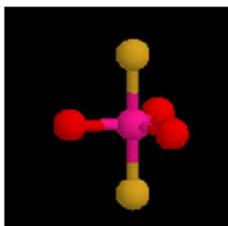
VSEPR: bipiramide a base trigonale AX5 SOF_4 

S [Ne] $3s^2 3p^4$

$6e^-$ (S) + $4e^-$ (F) + $2e^-$ (O) - $2e^-$ (1π)

10 = 5 coppie, 5 legami = AX5

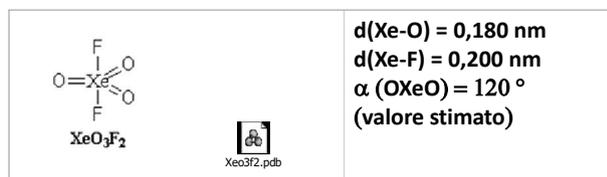
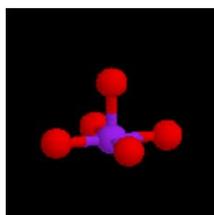


VSEPR: bipiramide a base trigonale AX5 XeF_2O_3 

Xe [Kr] 4 d^{10} 5 s^2 5 p^6

8e⁻ (Xe) + 2e⁻ (F) + 6e⁻ (3O) - 6e⁻ (3 π)

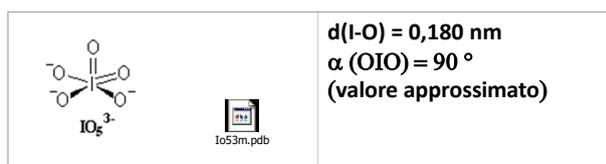
10 = 5 coppie , 5 legami= AX5

VSEPR: bipiramide a base trigonale AX5 IO_5^{3-} 

I [Kr] 4 d^{10} 5 s^2 5 p^5

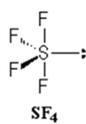
7e⁻ (I) + 3e⁻ (O⁻) + 4e⁻ (2O) - 4e⁻ (2 π)

10 = 5 coppie , 5 legami= AX5

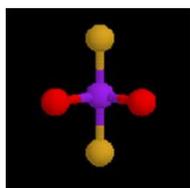


VSEPR: tetraedrica distorta AX4E SF₄S [Ne] 3s² 3p⁴6e⁻ (S) + 4e⁻ (F)

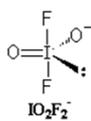
10 = 5 coppie , 4 legami= AX4E



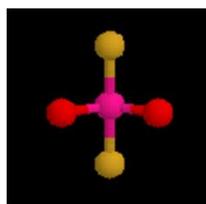
$d(\text{S-F}_{\text{eq}}) = 0,154 \text{ nm}$
 $d(\text{S-F}_{\text{ax}}) = 0,164 \text{ nm}$
 $\alpha(\text{F}_{\text{eq}}\text{S}\text{F}_{\text{eq}}) = 101,6^\circ$
 $\alpha(\text{F}_{\text{ax}}\text{S}\text{F}_{\text{ax}}) = 173,6^\circ$

VSEPR: tetraedrica distorta AX4E IO₂F₂⁻I [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁵7e⁻ (I) + 2e⁻ (F) + 1e⁻ (O⁻) + 2e⁻ (O) - 2e⁻ (1 π)

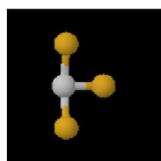
10 = 5 coppie , 4 legami= AX4E



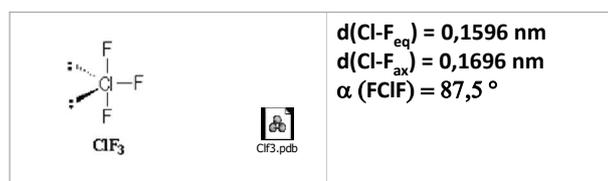
$d(\text{I-O}) = 0,193 \text{ nm}$
 $d(\text{I-F}) = 0,200 \text{ nm}$

