

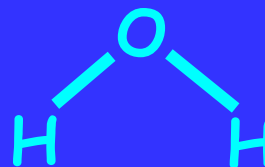
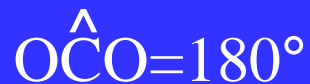
GEOMETRIA MOLECOLARE

Le molecole hanno geometrie spaziali ben definite caratterizzate da **distanze di legame** ed **angoli di legame**. Questi possono essere determinati sperimentalmente (es. raggi X).

Si vede che molecole con formula simile possono avere geometrie totalmente diverse, come ad esempio CO_2 e H_2O



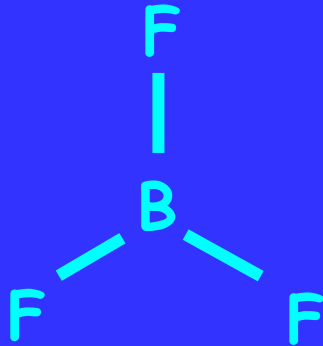
Lineare



Piegata

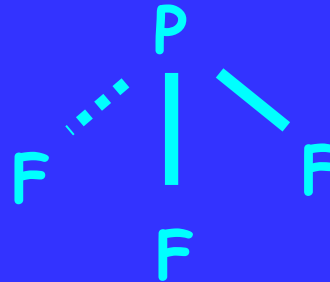


o ancora, BF_3 e PF_3



Planare

$$\hat{\text{F}}\text{BF}=120^\circ$$



Trigonale Piramidale

$$\hat{\text{F}}\text{PF}=96^\circ$$

Le formule di Lewis non danno alcuna indicazione sulla geometria molecolare ma solo su come gli atomi sono connessi fra di loro da legami

Modello VSEPR

E' possibile assegnare una geometria molecolare ad una molecola di cui è nota la formula di Lewis facendo uso di un semplice modello chiamato **VSEPR**, dall'inglese **Valence Shell Electron Pair Repulsion**. E' un modello concettualmente molto semplice e permette di trarre conclusioni qualitativamente corrette riguardo la geometria senza spiegare i legami chimici all'interno della molecola.

E' basato sull'assunzione che le coppie di valenza di un atomo si dispongono in modo tale da rendere minima la repulsione reciproca, cioè **alla massima distanza possibile**.

Sulla base di semplici considerazioni geometriche si può dimostrare la seguente corrispondenza:

N° di coppie

geometria

2

lineare

3

trigonale planare

4

tetraedrica

5

trigonale bipyramidale

6

ottaedrica

In questo conteggio vanno considerate tutte le coppie elettroniche attorno all'atomo centrale, sia le coppie di legame che quelle solitarie.



