

Teoria 'Valence-Shell Electron Pair Repulsion', VSEPR (Sigdwick-Powell)

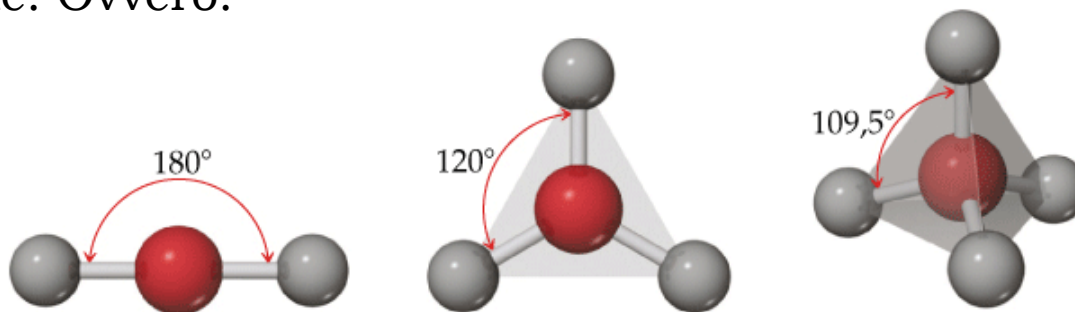
Alcune definizioni preliminari:

Numero Sterico: Somma del numero di legami e di doppietti di non legame che insistono su di un atomo.

Ingombro Sterico: Dimensioni dello spazio occupato da ogni coppia di elettroni. Si noti che l'elettronegatività influenza l'ingombro sterico delle coppie di elettroni *di legame*.

Siano note la connettività e la formula di Lewis di una molecola, ovvero sia noto il numero sterico di ogni atomo che la compone. La teoria VSEPR permette di prevedere (e/o interpretare) la STEREOCHIMICA di ogni atomo della molecola, *i.e.* la disposizione, attorno a tale atomo, dei doppietti di legame e dei doppietti di non legame. Come?

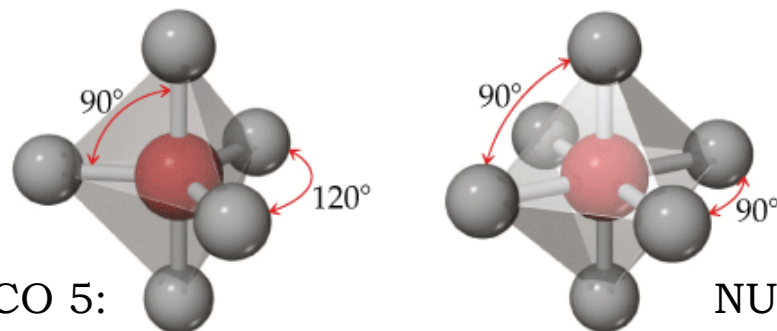
La previsione della stereochimica mediante la teoria VSEPR si basa sulla assunzione che i doppietti elettronici (di legame e di non legame) si dispongono attorno all'atomo in modo da determinare il minor ingombro sterico possibile. Ovvero:



NUMERO STERICO 2:
LINEARE

NUMERO STERICO 3:
TRIGONALE PLANARE

NUMERO STERICO 4:
TETRAEDRICA

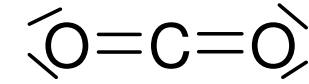
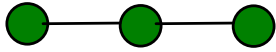


NUMERO STERICO 5:
BIPIRAMIDALE TRIGONALE

NUMERO STERICO 6:
OTTAEDRICA

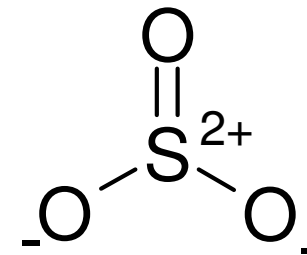
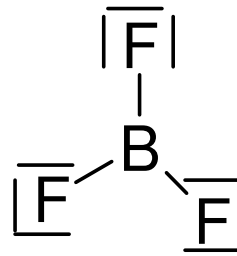
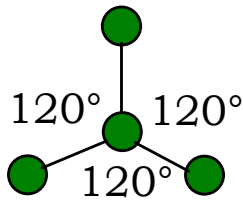
VSEPR: Numero Sterico 2

