



asdf

LA TEORIA VSEPR

9 December 2011

Premessa all'articolo

L'intento di questo articolo è di affrontare l'argomento della teoria VSEPR e di esporne in maniera non troppo rigorosa i vari aspetti anche attraverso il ricorso a vari esempi "pratici".

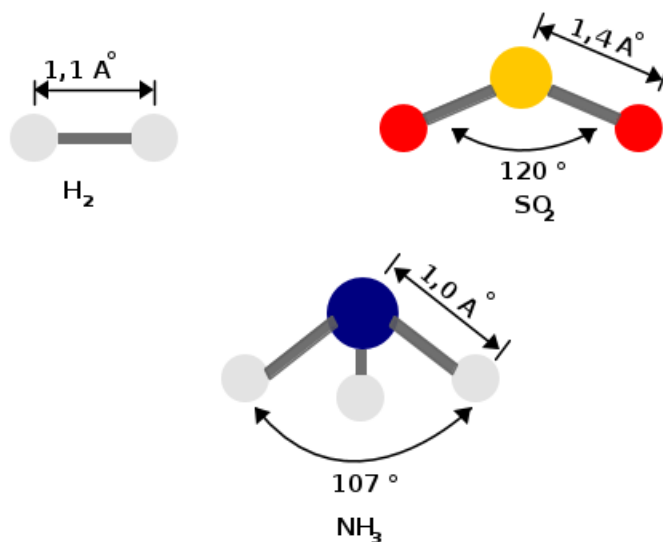
Introduzione

Quando due molecole si avvicinano l'una all'altra, l'efficacia dell'urto può dipendere da vari fattori, tra i quali sicuramente rientrano la **forma tridimensionale** e l'**orientazione relativa** delle molecole stesse nonché la loro **identità chimica**.

La struttura di una molecola stabile è definita dall'**organizzazione tridimensionale** degli atomi che la costituiscono.

La rappresentazione grafica di una struttura molecolare come quella a **sfere e bastoncini** evidenzia la posizione dei nuclei ma non la posizione dei suoi elettroni. Proprio gli elettroni sono responsabili dei legami chimici che uniscono i nuclei atomici al fine di formare una molecola.

Sono varie le proprietà che caratterizzano una struttura molecolare tridimensionale:



esempi di strutture molecolari tridimensionali
in cui sono messe in evidenza distanze ed angoli di legame

la **lunghezza di legame** ($\text{\AA}$) fornisce la distanza tra i nuclei atomici e sommando le proiezioni dei legami lungo i tre assi cartesiani è possibile ottenere una misura della forma e della dimensione di una molecola; gli **angoli di legame** sono invece gli angoli tra gli assi di legami adiacenti e permettono di avere una immagine più precisa della struttura tridimensionale di una molecola.

Inoltre la relazione tra i piani definiti da tre atomi aventi un atomo in comune (l'angolo tra questi piani è detto **angolo diedro**) permettono di ottenere altre informazioni riguardo a esempi di semplici molecole.

Va detto comunque che le molecole non sono degli oggetti rigidi: i loro atomi vibrano intorno ad una posizione di equilibrio anche se con modesta escursione.

Le caratteristiche prima citate relative alla struttura molecolare tridimensionale come la lunghezza di legame e gli angoli di legame sono misurate tramite **tecniche spettroscopiche** e con la **diffrazione dei raggi X**.

Ancora: la geometria di una molecola è definita dal **contenuto energetico**: infatti una molecola assume la geometria che le consente di avere la più bassa energia potenziale.

Metodi quantomeccanici permettono di calcolare le varie energie potenziali relative alle diverse geometrie molecolari al fine di valutare la geometria molecolare che fornisce la minore energia potenziale.

Si sa che un legame covalente nasce dalla condivisione di una coppia di elettroni: le variazioni negli angoli di legame cambiano le posizioni relative delle coppie elettroniche attorno a ciascun atomo centrale. La repulsione tra gli elettroni si verifica per due motivi principalmente: effetti quantomeccanici e repulsione elettrostatica. Gli elettroni quindi tendono ad evitarsi l'un l'altro.

La teoria VSEPR fornisce dei metodi per prevedere la geometria molecolare minimizzando l'energia potenziale della molecola dovuta alla repulsione elettronica.

