

# Geometria molecolare: la teoria 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.**

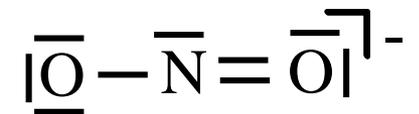
# VSEPR

- 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 (c.s.)** l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale. I legami multipli, pur contenendo più di una coppia di elettroni, **contano per una sola coppia strutturale**, in quanto le coppie elettroniche di un legame multiplo sono confinate nella **stessa regione di spazio** e quindi, ai fini della repulsione elettrostatica con le altre coppie, vanno prese tutte assieme.

Individuato il numero di c.s. si associa alla molecola una denominazione convenzionale utilizzando le tre lettere A, X e E e considerando le c.s.



Esempio:



**A** rappresenta l'atomo centrale

**X** gli atomi terminali, con il pedice n che ne indica il numero

**E** le coppie di non legame, con il pedice m che ne indica il numero

**n+m** = numero di c.s.

# VSEPR

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

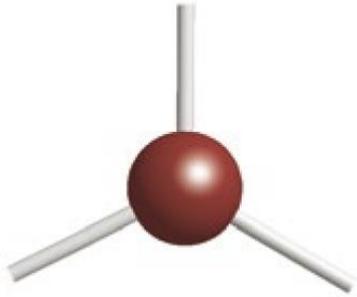
n. coppie	Geometria
2	lineare
3	trigonale piana
4	tetraedrica
5	bipiramidale trigonale
6	ottaedrica

# Geometria delle coppie strutturali



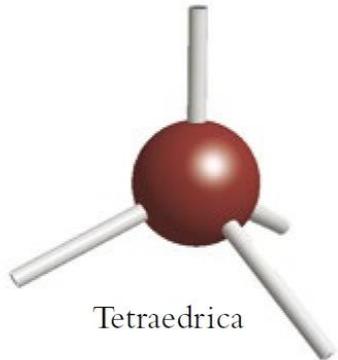
Lineare

2 c.s. Angolo intorno ad A  $180^\circ$



Triangolare planare

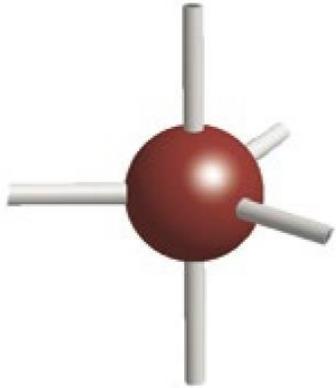
3 c.s. Angoli intorno ad A  $120^\circ$ , tutti uguali



Tetraedrica

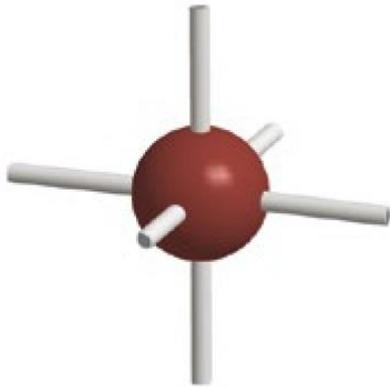
4 c.s. Angoli intorno ad A  $109.5^\circ$ , tutti uguali

# Geometria delle coppie strutturali



Bipiramidale  
triangolare

5 c.s. 3 angoli di  $120^\circ$  per le c.s. adiacenti in  
posizione **equatoriale**  
3 angoli di  $90^\circ$  per ciascuna delle due c.s. in  
posizione **assiale** con le altre 3 c.s.  
equatoriali



Ottaedrica

6 c.s. Angoli tra le c.s. adiacenti tutti uguali,  
di  $90^\circ$

**Tutti gli angoli si riferiscono a figure geometriche ideali!**

# Un modo semplice per prevedere la geometria delle c.s. è scrivere prima la struttura di Lewis

Una volta scritta la struttura di Lewis, conosco il numero delle coppie strutturali intorno all'atomo centrale (e se si tratta di coppie di legame o di non legame), e in base al loro numero associa la geometria delle c.s. E' anche importante scrivere la molecola secondo la notazione  $AX_nE_m$

## NOTA:

Non è essenziale in prima battuta scrivere tutte le possibili strutture di risonanza, in quanto:

- Siamo interessati al **numero dei legami che forma l'atomo centrale**, non all'ordine di legame. Infatti, ogni legame sia esso singolo, doppio o triplo conta come una sola c.s.
- Siamo interessati alle **coppie solitarie sull'atomo centrale**, che nel modello di Lewis non usiamo per fare strutture di risonanza

Esempio:  $\text{BeF}_2$        $\text{Ne}^- = 2 + (2 \times 7) = 16 \rightarrow 8$  coppie di  
valenza



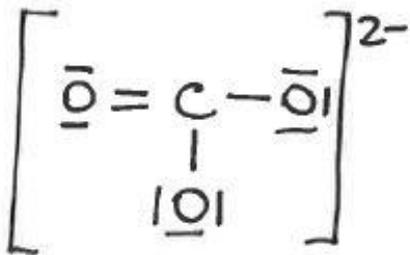
2 coppie strutturali corrispondenti a legami singoli  $\rightarrow$   
Geometria **coppie strutturali** = lineare



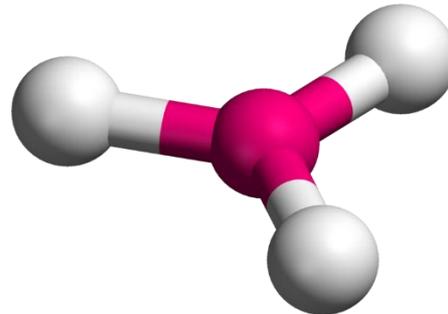
$\text{AX}_2$

Esempio 2:  $\text{CO}_3^{2-}$

$$\text{Ne}^- = \underset{\text{C}}{4} + \underbrace{3 \times 6}_0 + \underset{\text{carica}}{2} = 24 \rightarrow 12 \text{ coppie}$$



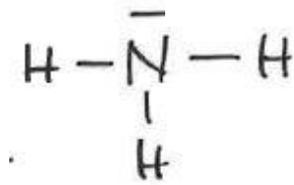
3 coppie strutturali corrispondenti a legami singoli/doppi  $\rightarrow$   
Geometria **coppie strutturali** = trigonale planare



$\text{AX}_3$

Esempio:  $NH_3$

$$Ne^- = 5 + (3 \times 1) = 8 \rightarrow 4 \text{ coppie di valenza}$$



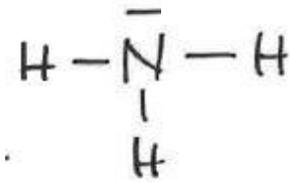
4 coppie strutturali corrispondenti a 3 legami singoli e  
una coppia di non legame  $\rightarrow$

Geometria **coppie strutturali** = tetraedrica  $AX_3E$



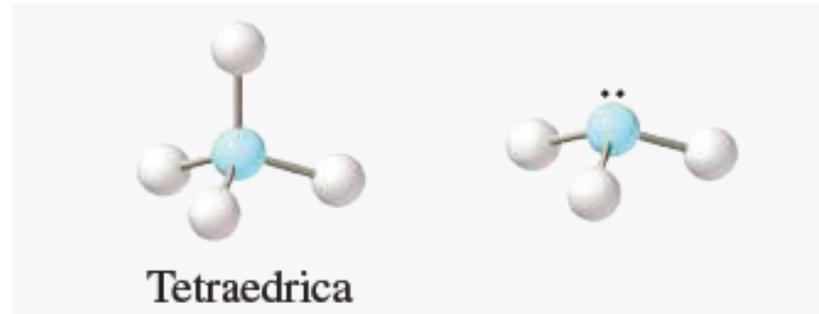
Esempio:  $\text{NH}_3$

$$Ne^- = 5 + (3 \times 1) = 8 \rightarrow 4 \text{ coppie di valenza}$$



4 coppie strutturali corrispondenti a 3 legami singoli e  
una coppia di non legame  $\rightarrow$