Lineare



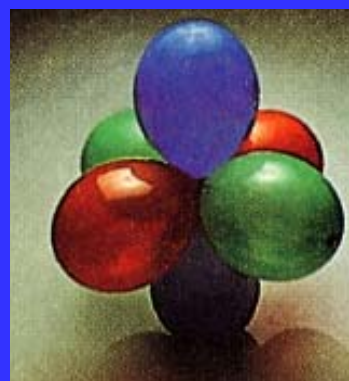
Trigonale
planare



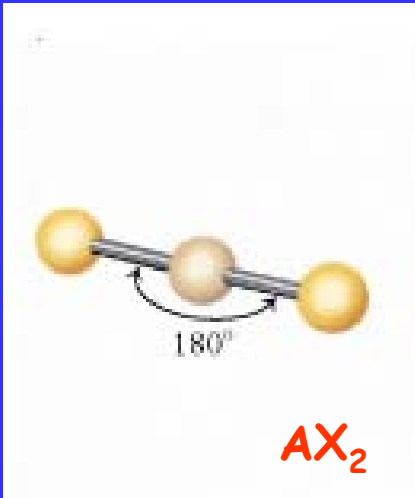
Tetraedrica



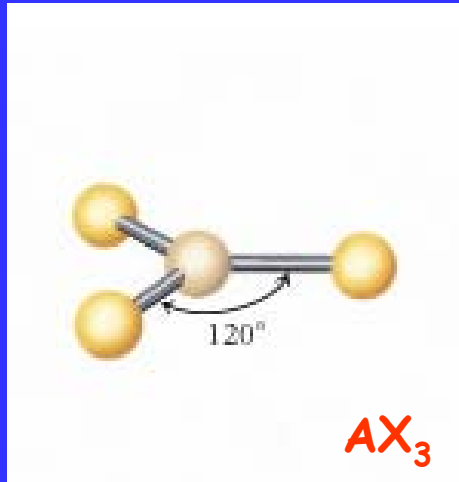
Trigonale
bipiramidale



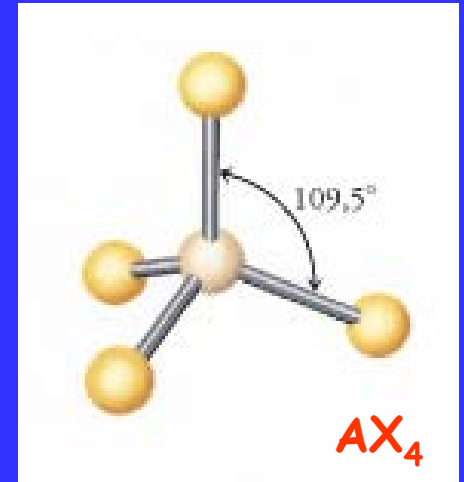
Ottaedrica



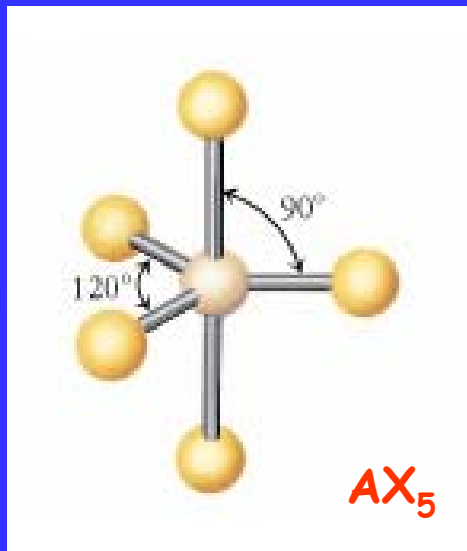
Lineare



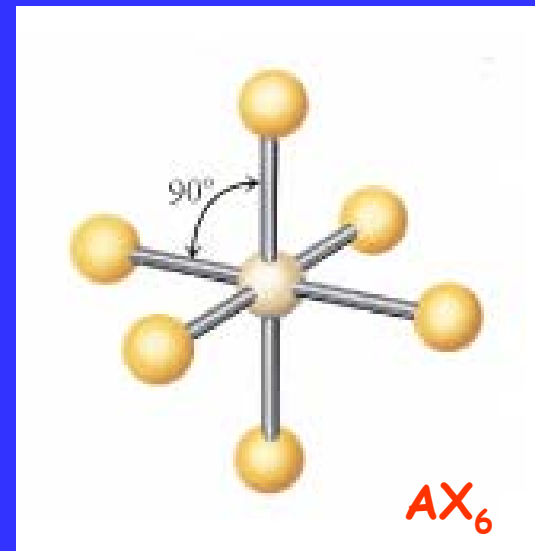
Trigonale
planare



Tetraedrica

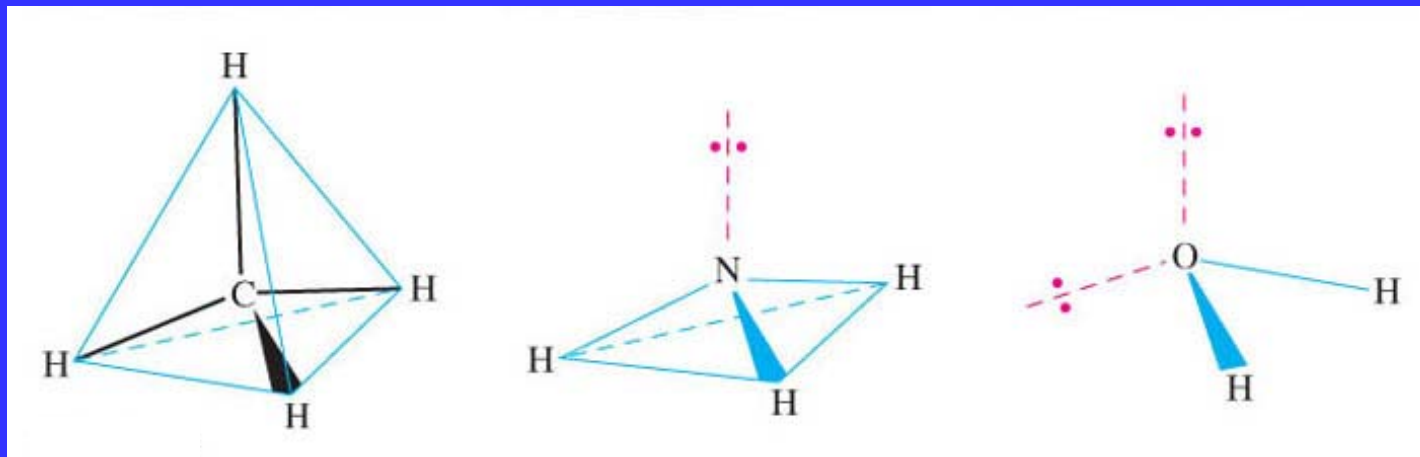


Trigonale
bipiramidale



Ottaedrica

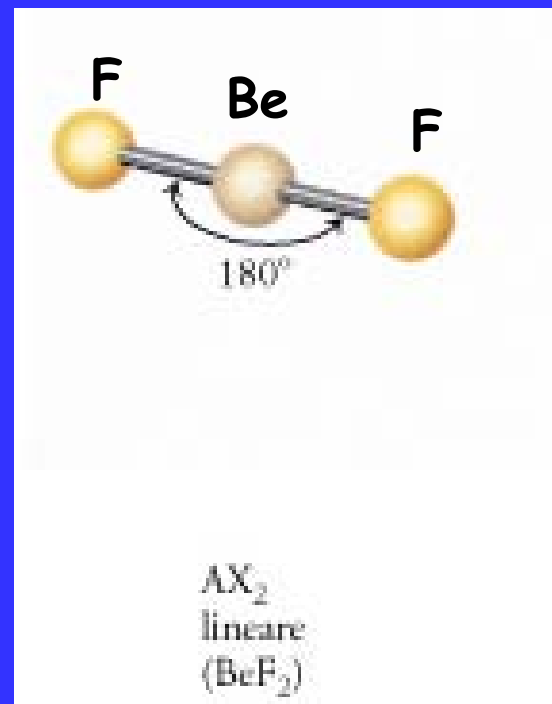
La geometria molecolare vera e propria si riferisce alle posizioni degli atomi e non delle coppie solitarie. Essa è quindi determinata direttamente solo dalla disposizione delle coppie leganti in quanto solo a queste corrisponde un atomo legato all'atomo centrale. Tuttavia la presenza di coppie solitarie altera la disposizione delle coppie leganti e pertanto influenza indirettamente la geometria molecolare. Ad esempio le seguenti tre molecole hanno tutte quattro coppie totali disposte quindi tetraedricamente ma un diverso numero di coppie leganti:



Esempi:

- BeF_2

La struttura di Lewis è

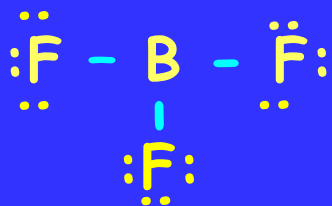


L'atomo di berillio centrale presenta **due** coppie di legame e la geometria è pertanto **lineare**.