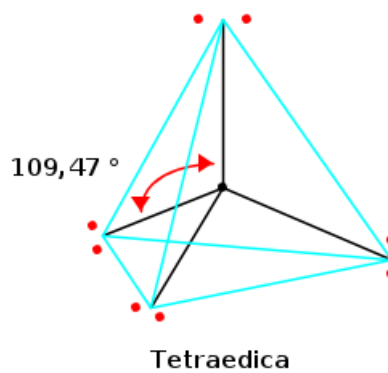
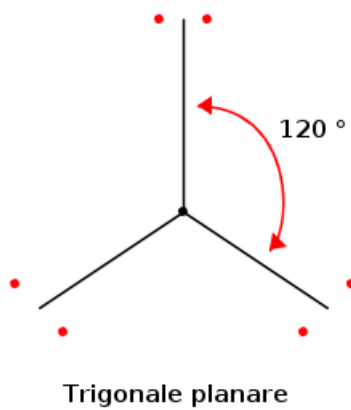
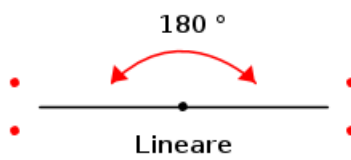
Teoria VSEPR: teoria della repulsione delle coppie elettroniche nel guscio di valenza

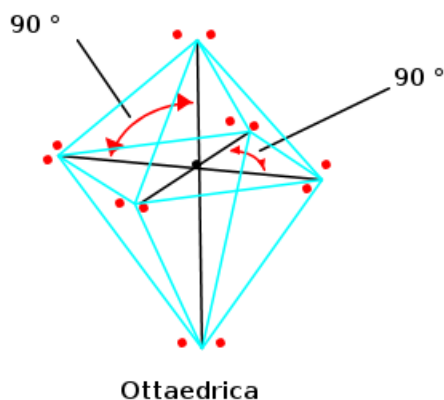
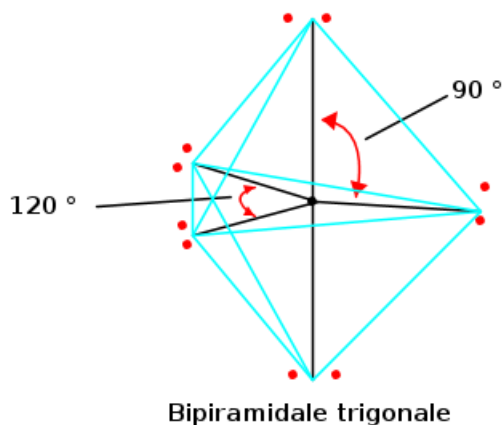
Tale teoria parte da un concetto "di base" fondamentale: **le coppie elettroniche nel guscio di valenza di un atomo si respingono tra di loro.**

Tale concetto ha a che fare sia con le **coppie solitarie** (non coinvolte nel legame) sia con le **coppie di legame** (condivise con altri atomi). Le coppie elettroniche si mettono in una posizione tale che siano il più distante possibile le une dalle altre proprio per **minimizzare la repulsione.**

La geometria molecolare è proprio definita dalle posizioni degli atomi e quindi dalle posizioni relative alle coppie elettroniche.

La disposizione che consente di rendere minima la repulsione è dipendente dal numero di coppie elettroniche. Nelle figure che seguono sono mostrate le configurazioni di minima energia per sistemi che hanno da due a sei coppie elettroniche intorno ad un atomo centrale:





Per trovare la geometria si procede a calcolare il **numero sterico SN** dell'atomo centrale, definito come:

$$SN = \left(\begin{array}{c} \text{numero di atomi} \\ \text{legati all'atomo centrale} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{numero di coppie solitarie} \\ \text{sull'atomo centrale} \end{array} \right)$$

Il numero sterico di un atomo in una molecola è determinabile disegnando la struttura di Lewis della molecola e sommando poi il numero di atomi legati all'atomo stesso con il suo numero di coppie solitarie.

Gli atomi che presentano legami doppi o tripli hanno lo stesso peso degli atomi che presentano legami singoli, nella determinazione del numero sterico.

Nella molecola di CO₂ ci sono due atomi di ossigeno legati con legami doppi all'atomo

centrale di carbonio e su di esso non ci sono coppie solitarie e quindi il numero sterico è pari a 2.

