

3. Teoria VSEPR

La geometria delle molecole (molecole poliatomiche)

Per determinare la geometria che una molecola può avere viene utilizzata la **Teoria Della Repulsione Delle Coppie Di Valenza**, dall'inglese *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, **VSEPR**. Tale teoria si basa sullo studio delle coppie di valenza (cdv) presenti in una molecola del tipo AX_n , dove A è l'atomo centrale (non-metallo) e X_n è l'atomo periferico (H o alogeno, ossigeno).

Regole:

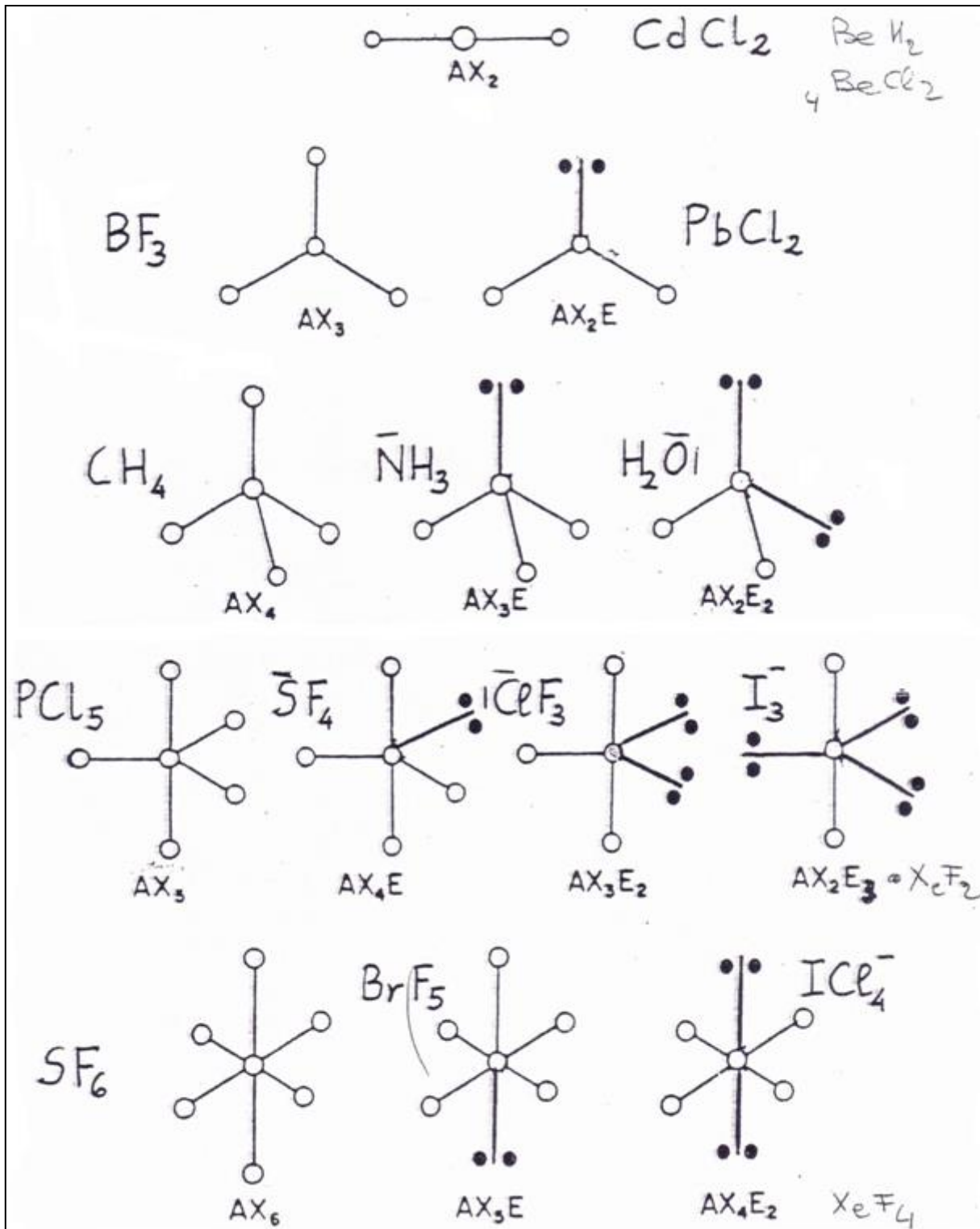
1. Contare le coppie di valenza;
2. Disporre l'atomo centrale e quelli periferici in modo casuale;
3. Disporre le coppie di legame per legare A con gli X_n ;
4. Disporre le coppie di non legame intorno a X al fine di completare l'ottetto;
5. Nel caso avanzassero coppie di valenza, disporle su A come coppie di non legame (**inerti**); nel caso sia possibile, tali coppie devono essere sistemate in posizione equatoriale;
6. La struttura è dettata dalla repulsione di tutte le coppie, di legame e non, che sono situate intorno ad A.