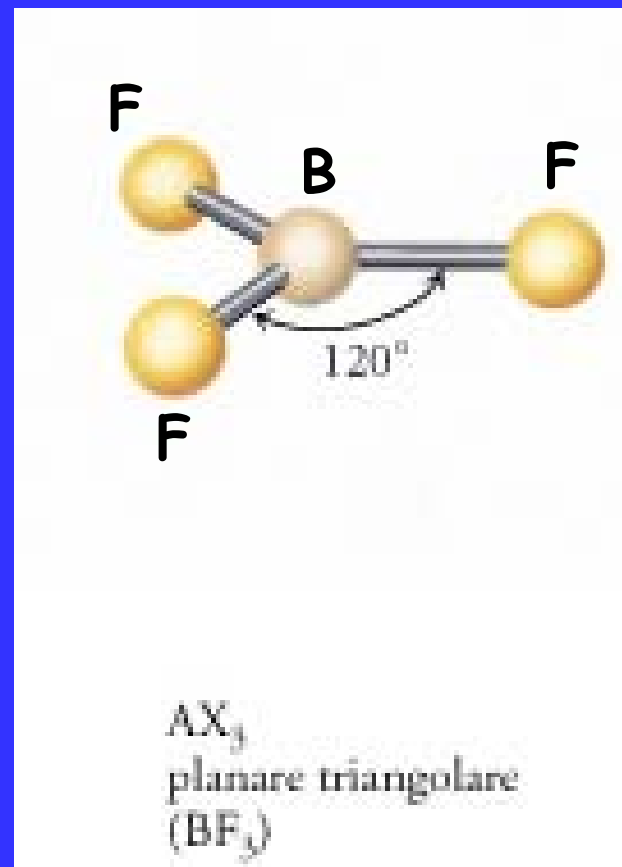
- BF_3

La struttura di Lewis è



Tre coppie di legame sul boro.

La geometria è **trigonale planare**



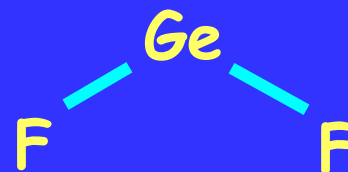
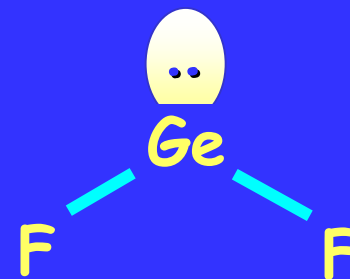
- GeF_2

La struttura di Lewis è



Due coppie di legame e una coppia solitaria sul germanio. La disposizione delle **tre** coppie è **trigonale planare**.

La geometria molecolare è determinata solo dalle due coppie di legame ed è **piegata**

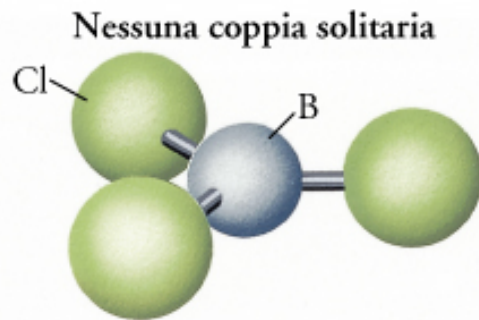


E' possibile una stima qualitativa dell'angolo \hat{FGeF} sulla base del fatto che una coppia solitaria occupa più spazio di una coppia di legame.

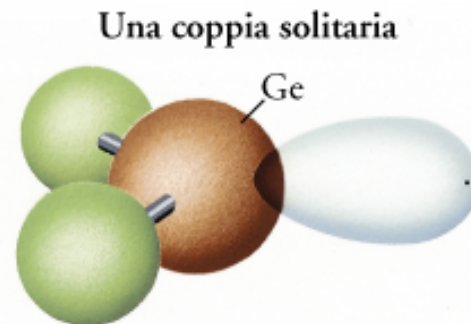
Di conseguenza l'angolo \hat{FGeF} sarà più piccolo del valore di 120° della geometria trigonale planare regolare.