Il numero sterico è adoperato anche per prevedere delle geometrie molecolari. Nelle molecole del tipo XY_n in cui ci sono coppie solitarie sull'atomo centrale X si ha:

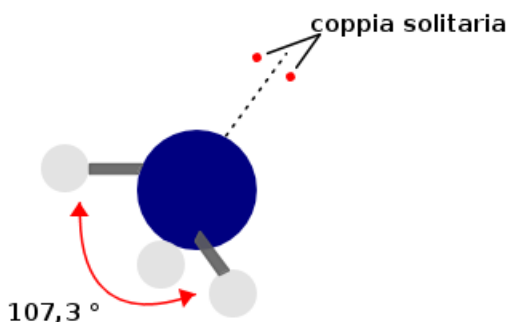
$$SN = \text{numero di atomi legati} = n$$

Le n coppie elettroniche si dispongono come nelle figure prima esposte al fine di minimizzare la repulsione elettronica. Quindi si prevede che le molecole di CO_2 , BF_3 , CH_4 , PF_5 e SF_6 siano rispettivamente lineare, trigonale planare, tetraedrica, bpiramidale trigonale e ottaedrica.

Quando ci sono delle coppie solitarie, il discorso cambia un po'.
In tal caso sono distinguibili **tre** tipi di repulsione:

- **coppie di legame con coppie di legame;**
- **coppie di legame con coppie solitarie;**
- **coppie solitarie con coppie solitarie.**

Prendiamo in esame la molecola di **ammoniaca** NH_3 : ha tre coppie elettroniche di legame e una coppia solitaria, come si può vedere dalla figura che segue:



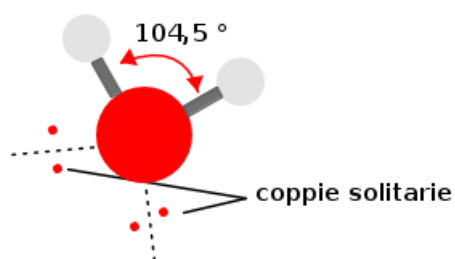
Il numero sterico è pari a **quattro** e le coppie elettroniche si dispongono secondo una struttura quasi tetraedrica. **Quasi** tetraedrica perché la coppia solitaria non è identica alle tre coppie di legame e quindi non c'è motivo per avere una struttura **esattamente** tetraedrica.

Le coppie solitarie occupano più spazio delle coppie di legame (in quanto esse sono più vicine all'atomo centrale) e quindi gli angoli dei legami opposti ad esse vengono a restringersi.

La geometria della molecola dipende dai siti occupati dagli atomi. La descrizione della geometria della molecola non tiene conto delle coppie solitarie che possono essere presenti sull'atomo centrale, nonostante queste la influenzino.

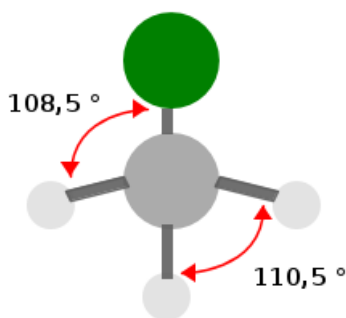
Si prevede quindi che la struttura della molecola di ammoniaca sia una **piramide trigonale** con angoli di legame **H-N-H** più piccoli dell'angolo di un tetraedro che risulta essere pari a $109,5^\circ$. Infatti l'angolo di legame risulta essere **$107,3^\circ$** .

Prendiamo invece il caso della molecola d'**acqua H_2O** :



L'angolo di legame della molecola d'acqua come si può vedere è ancora più piccolo essendo pari a **$104,5^\circ$** , giacché l'acqua presenta due coppie solitarie e due coppie di legame.