Geometria coppie strutturali = tetraedrica  $\text{AX}_3\text{E}$



# GEOMETRIA DELLA MOLECOLA

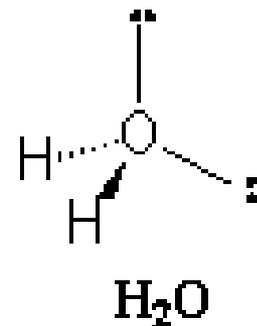
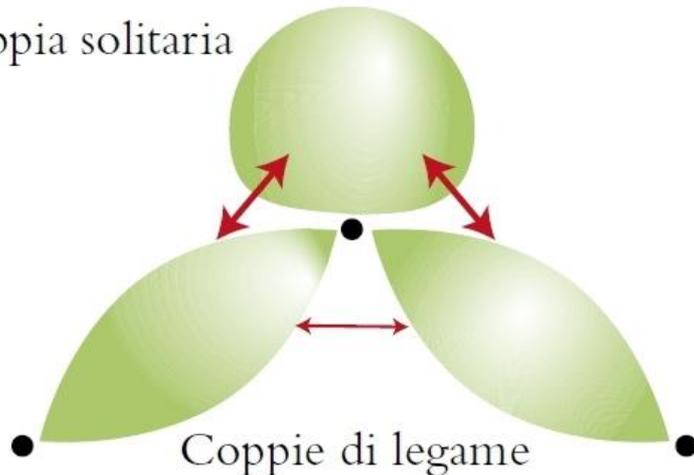
A partire dalla **geometria delle coppie strutturali** e considerando il TIPO di coppie attorno all'atomo centrale, possiamo definire la geometria della molecola, ovvero come si dispongono gli atomi.

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.

# L'effetto sterico delle coppie di non legame.

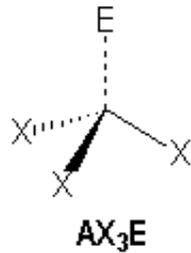
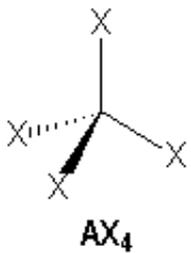
- Nella teoria VSEPR, le **coppie di non legame** vengono considerate più “**repulsive**” di quelle di legame. Una semplicistica spiegazione di ciò è data dal fatto che una coppia di legame risente dell'attrazione di due nuclei (contrariamente ad una coppia di non legame, che è attratta da un solo nucleo) e risulta perciò più “stirata”. Il fatto che le coppie di non legame siano più “ingombranti” spiega le deformazioni dagli angoli teorici in molecole come  $\text{H}_2\text{O}$ : l'angolo H-O-H dovrebbe essere di  **$109.28^\circ$**  mentre si trova sperimentalmente che esso è di  **$104.5^\circ$** .

Coppia solitaria

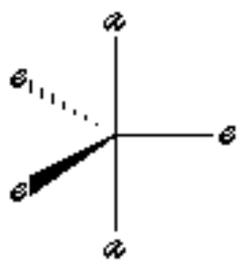


# L'effetto sterico delle coppie di non legame.

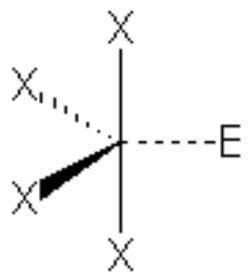
Il maggiore ingombro delle coppie di non legame determina la loro posizione in quei casi in cui ci sono diverse possibilità non equivalenti. Es. geometria bipiramidale trigonale o ottaedrica con due coppie di non legame.



# L'effetto coppie di legame e di non legame.



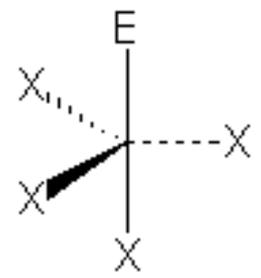
$AX_5$



(1)

$AX_4E$

Lone pair  
equatoriale



(2)

$AX_4E$

Lone pair  
assiale

Ordine di repulsione  $E-E > E-X > X-X$

(1)  $AX_4E$

2 interazioni  $\alpha \leq 90^\circ$  e 2 interazioni  $\geq 120^\circ$

(2)  $AX_4E$

3 interazioni  $\alpha \leq 90^\circ$

Coppie  
strutturali

Geometria  
strutturale

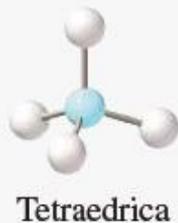
Geometria  
molecolare

3



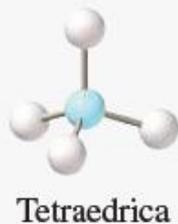
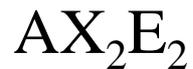
SO<sub>2</sub>