AB₂ **LINEARE**



VSEPR: Numero Sterico 3

I CASO: AB₃ senza doppietti di non legame **PLANARE TRIGONALE**

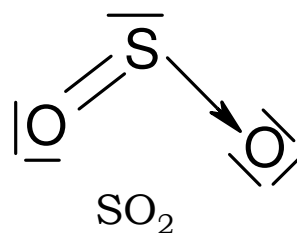
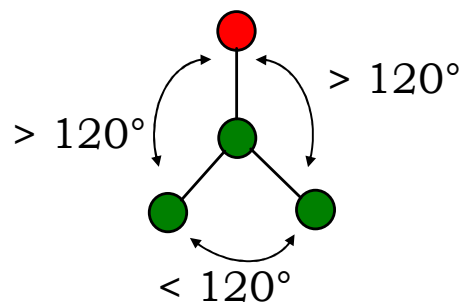


Omessi per chiarezza i doppietti
inerti degli atomi di ossigeno

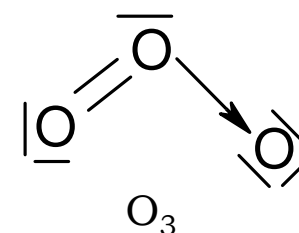


II CASO: AB_2 con un doppietto di non legame

ANGOLARE

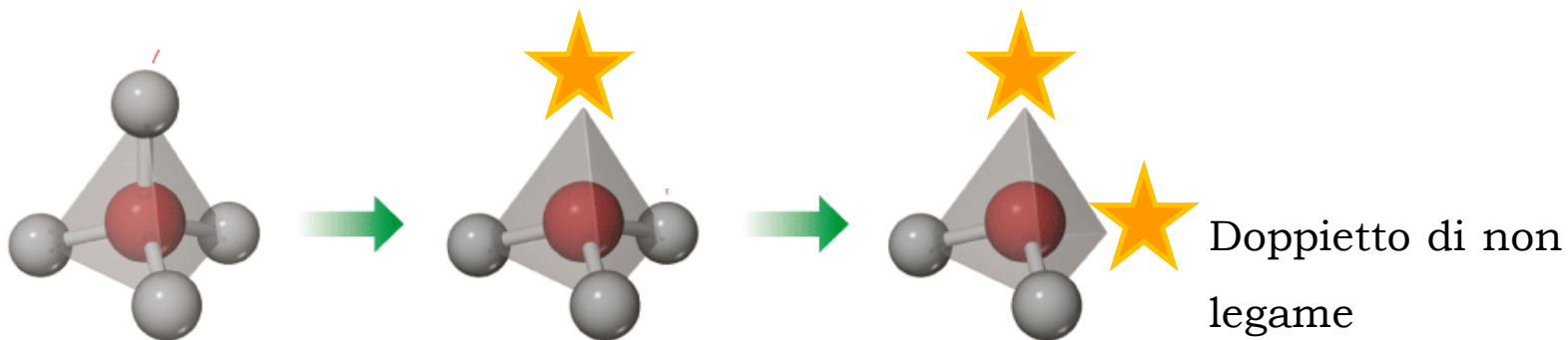


$S-O-S = 119^\circ$



$O-O-O = 116.5^\circ$

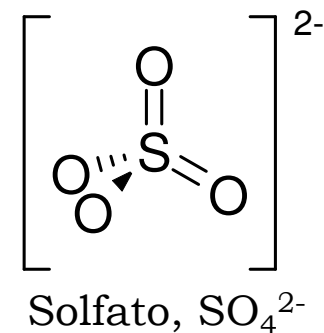
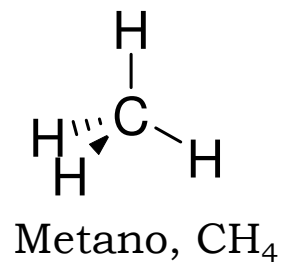
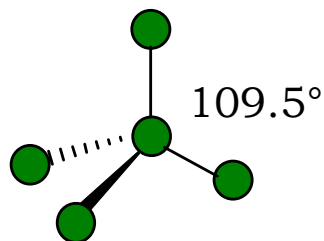
La geometria complessiva delle coppie elettroniche (di legame e non legame) e la geometria molecolare differiscono:



VSEPR: Numero Sterico 4

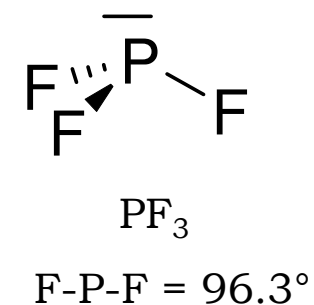