La geometria viene poi indicata come: AX_lE_m

Dove: "l" corrisponde al numero di atomi periferici X legati all'atomo centrale A; E corrisponde ai doppietti di non legame (**inerti**); "m" corrisponde al numero di doppietti di non legame.

Indichiamo ora con "n" le coppie di legame e di non legame: $n = l + m$

$n = l + m$	geometria	α di legame	Esempio	Tipo di molecola
2	Lineare	180°	$BeCl_2$	AX_2
3	Triangolare	120°	$BCl_3 / AlCl_3$	AX_3
			$SnBr_2$	AX_2E
4	Tetraedrica	109.5°	CH_4 / CCl_4	AX_4
			NH_3 / PF_3	AX_3E
			H_2O / SF_2	AX_2E_2
			HF / OH^-	AXE_3
			$X^- / O_2^{2-} / N_3^{3-}$	AE_4
5	Bipiramide a base triangolare	180° 120° 90°	PF_5	AX_5
			SF_4	AX_4E
			IF_3	AX_3E_2
			KrF_2 / I_3^-	AX_2E_3
6	ottaedro	180° 90°	SF_6	AX_6
			BrF_5	AX_5E
			XeF_4	AX_4E_2



Per un'ottima sovrapposizione vi è l'esigenza di una *particolare geometria*; vi è perciò un **riarrangiamento degli orbitali atomici** al fine di dare dei nuovi orbitali, detti *ibridi*, caratterizzati dalla stessa forma e dalla stessa energia. Essi sono rivolti (puntano) verso i vertici di un poligono molecolare al fine di garantire una maggior sovrapposizione e stabilità. L'orbitale ibrido è simile all'orbitale p ma con un lobo più grande ed uno più piccolo. Essendo l'orbitale



una funzione $f(x)$, l'orbitale ibrido non è altro che una combinazione lineare (somma o differenza) di altre funzioni ($g(x)$ e $h(x)$), per esempio: $f(x) = a \cdot g(x) \pm b \cdot h(x)$.

Da n orbitali atomici si ottengono n orbitali ibridi.

In base al numero e al tipo di orbitale che vengono ibridati si possono avere diverse ibridazioni:

n	Orbitali coinvolti	Ibridazione	Geometria
2	s, p_x	sp	Lineare
3	s, p_x , p_y	sp^2	Triangolare
4	s, p_x , p_y , p_z	sp^3	Tetraedrica
5	s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$	sp^3d	Bipiramide a basa triangolare
6	s, p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	sp^3d^2	Ottaedro

Gli orbitali d sono 5 e possono essere divisi in 2 classi: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} sono gli orbitali che vengono chiamati $d\pi$, gli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} sono detti orbitali $d\sigma$ in quanto sono adatti a formare legami σ . Solo gli orbitali $d\sigma$ saranno coinvolti nell'ibridazione.

In base a ciò appena detto possiamo considerare la regola dell'ottetto ed osservare che non tutti gli atomi la rispettano come lo zolfo nel composto SF_5 o SF_6 .