Tre coppie di elettroni:



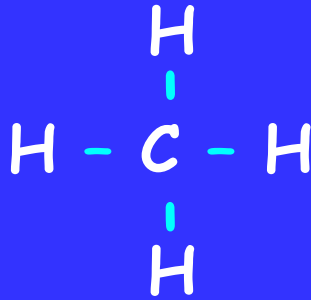
Planare triangolare (BCl₃)



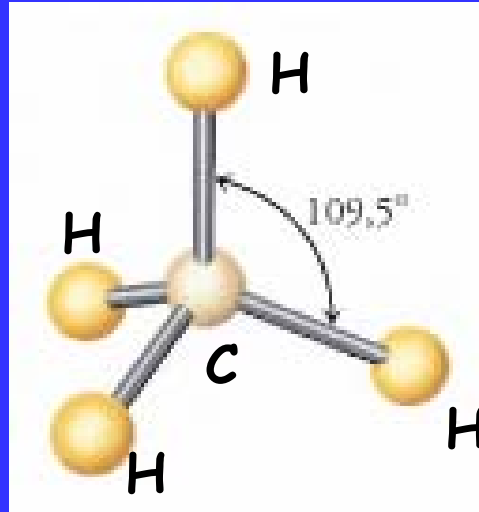
Angolare (GeCl₂)

Molecole con quattro coppie di elettroni:

- CH₄



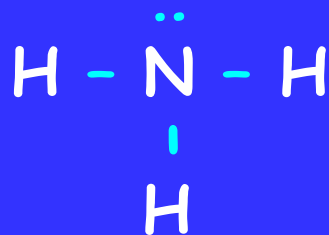
4 coppie di legame



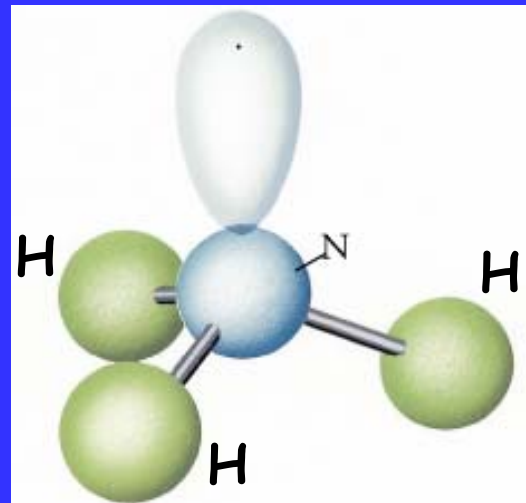
Geometria
tetraedrica

$$\hat{\text{HCH}} = 109,5^\circ$$

- NH₃



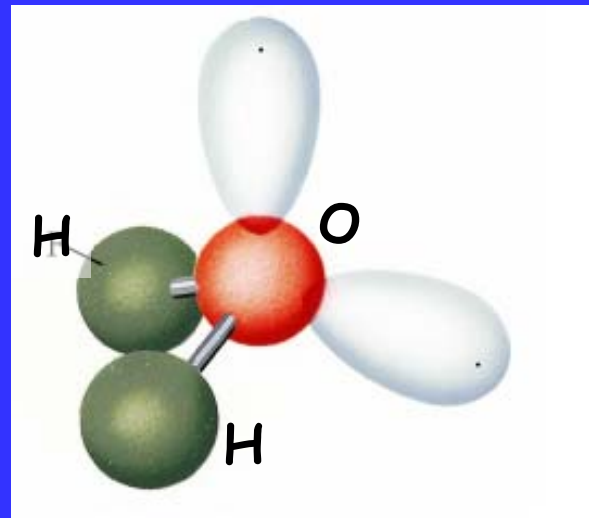
3 coppie di legame
1 coppia solitaria



Geometria
trigonale
piramidale.