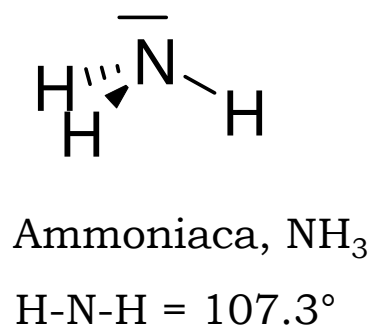
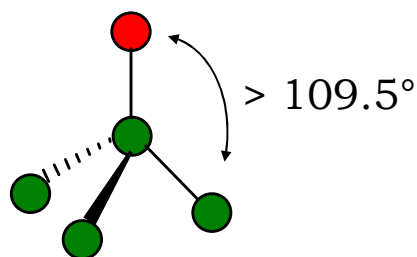
I CASO: AB_4 senza doppietti di non legame

TETRAEDRICA



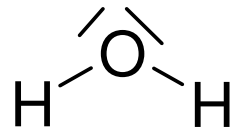
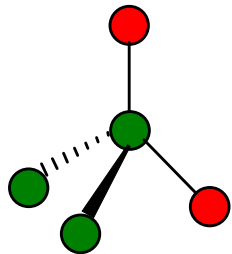
II CASO: AB_3 con un doppietto di non legame

PIRAMIDALE TRIGONALE



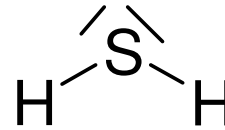
Omessi per chiarezza i doppietti di non legame degli atomi terminali

III CASO: AB₂ con due doppietti di non legame **ANGOLARE**



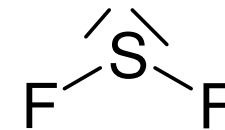
Acqua, H₂O

H-O-H = 105°



H₂S

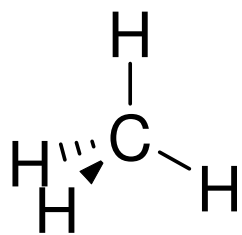
H-S-H = 92.1°



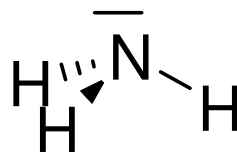
SF₂

F-S-F = 98.3°

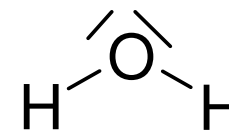
Omessi per chiarezza i doppietti di non legame degli atomi di fluoro