Facciamo ancora un'altro esempio. Prendiamo in considerazione la molecola di **CH_3Cl** :



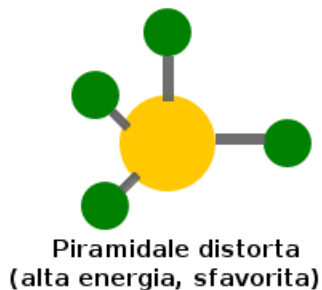
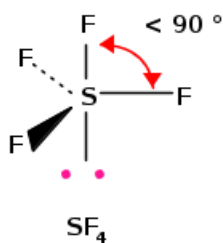
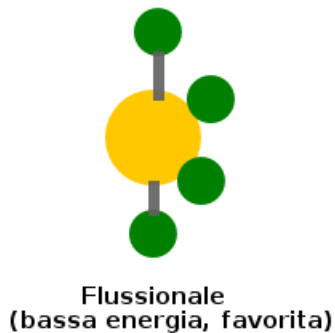
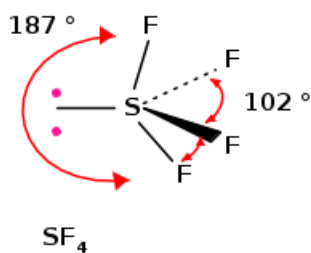
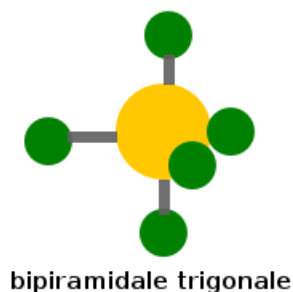
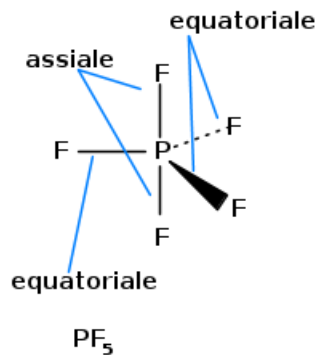
Si verifica per tale molecola una distorsione simile a quanto descritto precedentemente. In tal caso si hanno però due diversi tipi di atomi esterni.

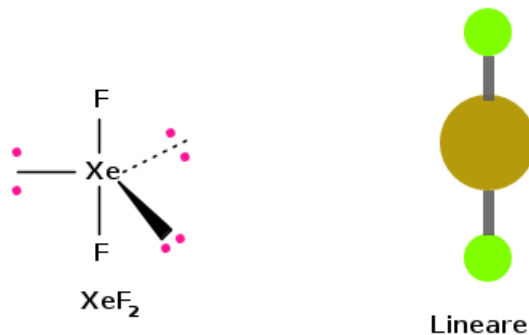
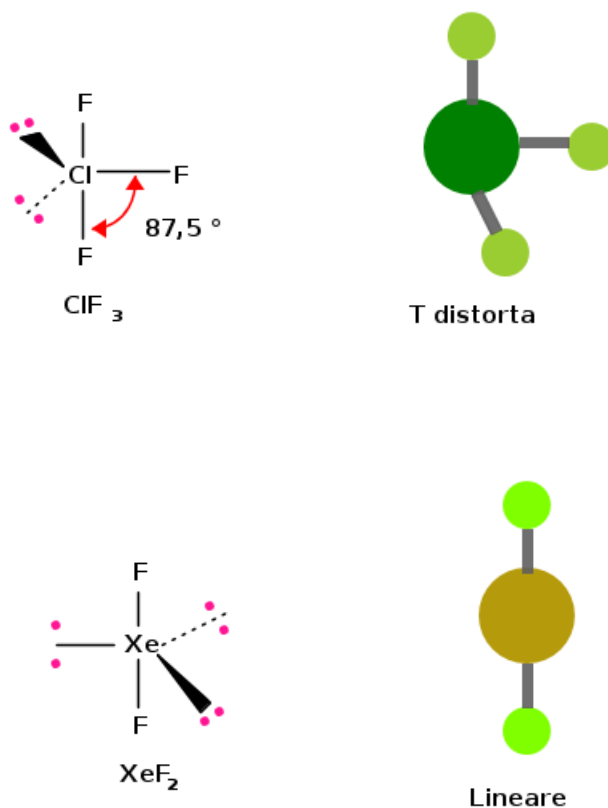
La coppia elettronica del legame **C-Cl** non è identica a quelle dei legami **C-H** e per tal motivo la struttura risulta essere un **tetraedro distorto**. Dato che **Cl** è più elettronegativo di **H** esso tende ad attrarre elettroni allontanandoli dall'atomo

centrale e così si viene a ridurre la repulsione elettronica.

Ciò conduce ad angoli di legame **Cl-C-H** di **108,5°** che sono più piccoli di quelli tetraedrici, mentre gli angoli di legame **H-C-H** sono pari a **110,5°** che sono invece maggiori di quelli tetraedrici.