Gli atomi centrali tendono ad avere il maggior numero di legami possibili, tenendo però conto della propria configurazione elettronica, in particolare:

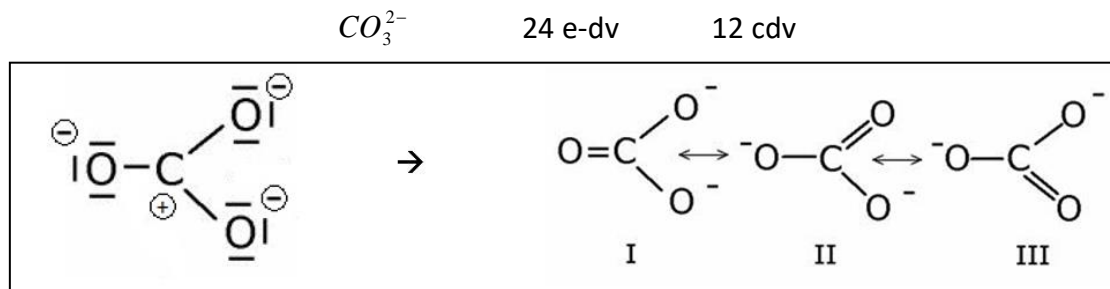
1. Gli elementi del 2° periodo sono costituiti solo da orbitali s e p, per cui posso avere un'ibridazione massima sp^3 . È solo per loro che la regola dell'ottetto deve essere verificata (B, C, N, O, F).
2. Elementi dal 3° periodo in poi possono dare maggiori ibridazioni, coinvolgendo anche gli orbitali d che si trovano ad una determinata energia accessibile. Tali atomi possono sistemare attorno a se 5 o 6 cdv e sfondare quindi l'ottetto.
3. Vi sono poi altri composti che non rispettano la regola dell'ottetto, non raggiungendo il numero di elettroni previsto. È il caso del boro (B), esso possiede solo 3 e- nell'ultimo orbitale, pertanto può avere un'ibridazione massima sp^2 . Essendo però carente di e- la molecola che si costituirà sarà molto reattiva: BX_3 può reagire con NH_3 , il legame fra i due si ha grazie al doppietto elettronico di non legame dell'azoto (legame dativo). Il boro raggiunge così ibridazione sp^3 . Questa reazione viene detta reazione acido-base di Lewis (BX_3 è l'acido e NH_3 è la base).

In alcuni casi, quando si costruisce la geometria di una molecola, è possibile che la regola dell'ottetto, per gli atomi interessati, non si verifica e ciò porterebbe a dover indicare la carica formale.

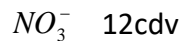
7^a regola: verificare se sono presenti cariche formali, nel caso fossero presenti sull'atomo centrale bisogna cercare di neutralizzarle, nel rispetto della regola dell'ottetto,

facendo saltare un doppietto elettronico di non legame, di un atomo periferico, come doppietto di legame tra l'atomo periferico stesso e l'atomo centrale.

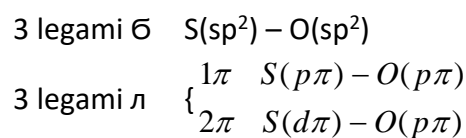
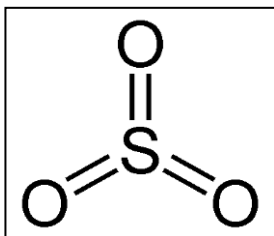
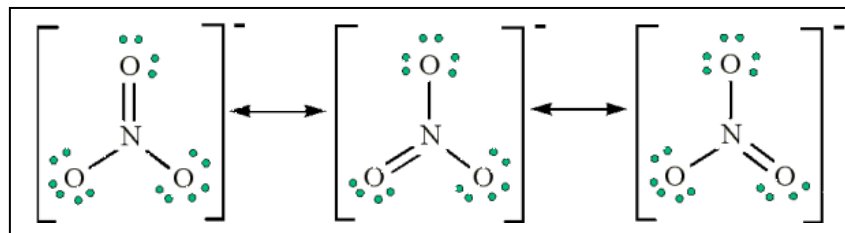
Per esempio:



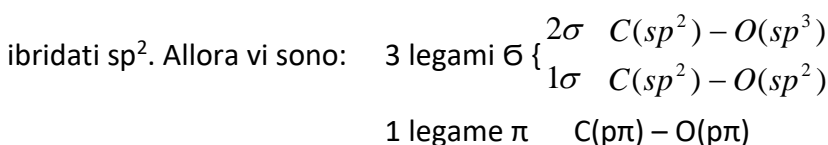
Le tre formule scritte sono tutte diverse e nessuna di quelle è vera, cioè nessuna corrisponde alla vera formula di struttura di CO_3^{2-} . Si dice che la formula vera è un **ibrido di risonanza** e ogni formula prende il nome di forma limite e corrisponde alla rappresentazione di risonanza; tra le forme limiti si pone un segmento a doppia freccia.