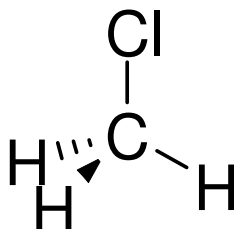
$$\text{H-C-H} = 109.5^\circ$$



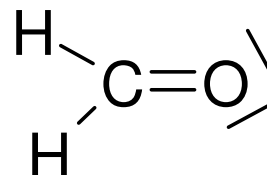
$$\text{H-N-H} = 107.3^\circ$$



$$\text{H-O-H} = 105^\circ$$



$$\begin{aligned} \text{H-C-H} &= 110.5^\circ \\ \text{H-C-Cl} &= 108.5^\circ \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{H-C-H} &= 115.8^\circ \\ \text{H-C-O} &= 122.1^\circ \end{aligned}$$

In generale:

LP-LP > LP-coppia di legame > coppia di legame-coppia di legame

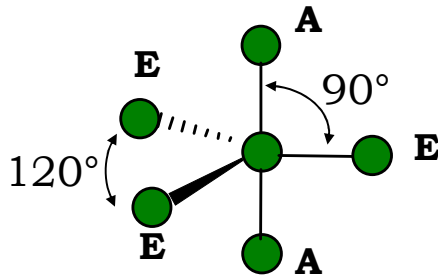
LP > legame doppio > legame singolo

LP = lone pair, doppietto di non legame

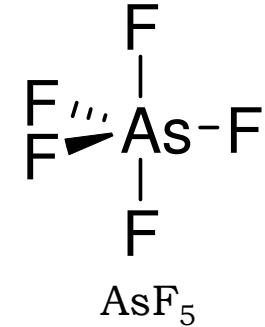
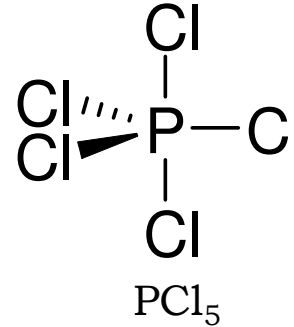
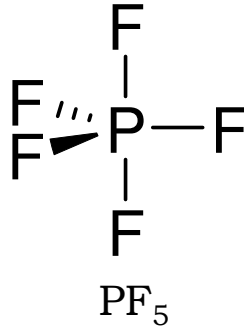
VSEPR: Numero Sterico 5

I CASO: AB₅ senza doppietti di non legame

PIRAMIDALE TRIGONALE

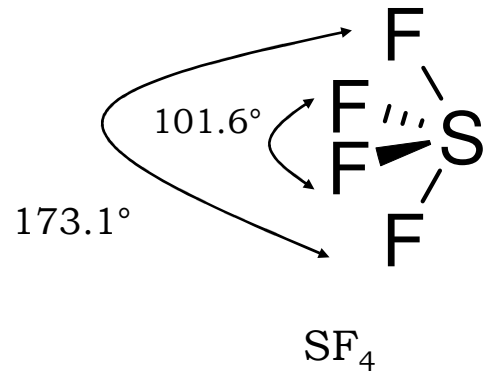
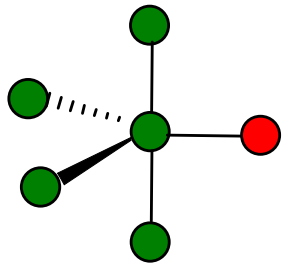


A = posizione assiale
E = posizione equatoriale



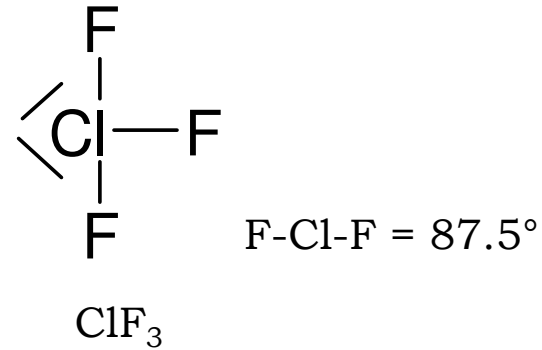
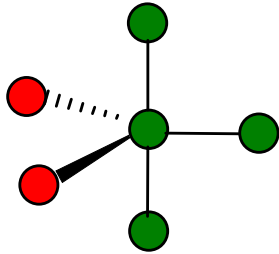
II CASO: AB₄ con un doppietto di non legame