$$\hat{\text{HNH}} < 109,5^\circ \quad (107^\circ)$$

- H₂O



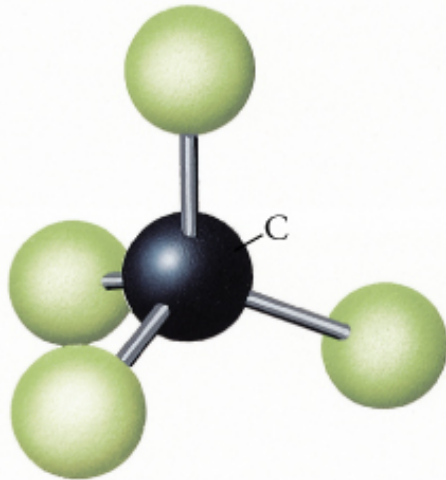
2 coppie di legame
2 coppie solitarie

**Geometria
piegata**

$\hat{\text{H}}\text{O}\text{H} < 109,5^\circ (105^\circ)$

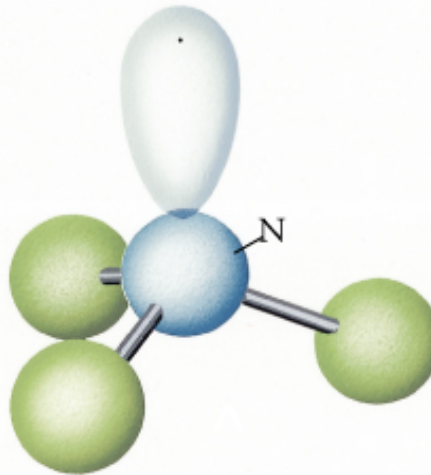
Quattro coppie di elettroni:

Nessuna coppia solitaria



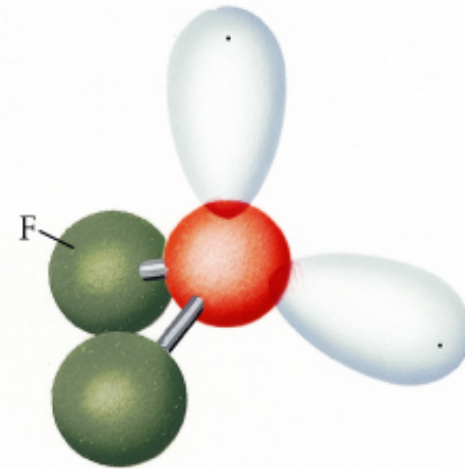
Tetraedrica (CCl_4)

Una coppia solitaria



Piramidale triangolare (NCl_3)