4



NH<sub>3</sub>

4



H<sub>2</sub>O

5



SF<sub>4</sub>

Coppie  
strutturali

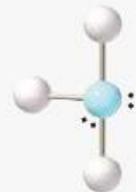
5



Geometria  
strutturale



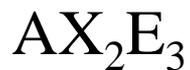
Trigonale  
bipiramidale



A forma di T

$ClF_3$

5



Trigonale  
bipiramidale



Lineare

$IF_2^-$

6



Ottaedrica



Piramidale  
quadrata

$BrF_5$

6



Ottaedrica



Planare-quadrata

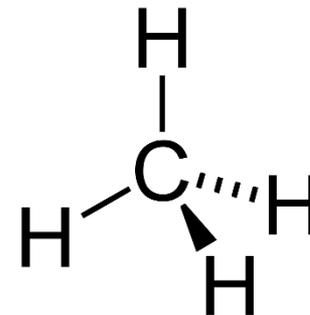
$XeF_4$

# Simboli per disegnare la geometria 3D

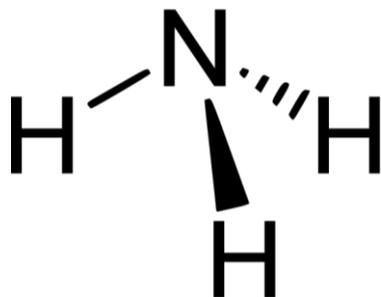
Per indicare legami nel piano della figura si usa una linea;

per indicare legami che si trovano **davanti** al piano della figura, si usa un cuneo pieno;

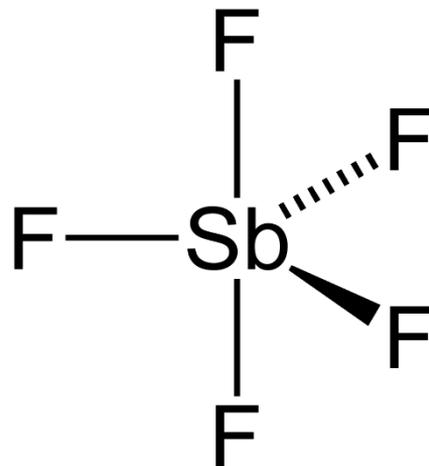
per indicare legami che si trovano **dietro** il piano della figura, si usa un cuneo tratteggiato.



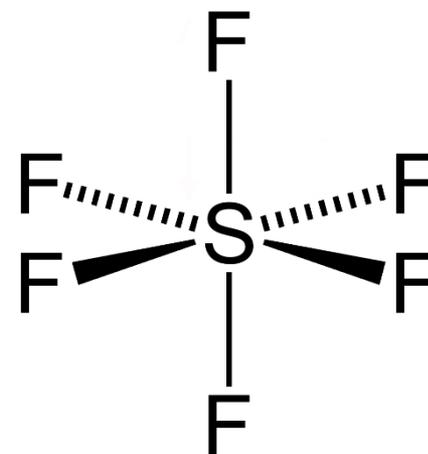
Geometria tetraedrica



Geometria  
piramidale trigonale

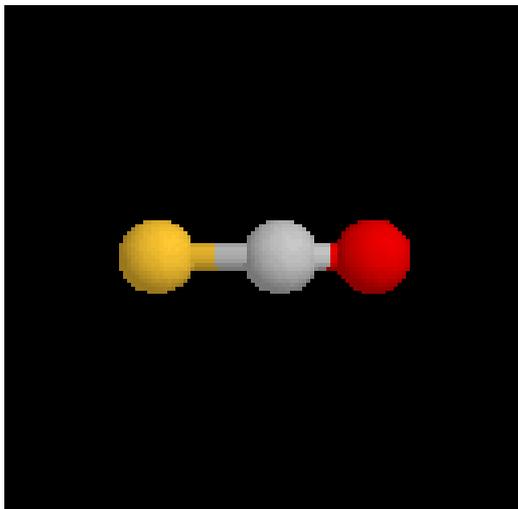


Geometria bipyramidale  
trigonale



Geometria  
ottaedrica

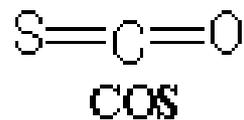
## VSEPR: Lineare AX<sub>2</sub> COS



$$Ne^- : 4 e^- (\text{C}) + 6 e^- (\text{O}) + 6 e^- (\text{S}) = 16 e^-$$

Coppie di elettroni di valenza = 8

Dalla Struttura di Lewis risulta:



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

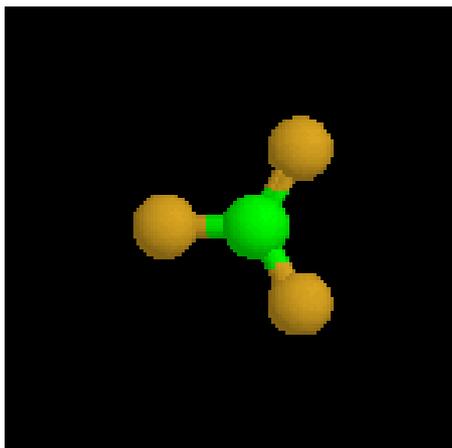
$$d(\text{C-S}) = 0,155 \text{ nm}$$

$$\alpha = 180^\circ$$

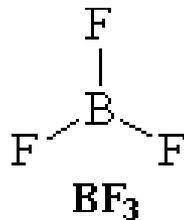
## VSEPR: trigonale planare AX<sub>3</sub> BF<sub>3</sub>

$$Ne^- : 3 e^- (\text{B}) + 7 \times 3 e^- (\text{F}) = 24 e^-$$

Coppie di elettroni di valenza = 12



Dalla Struttura di Lewis risulta:



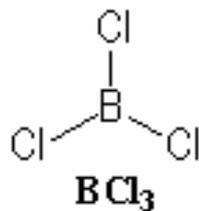
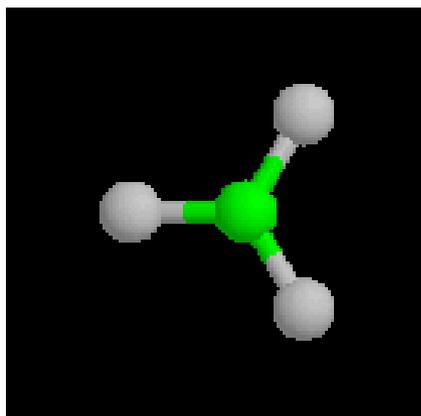
$$d(\text{B-F}) = 0,130 \text{ nm}$$

$$\alpha = 120^\circ$$

VSEPR: trigonale planare AX3 BCl<sub>3</sub>

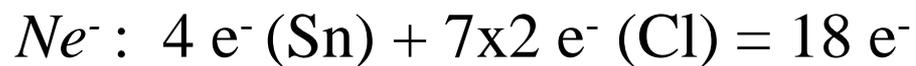
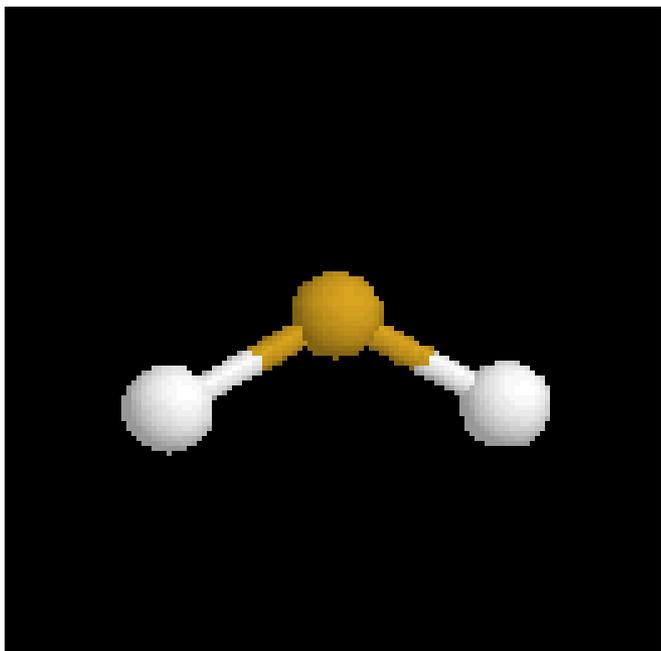
$$Ne^- : 3 e^- (\text{B}) + 7 \times 3 e^- (\text{Cl}) = 24 e^-$$