A SELLA DI CAVALLO

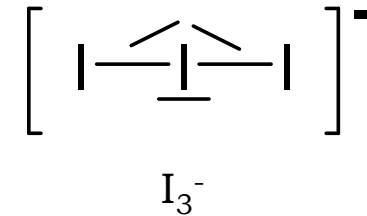
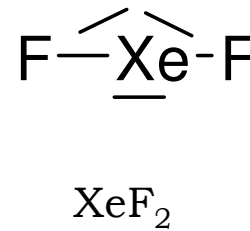
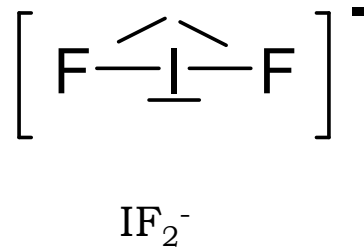
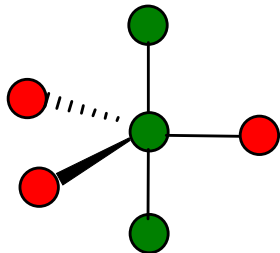


Omessi per chiarezza i doppietti di non legame degli atomi periferici

III CASO: AB_3 con due doppietti di non legame **A 'T'**



IV CASO: AB_2 con tre doppietti di non legame **LINEARE**

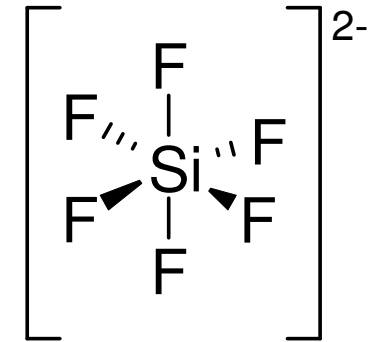
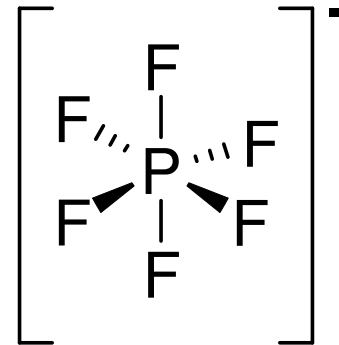
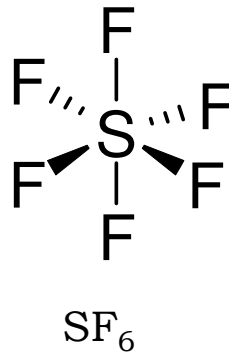
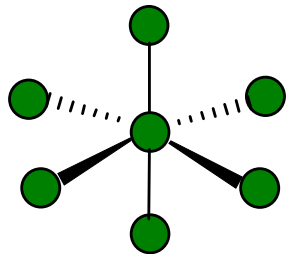


Omessi per chiarezza i doppietti di non legame degli atomi periferici

VSEPR: Numero Sterico 6

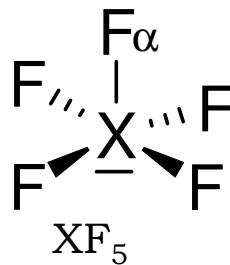
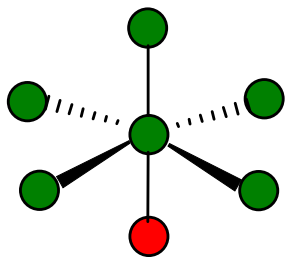
I CASO: AB_6 senza doppietti di non legame