Vediamo cosa accade per i fluoruri **PF₅**, **SF₄**, **ClF₃** e **XeF₂**. Hanno numero sterico pari a 5. Presentano però numeri diversi di coppie solitarie: rispettivamente 0,1,2,3.





PF₅ è bipiramidale trigonale. Due degli atomi di fluoro occupano siti **assiali** (**prima figura**) mentre gli altri tre occupano siti **equatoriali**. Dato che questi due tipi di siti non sono equivalenti, non c'è motivo che tutte le distanze di legame **P-F** siano uguali. Prove sperimentali evidenziano che la distanza di legame equatoriale **P-F** è pari a **1,534 Å**, che è minore delle distanze assiali **P-F** pari a **1,577 Å**.

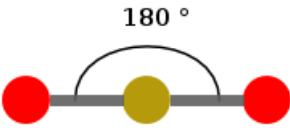
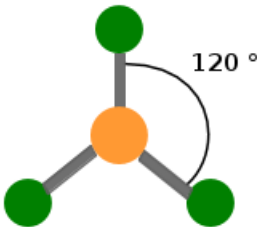
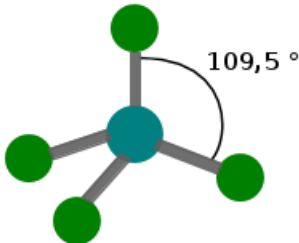
SF₄ ha 4 atomi e una coppia solitaria. Nella teoria VSEPR le coppie elettroniche si respingono tra loro molto di più quando formano un angolo di 90° rispetto all'atomo centrale che non quando l'angolo è maggiore. Quindi una coppia solitaria cerca di occupare una posizione affinché sia minimo il numero di coppie elettroniche di legame a 90°.

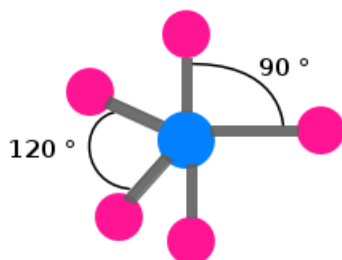
Essa quindi occupa una posizione equatoriale con due coppie a 90° (**seconda figura**) anziché una assiale con tre coppie a 90° (**terza figura**). I legami **S-F** assiali sono un po' piegati per via della repulsione con la coppia solitaria, quindi la struttura molecolare di **SF₄** è simile ad una altalena distorta.

Una seconda coppia solitaria (come accade nel caso di **ClF₃**) si trova anch'essa in una posizione equatoriale, dando luogo ad una struttura molecolare a forma di T distorta (**quarta figura**).

Una terza coppia solitaria (come accade in **XeF₂** o **I₃**) occupa la terza posizione equatoriale e la geometria molecolare è di tipo lineare (**quinta figura**).

Nella tabella che segue sono riportate le forme molecolari ricavate per mezzo della teoria VSEPR e gli esempi corrispondenti di ciascuna di esse:

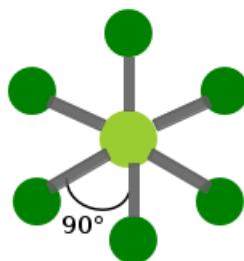
Molecola	Numero sterico	Geometria	Esempio
		lineare	
AX ₂	2		CO ₂
		trigonale planare	
AX ₃	3		BF ₃
		tetraedrica	
AX ₄	4		CF ₄
AX ₅	5	bipiramidale trigonale	PF ₅



ottaedrica

AX₆

6

SF₆

In definitiva la teoria VSEPR è uno strumento utile per prevedere geometrie e angoli di legame approssimati di molecole che presentano un atomo centrale.

Presenta anche delle limitazioni: non riesce infatti a spiegare il fatto che gli angoli di legame per gli **idruri** del V e VI Gruppo H₂S, H₂Se, PH₃ e AsH₃ siano dissimili dall'angolo tetraedrico e simili invece all'angolo retto.

Bibliografia

Chimica moderna - Oxtoby, Gills, Campion .

Estratto da ["http://www.electroyou.it/mediawiki/index.php?title=UsersPages:Asdf:teoria-vsepr"](http://www.electroyou.it/mediawiki/index.php?title=UsersPages:Asdf:teoria-vsepr)