Coppie di elettroni di valenza = 12



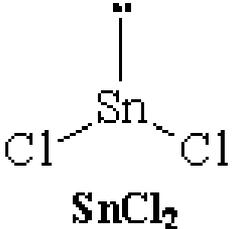
**d(B-Cl) = 0,176 nm**  
 **$\alpha = 120^\circ$**

VSEPR: angolata AX<sub>2</sub>E SnCl<sub>2</sub>

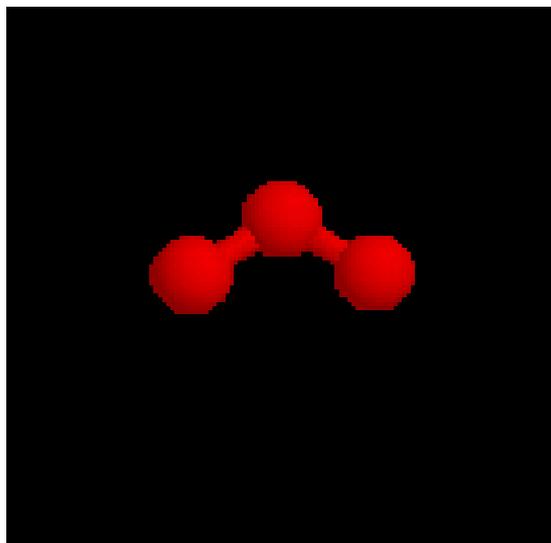


Coppie di elettroni di valenza = 9



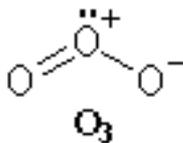
 <p>SnCl<sub>2</sub></p>	<p><b>d(Sn- Cl) = 0,242 nm</b> <b>α = 95 °</b></p>
---	--

VSEPR: angolata AX<sub>2</sub>E O<sub>3</sub>



$$Ne^- : 6 \times 3 e^- (\text{O}) = 18 e^-$$

Coppie di elettroni di valenza = 9



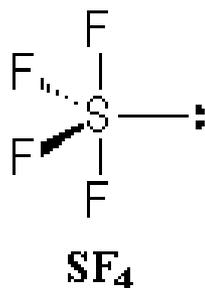
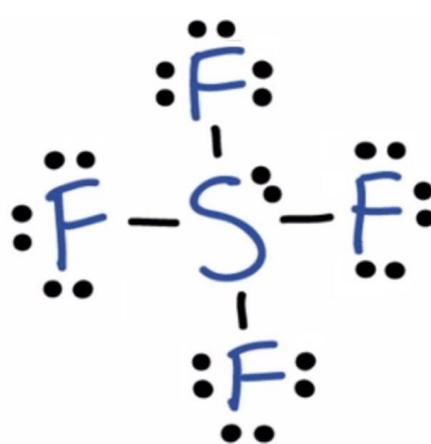
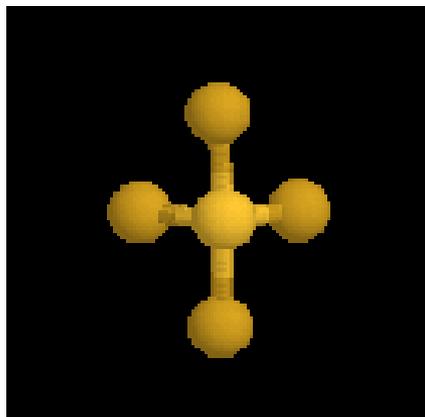
$$d(\text{O}-\text{O}) = 0,128 \text{ nm}$$

$$\alpha = 116,8^\circ$$

VSEPR: tetraedrica distorta AX<sub>4</sub>E SF<sub>4</sub>

$$Ne^- : 6e^- + 7 \times 4e^- (\text{F}) = 34 e^-$$

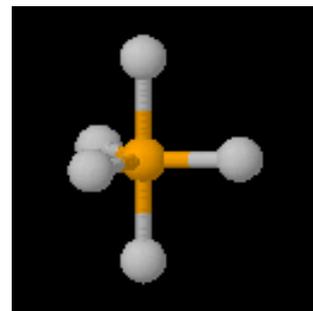
Coppie di elettroni di valenza = 17



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

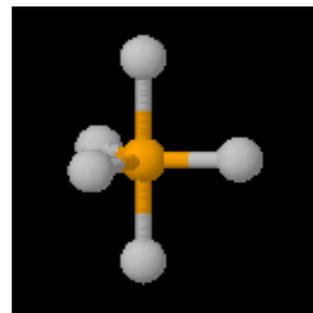
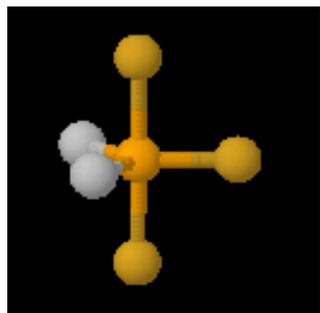
## VSEPR: non equivalenza tra posizioni assiali ed equatoriali