su N rimane una carica positiva e sugli O ibridati sp^3 rimane una carica negativa



• Nel caso di CO_3^{2-} , C è impiegato in 4 legami di cui 3 σ e 1 π . I due ossigeni con la carica negativa sono ibridati sp^3 mentre il carbonio e l'ossigeno legato ad esso con il doppio legame sono ibridati sp^2 . Allora vi sono:

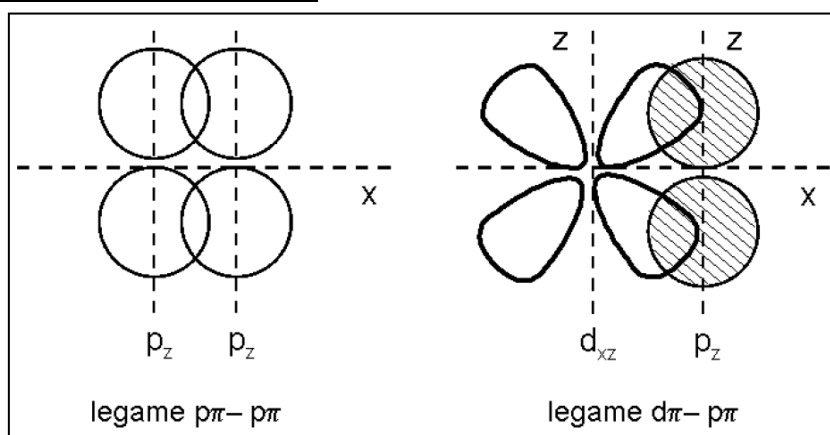


Il legame π è possibile perché sia a C che a O è rimasto l'orbitale p_z ($p\pi$) fuori dall'ibridazione e i due si sovrappongono lateralmente.

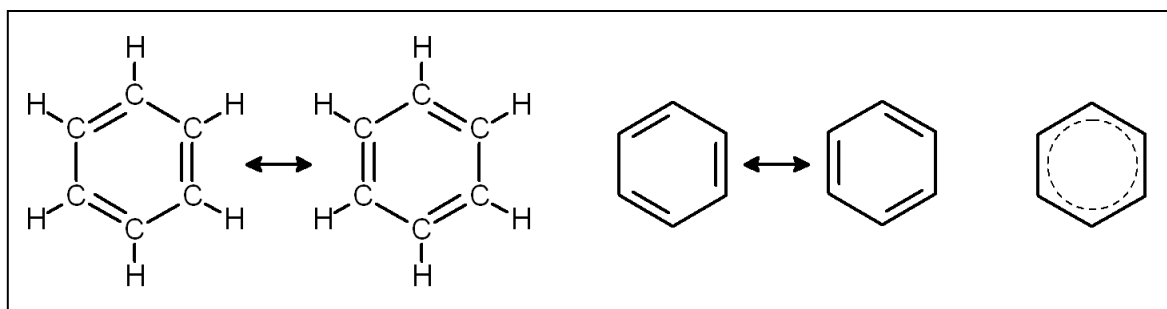
Problema 2.2

Si scriva la formula di struttura delle seguenti molecole e ioni poliatomici, indicando le cariche formali. Si scriva, se necessario, la rappresentazione di risonanza. In presenza di più forme limite non equivalenti, si indichi la formula di peso maggiore. Si indichi l'ibridazione di tutti gli atomi nella molecola o ione poliatomico. Si indichino gli orbitali responsabili della sovrapposizione da cui hanno origine i diversi legami σ e π : NO_2^- , ClO_3^- , NO_2^+ , $HAsO_4^{2-}$, POF_3 , KrF_2 , ClO_2^- , NO_3^- , NCO^- , I_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_2Cl_2 , O_3 , SeO_2 , NCS^- , SOF_2 , XeF_2 , HSO_3^- , AsF_5 , BrO_2^- , CO , N_2O , $POCl_3$, XeO_4 , HPO_4^{2-} .