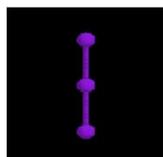
VSEPR: tetraedrica distorta AX4E XeO_2F_2 Xe [Kr] 4 d^{10} 5 s^2 5 p^6 $8e^-$ (Xe) + $2e^-$ (F) + $2e^-$ (O) - $2e^-$ (1 π)

10 = 5 coppie , 4 legami= AX4E

VSEPR: a T AX3E2 ClF_3 Cl [Ne] 3 s^2 3 p^5 $7e^-$ (Cl) + $3e^-$ (F)

10 = 5 coppie , 3 legami= AX3E2

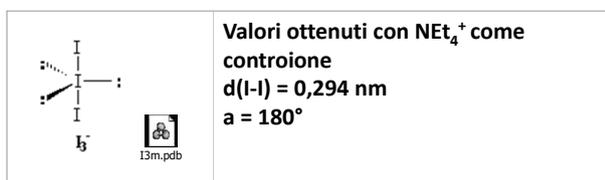
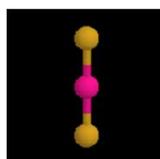


VSEPR: lineare AX2E3 I₃⁻

I [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁵

7e⁻ (I) + 2e⁻ (I) + 1e⁻ (-)

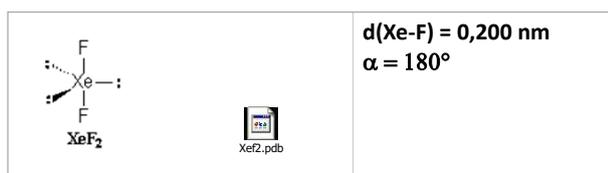
10 = 5 coppie , 2 legami= AX2E3

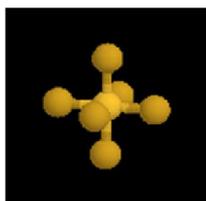
VSEPR: lineare AX2E3 XeF₂

Xe [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁶

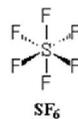
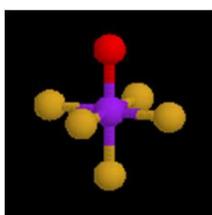
8e⁻ (Xe) + 2e⁻ (F)

10 = 5 coppie , 2 legami= AX2E3

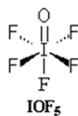


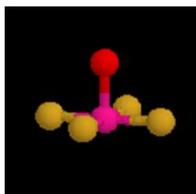
VSEPR: ottaedrica AX6 SF₆S [Ne] 3s² 3p⁴6e⁻ (S) + 6e⁻ (F)

12 = 6 coppie , 6 legami= AX6

**d(S-F) = 0,1564 nm****α = 90°**VSEPR: ottaedrica AX6 IOF₅I [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁵7e⁻ (I) + 5e⁻ (F) + 2e⁻ (O) - 2e⁻ (1 π)

12 = 6 coppie , 6 legami= AX6

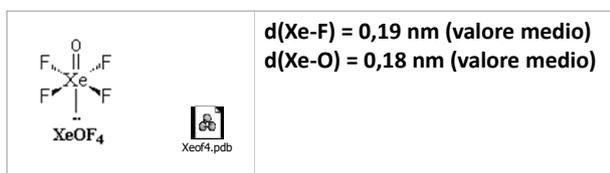
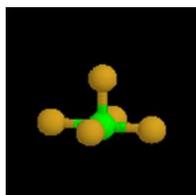
**d(I-O) = 0,19 nm (valore stimato)****d(I-F) = 0,20 nm (valore stimato)**

VSEPR: piramide a base quadrata AX5E XeOF₄

Xe [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁶

8e⁻ (Xe) + 4e⁻ (F) + 2e⁻ (O) - 2e⁻ (1 π)

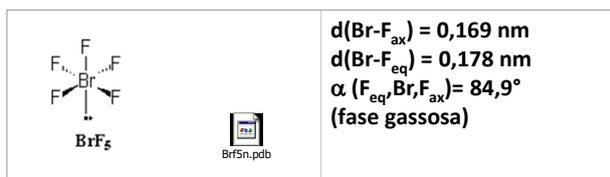
12 = 6 coppie , 5 legami= AX5E

VSEPR: piramide a base quadrata AX5E BrF₅

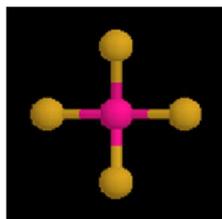
Br [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁶

7e⁻ (Br) + 5e⁻ (F)

12 = 6 coppie , 5 legami= AX5E



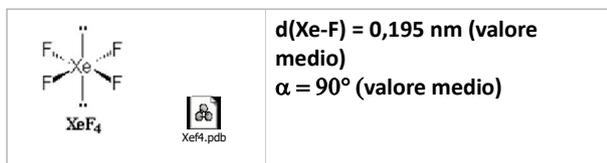
VSEPR: planare quadrata AX4E2 XeF₄



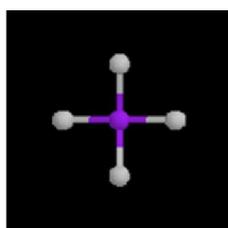
Xe [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁶

8e⁻ (Xe) + 4e⁻ (F)

12 = 6 coppie , 4 legami= AX4E2



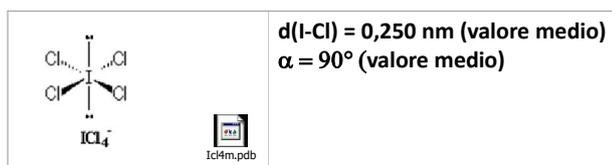
VSEPR: planare quadrata AX4E2 ICl₄⁻



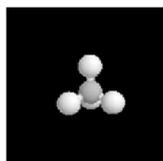
I [Kr] 4 d¹⁰ 5s² 5p⁵

7e⁻ (I) + 4e⁻ (Cl) + 1e⁻ (-)

12 = 6 coppie , 4 legami= AX4E2



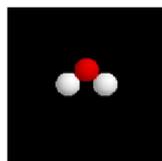
VSEPR: influenza coppie di legame sugli angoli di legame



109,5°



107°



104,5°

CH₄, NH₃ e H₂O

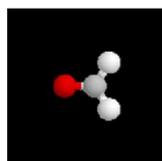
Stesso andamento per i derivati ionici dell'ammoniaca

NH ₄ ⁺	NH ₃	NH ₂ ⁻
109,5°	107°	104°

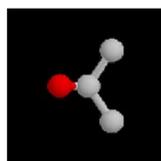
VSEPR: influenza del volume dei legami multipli sugli angoli di legame

La forma geometrica dipende solamente dai legami σ . Pertanto possiamo considerare le molecole con legami π come se possedessero solo legami σ . Il volume occupato dagli elettroni dipende però dal numero di legami π , e conseguentemente ci si deve aspettare (e si osserva sperimentalmente) una diminuzione dell'angolo che si trova opposto al legame π .

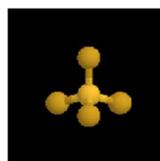
HCHO



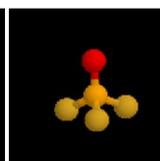
115,8°

COCl₂

111,3°

SiF₄

109,5°

POF₃

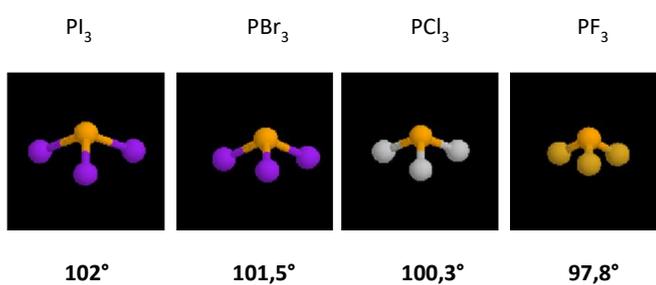
102°

1 π

VSEPR: influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame (I)

χ (I)	χ (Br)	χ (Cl)	χ (F)
2,66	2,96	3,16	3,98

$$\chi (\text{I}) < \chi (\text{Br}) < \chi (\text{Cl}) < \chi (\text{F})$$



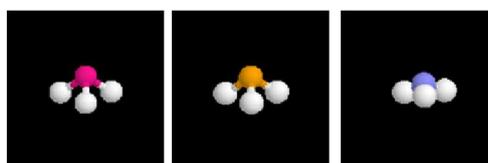
VSEPR: influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame (I)

A parità di atomo centrale (A), all'aumentare dell'elettronegatività degli atomi terminali (X) le coppie elettroniche di legame risultano maggiormente delocalizzate sugli atomi terminali (X). Pertanto, maggiore sarà la loro delocalizzazione verso l'atomo X, minore sarà la loro repulsione reciproca e quindi l'angolo diminuisce.