<b>Bond</b>	<b>P-Cl<sub>éq</sub></b>	<b>P-Cl<sub>ax</sub></b>
d (nm)	0,202	0,214



Le posizioni equatoriali ed assiali non sono equivalenti in molecole quali PF<sub>5</sub> o PCl<sub>5</sub>. 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



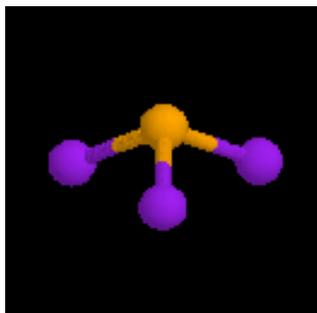
La non equivalenza delle posizioni assiali ed equatoriali è visibile quando sono presenti atomi terminali X differenti. Per esempio, in  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ , Cl ha una minore elettronegatività rispetto a F e pertanto i doppietti elettronici che formano i legami tra P e Cl occupano un volume maggiore rispetto a quelli tra P e F e pertanto pertanto la molecola con i 2 Cl in posizione equatoriale è la più stabile.

NB. Cl ha anche dimensioni maggiori rispetto a F

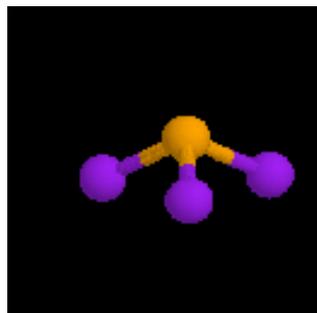
VSEPR: influenza dell'elettronegatività sugli angoli di legame (I)

$\chi$ (I)	$\chi$ (Br)	$\chi$ (Cl)	$\chi$ (F)
2,66	2,96	3,16	3,98

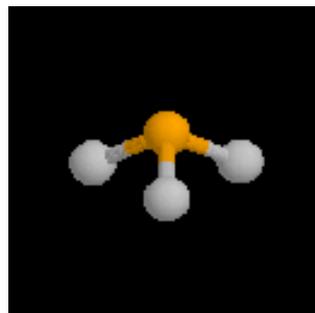
$$\chi (\text{I}) < \chi (\text{Br}) < \chi (\text{Cl}) < \chi (\text{F})$$



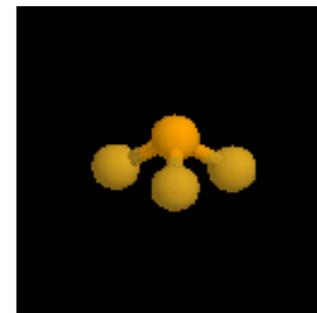
102°



101,5°



100,3°

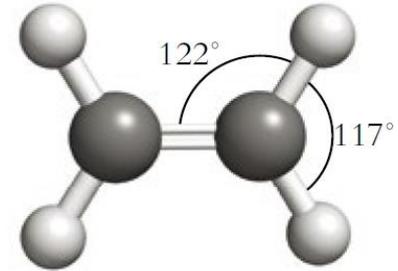


97,8°

## Altri esempi

*Esempio: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*

$Ne^- = (2 \times 4) + (4 \times 1) = 12 \rightarrow 6$  coppie di valenza



3 legami singoli, 0 coppie solitarie = 3 coppie strutturali → Geometria coppie strutturali = planare triangolare

Non sono presenti coppie solitarie → Geometria della molecola = planare

*Esempio: ClF<sub>3</sub>*

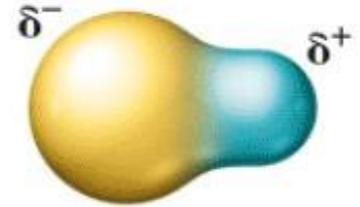
$Ne^- = 7 + (3 \times 7) = 28 \rightarrow 14$  coppie di valenza