OTTAEDRICA



II CASO: AB_5 con un doppietto di non legame

PIRAMIDALE A BASE QUADRATA



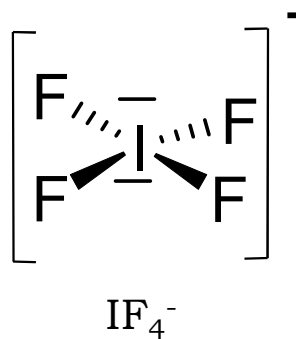
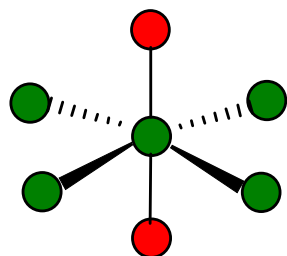
X = Br $\alpha = 84.5^\circ$

X = I $\alpha = 80.9^\circ$

Omessi per chiarezza i doppietti di non legame degli atomi di fluoro

III CASO: AB_4 con due doppietti di non legame

PLANARE QUADRATA

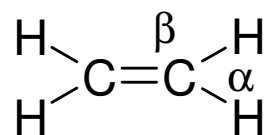


Omessi per chiarezza i doppietti di non legame degli atomi di fluoro

VSEPR per Molecole più Complesse

- 1) Ogni centro va valutato individualmente con le regole VSEPR, come se i centri vicini non lo influenzassero
- 2) La disposizione relativa, nello spazio, dei centri non è tuttavia deducibile mediante le regole VSEPR

E.g. 1: Etilene

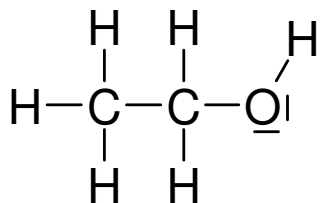


$$\alpha = 116.6^\circ$$

$$\beta = 121.7^\circ$$

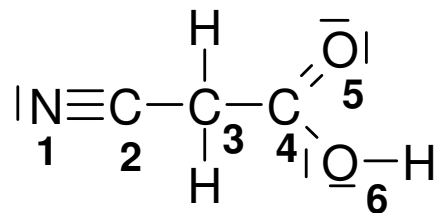
- Ogni C:
- numero sterico 3, senza coppie di non legame
 - (pseudo)trigonale

E.g. 2: Alcol Etilico



- Ogni C:
- numero sterico 4, senza coppie di non legame
 - (pseudo)tetraedrico
- O:
- numero sterico 4, con 2 coppie di non legame
 - angolare

E.g. 3: Acido Cianoacetico



C₂:
● numero sterico 2, senza coppie di non legame
● lineare

C₃:
● numero sterico 4, senza coppie di non legame
● (pseudo)tetraedrico

C₄:
legame
● numero sterico 3, senza coppie di non
● (pseudo)trigonale

O₆:
● numero sterico 4, 2 coppie di non legame
● angolare

Polarità delle Molecole

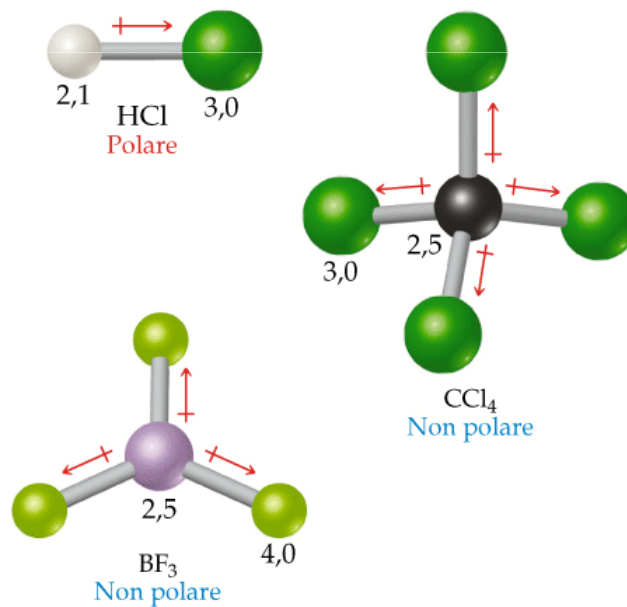
Poiché nella maggior parte delle molecole i legami sono almeno parzialmente polari, è possibile che risulti polare la molecola nel suo complesso.