VSEPR: influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame (II)

χ (As)	χ (P)	χ (N)
2,17	2,19	3,04

$$\chi (\text{As}) < \chi (\text{P}) < \chi (\text{N})$$



91,58°

93,83°

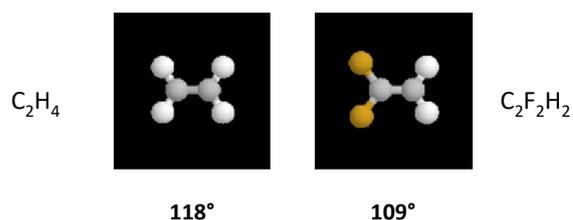
107°

VSEPR: influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame (II)

A parità di atomo terminale (X), all'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo centrale (A) le coppie elettroniche di legame risultano maggiormente delocalizzate sull'atomo centrale (A). Pertanto, maggiore sarà la loro delocalizzazione verso l'atomo A, maggiore sarà la loro repulsione reciproca e quindi l'angolo aumenta.

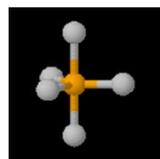
VSEPR: influenza del volume e dell'elettronegatività sugli angoli di legame

In molecole quali C_2H_4 e $C_2F_2H_2$, si osserva che gli angoli tra i legami singoli sono inferiori a 120° . Si interpreta tale osservazione immaginando che il "volume" dei legami doppi sia maggiore di quello dei legami singoli. Nel caso di $C_2F_2H_2$ tale diminuzione è maggiore che nel caso di C_2H_4 poiché F ha una elettronegatività maggiore rispetto a H e pertanto le coppie di legame sono maggiormente confinate vicino a F presentando una minore repulsione.



VSEPR: non equivalenza tra posizioni assiali ed equatoriali

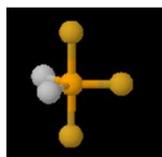
Bond	P-Cl _{éq}	P-Cl _{ax}
d (nm)	0,202	0,214



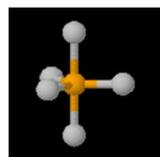
PCl_5

Le posizioni equatoriali ed assiali non sono equivalenti in molecole quali PF_5 o PCl_5 . Infatti l'interazione tra coppie elettroniche di legame in posizione equatoriale risulta inferiore rispetto alla situazione assiale. Pertanto ci si aspetta e si osserva) una diminuzione della lunghezza di legame in posizione equatoriale e un aumento della lunghezza di legame in posizione assiale.

VSEPR: non equivalenza tra posizioni assiali ed equatoriali



PF_3Cl_2



PCl_5

La non equivalenza delle posizioni assiali ed equatoriali è visibile quando sono presenti atomi terminali X differenti. Per esempio, in PF_3Cl_2 , Cl ha una minore elettronegatività rispetto a F e pertanto i doppietti elettronici che formano i legami tra P e Cl occupano un volume maggiore rispetto a quelli tra P e F e pertanto la molecola con i 2 Cl in posizione equatoriale è la più stabile.

NB. Cl ha anche dimensioni maggiori rispetto a F

VSEPR: Limiti

La teoria VSEPR permette spesso di predire la corretta geometria delle coppie elettroniche attorno ad un atomo centrale in numerose molecole, ioni o composti semplici. Essa però fallisce quando cresce la complessità delle molecole (composti organici e biologici).

Inoltre, va ricordato che le molecole non sono entità statiche, ma sono presenti tutta una serie di moti termici che possono portare a fenomeni di scambio tra posizioni assiali ed equatoriali.