Rappresentazione dei possibili legami π :

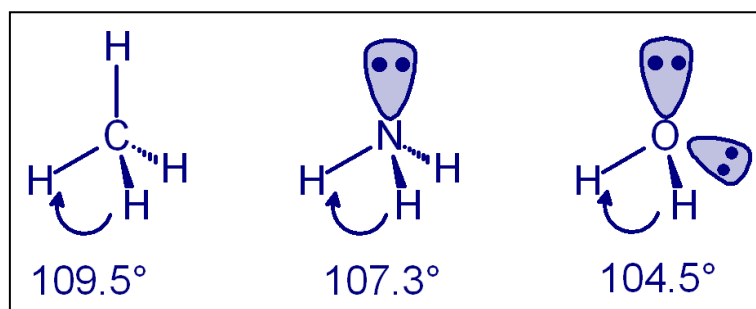


Il **Benzene** è un altro esempio di ibrido di risonanza in chimica organica. La sua formula molecolare è C_6H_6 e la sua struttura è ciclica. Si alternano legami semplici a legami doppi dove la distanza C-C è di 1.54\AA mentre il legame C=C è 1.34\AA :



Particolarità sull'angolo di legame

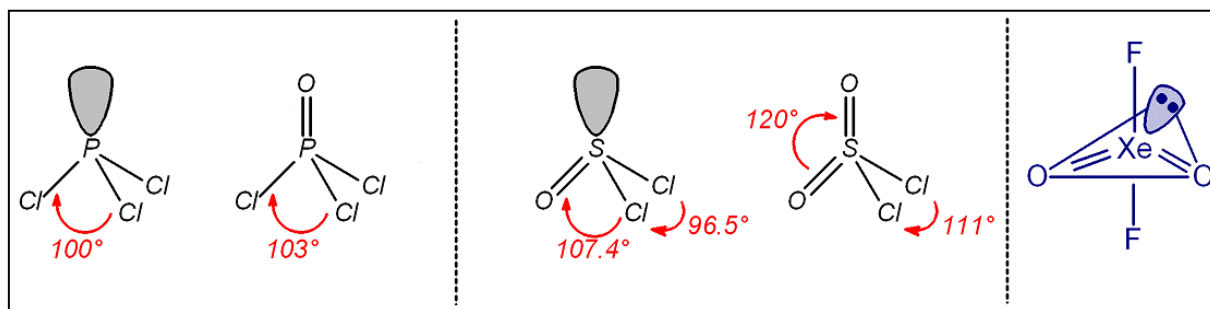
Molecole come CH_4 , NH_3 e H_2O , hanno una geometria tetraedrica; ciò che le differenzia però sono i doppietti inerti che agiscono sull'angolo di legame. In particolare:



Si dice che **le coppie di non legame repellono di più delle coppie di legame**. Questo accade perché tali coppie, non essendo condivise tra due atomi, occupano un volume maggiore sull'atomo che le detiene. Il volume occupato da una coppia di non-legame, e quindi il suo effetto di repulsione, aumenta al diminuire della elettronegatività dell'atomo che la detiene (meno elettronegativo è l'atomo, meno strette a sé tiene le coppie di non legame). Per esempio: NH_3 (107.3°), PH_3 (93.0°) (fosfina), AsH_3 (91.5°) (arsina), SbH_3 (91.3°) (idruro di antimonio), H_2O (104.5°), H_2S (92.2°) (ac. solfidrico), H_2Se (91.0°) (seleniuro di idrogeno), H_2Te (88.5°) (tellurio di idrogeno).

Analogamente, il triplo legame repelle più del doppio legame che repelle di più del legame singolo; **il doppietto inerte repelle di più di ogni legame**.

Esempi: PCl_3 e POCl_3 , SOCl_2 e SO_2Cl_2 . Particolarità del XeO_2F_2 : il doppietto inerte e i doppi legami $\text{Xe}=\text{O}$ sono in zona equatoriale.



L'elettronegatività

L'elettronegatività (El) è la tendenza di un atomo di una molecola ad attrarre su di sé gli elettroni di legame. Sono utilizzate due scale: scala di Mulliken e scala di Pauling.