3 legami singoli, 2 coppie solitarie = 5 coppie strutturali  
→ Geometria coppie strutturali = bipiramidale triangolare

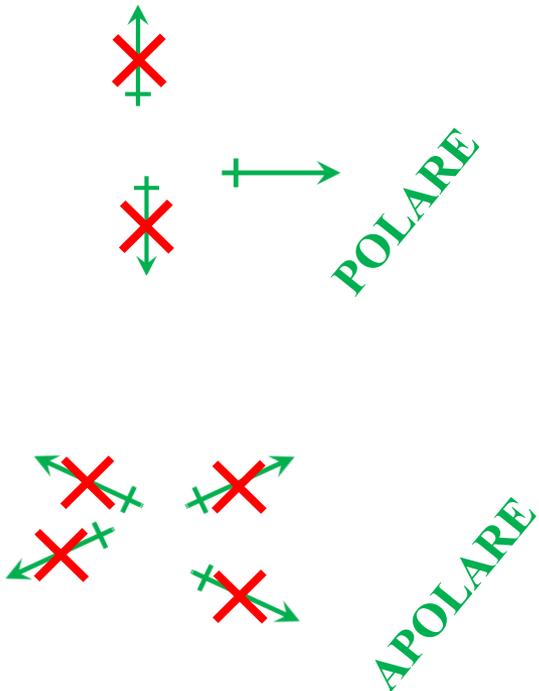
Sono presenti 2 coppie solitarie  
→ Geometria della molecola = a T

# Polarità della molecola

Nei legami covalenti polari, gli elettroni non sono equamente condivisi dai due atomi. A causa di questa distribuzione di elettroni, si crea un **dipolo**, in cui il polo negativo si trova sull'atomo più elettronegativo ( $\delta^-$ ), mentre il polo positivo si trova sull'atomo meno elettronegativo ( $\delta^+$ ).



Il dipolo del legame viene indicato come un vettore, con la punta verso il polo negativo. Il polo positivo è indicato da un segno +.



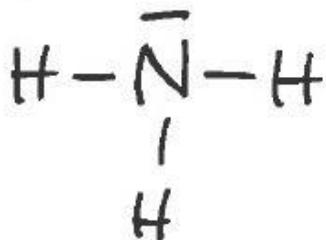
**Per valutare se una molecola è polare, non basta valutare la polarità dei legami, ma bisogna considerarne anche la geometria.**

**Si deve eseguire la somma vettoriale dei vettori dipolo dei vari legami presenti**

Se la risultante è un vettore non nullo, la molecola è polare. Se la risultante è pari a zero, la molecola è apolare.

Esempio:  $NH_3$

$$Ne^- = 5 + (3 \times 1) = 8 \rightarrow 4 \text{ coppie di valenza}$$



Geometria coppie strutturali

= tetraedrica

Geometria della molecola =

piramidale trigonale

Elettronegatività:  $N > H$



A causa della geometria a piramide a base triangolare della molecola di  $NH_3$ , i vettori dipolo non si annullano nella molecola. L'ammoniaca è una molecola polare.

Esempio:  $CO_2$

$$Ne^- = 4 + (2 \times 6) = 16 \rightarrow 8 \text{ coppie di valenza}$$



Geometria coppie strutturali = lineare

Geometria della molecola = lineare

Elettronegatività:  $O > C$



I vettori dipolo dei due legami presenti nella molecola, sono uguali, in direzioni parallele, ma in verso contrario. Perciò si annullano. La molecola di diossido di carbonio è apolare.

*Esempio: H<sub>2</sub>O*

$$Ne^- = 6 + (2 \times 1) = 8 \rightarrow 4 \text{ coppie di valenza}$$



Geometria coppie strutturali = tetraedrica

Geometria della molecola = angolata, con angoli minori di 109.5° (104.5°)

Elettronegatività: O > H

La molecola di acqua è polare.

*Esempio: CH<sub>3</sub>Cl*

$$Ne^- = 4 + (3 \times 1) + 7 = 14 \rightarrow 7 \text{ coppie di valenza}$$

Geometria coppie strutturali = tetraedrica

Geometria della molecola = tetraedrica

Elettronegatività: Cl >> C > H

La molecola di clorometano (CH<sub>3</sub>Cl) è polare.

## 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.