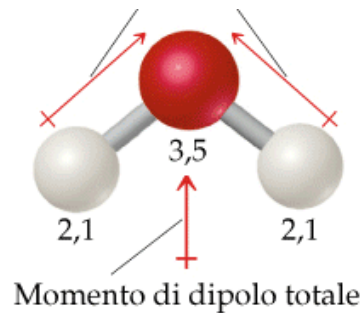
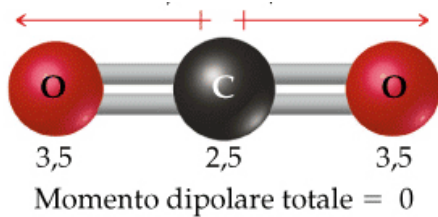
Si definisce *polare* una molecola il cui momento dipolare elettrico sia non nullo. Il momento dipolare elettrico di una molecola, μ_{TOT} , è la somma vettoriale dei momenti dipolari elettrici μ_i dei legami che la compongono:

$$\vec{\mu}_{\text{TOT}} = \sum_i \vec{\mu}_i$$

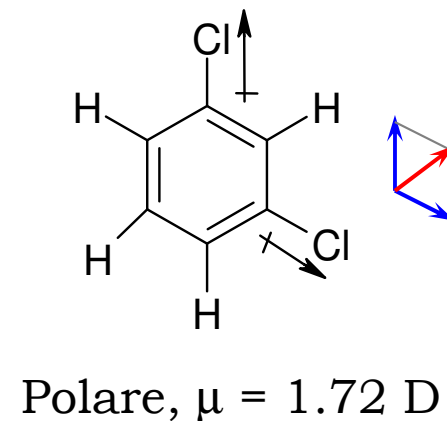
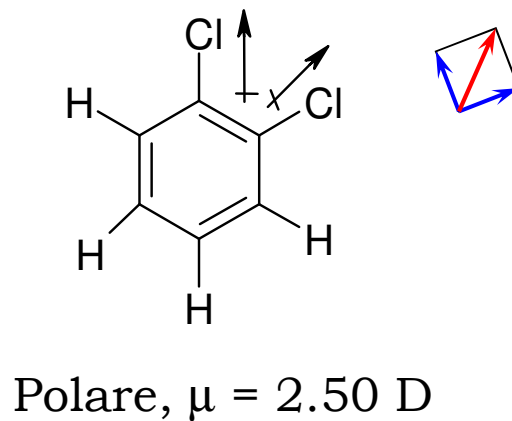
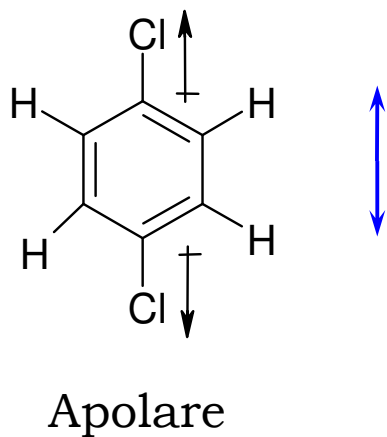
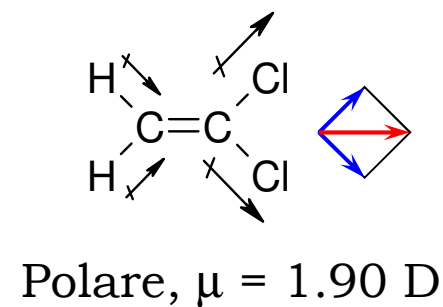
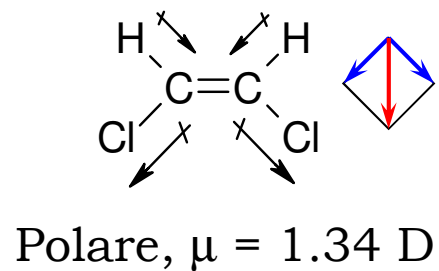
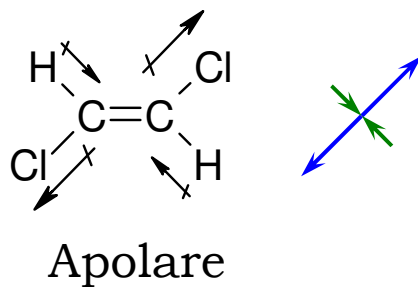
Un molecola AB_n NON è polare se contemporaneamente:

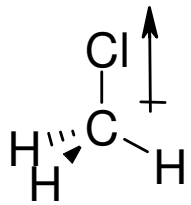
- ❖ gli atomi (o gruppi) B sono disposti simmetricamente attorno all'atomo centrale A, secondo le geometrie lineare, trigonale, planare quadrata, tetraedrica, bipiramidale trigonale, ottaedrica...;
- ❖ gli atomi (o gruppi) B sono identici, *i.e.* hanno la stessa carica parziale.



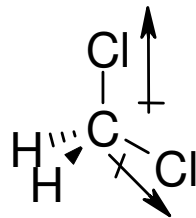


Regola del Parallelogramma

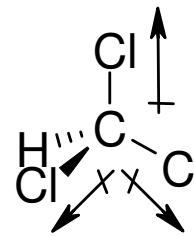




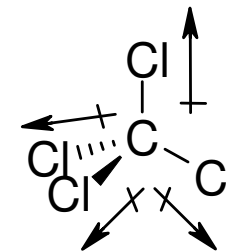
Molto Polare



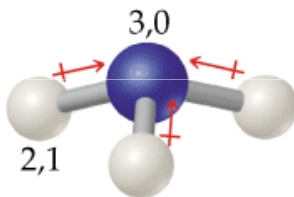
Polare



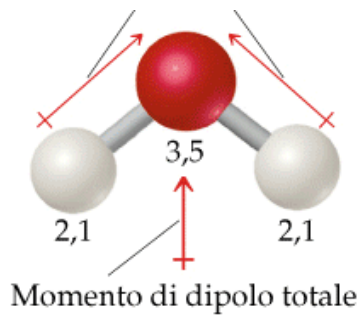
Debolmente Polare



Apolare



NH₃
Polare



In generale, tutte le molecole piramidali a base triangolare e angolari sono polari, in quanto i legami A-B sono distribuiti tutti da una parte della molecola, i doppietti di non legame dall'altra.

MOLECOLA AB	μ (D)	GEOMETRIA	MOLECOLA AB₂	μ (D)	GEOMETRIA
HF	1.78	Lineare	H ₂ O	1.85	Piegata
HCl	1.07	Lineare	H ₂ S	1.62	Piegata
HBr	0.79	Lineare	SO ₂	1.62	Piegata
HI	0.38	Lineare	CO ₂	0	Lineare
H ₂	0	Lineare			
MOLECOLA AB₃	μ (D)	GEOMETRIA	MOLECOLA AB₄	μ (D)	GEOMETRIA
NH ₃	1.47	Trig. Piramidale	CH ₄	0	Tetraedrica
NF ₃	0.23	Trig. Piramidale	CH ₃ Cl	1.92	Tetraedrica
BF ₃	0	Trig. Planare	CH ₂ Cl ₂	1.60	Tetraedrica
			CHCl ₃	1.04	Tetraedrica
			CCl ₄	0	Tetraedrica

La polarità dell'acqua e i forni a microonde:

Le microonde usate in un forno per alimenti hanno frequenza di $2,45 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, scelta appositamente per non essere assorbita in modo significativo dalle molecole d'acqua, onde evitare il riscaldamento del cibo solo a livello superficiale.

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