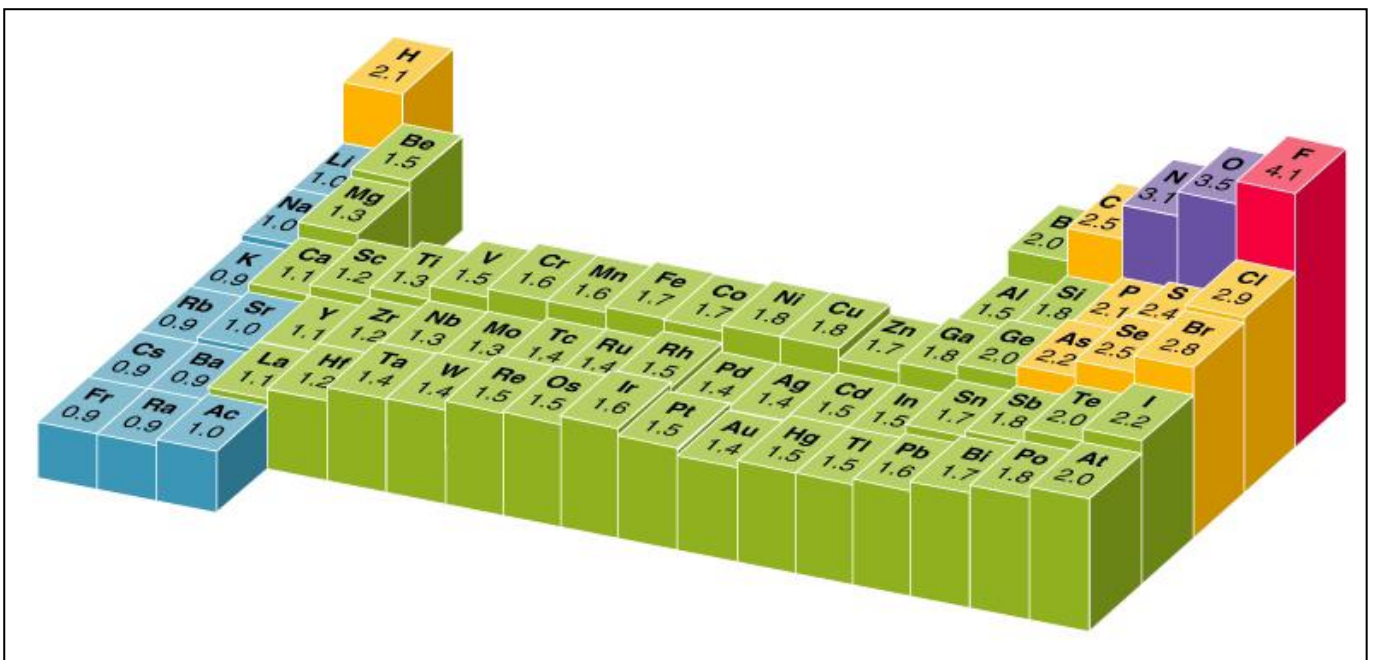
La **scala di Mulliken** si basa sull'energia di ionizzazione (I) e sull'affinità elettronica (A):

$$El = \frac{I + A}{2}$$

La **scala di Pauling** si basa invece sull'energia di legame (D):

$$D(A-B) = \text{media geometrica} = \sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)} = k \cdot (El_a - El_b)^2$$

Per convenzione viene assegnato al fluoro elettronegatività pari a 4. Nella tavola periodica, l'elettronegatività, aumenta da sinistra a destra e dal basso verso l'alto.



HF: $El_H = 2.1$ $El_F = 4.0$ $\Delta El = 1.9$

H-F $\Psi_{\text{covalente}}$ $H^+F^- \Psi_{\text{ionico}}$

$\Psi_{\text{vera}} = \alpha \cdot \Psi_{\text{ionico}} + \beta \cdot \Psi_{\text{covalente}}$

$\alpha + \beta = 1$ \rightarrow $\beta = 1 - \alpha$

$\Psi_{\text{ionico}} = 59\%$

$\Psi_{\text{covalente}} = 41\%$

(i valori di Ψ sono tabulati, dipendono da ΔEl)