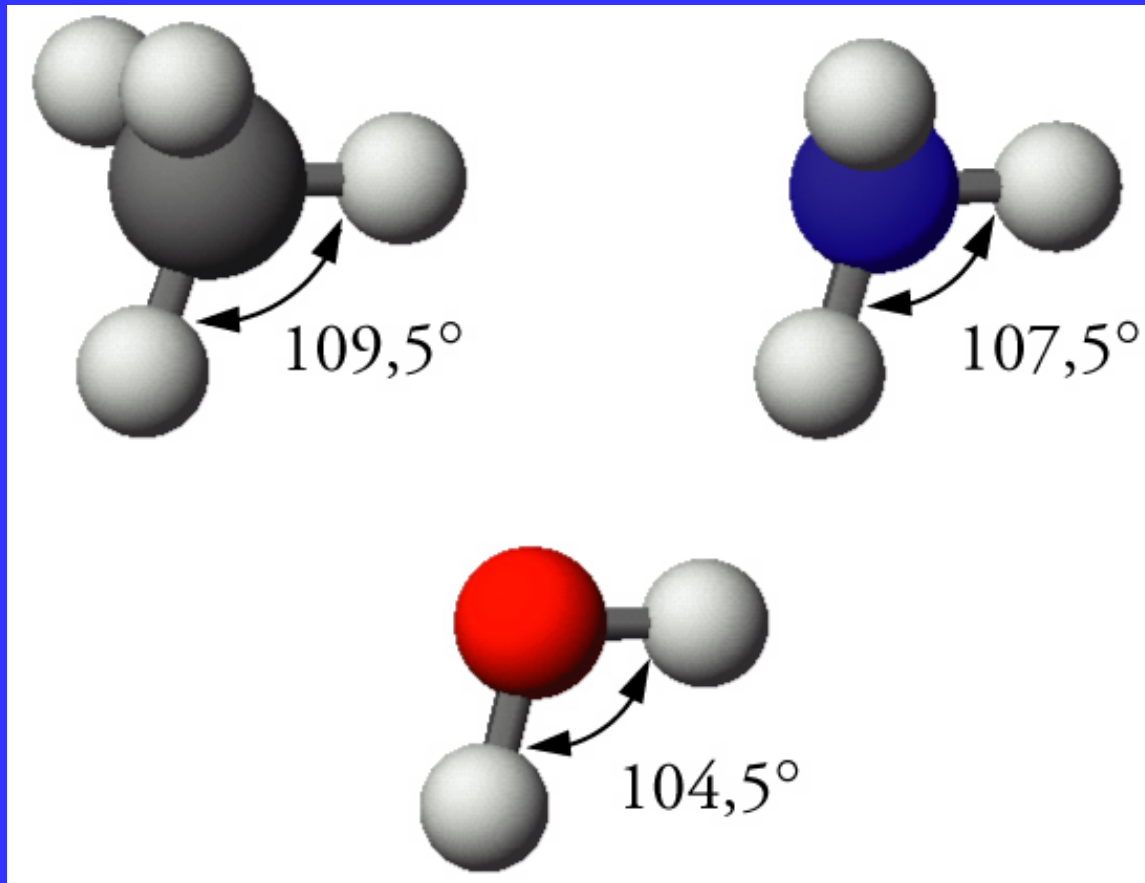
Due coppie solitarie



Angolare (OF_2)

Si noti che le quattro coppie sono globalmente disposte in una geometria di tipo tetraedrico per tutte e tre le molecole.

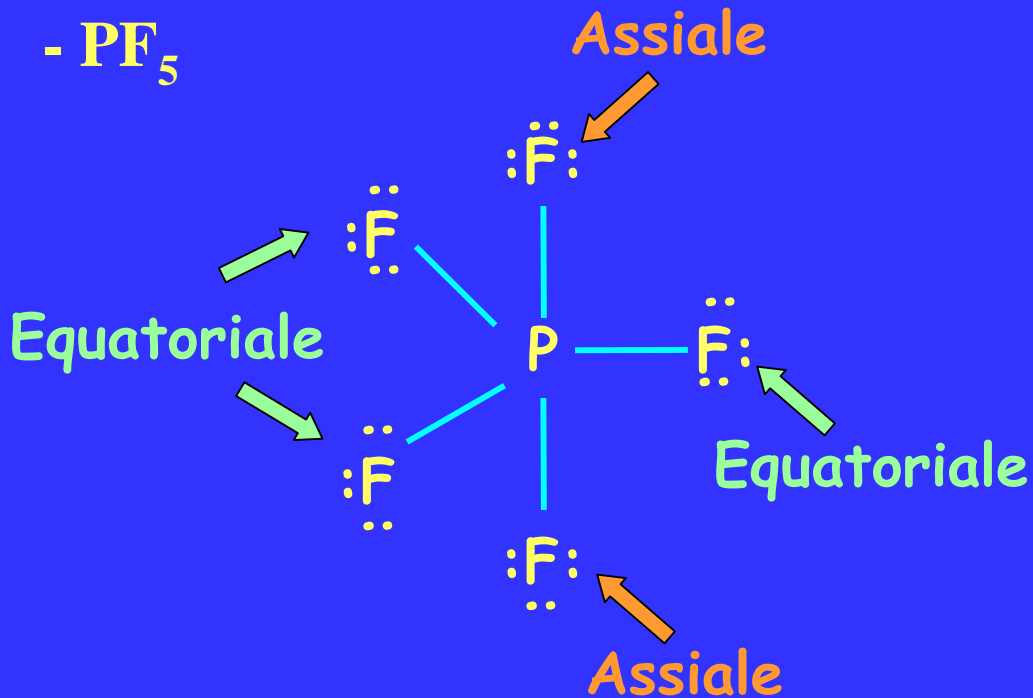
L'angolo $\widehat{H\hat{X}H}$ diminuisce rispetto al valore regolare di $109,5^\circ$ per NH_3 e ancora di più per H_2O (2 coppie solitarie invece di una di NH_3)



Molecole con 5 coppie di valenza sull'atomo centrale

Corrispondono a situazioni in cui non è rispettata la regola dell'ottetto

- PF₅



5 coppie di legame
Geometria trigonale
bipiramidale

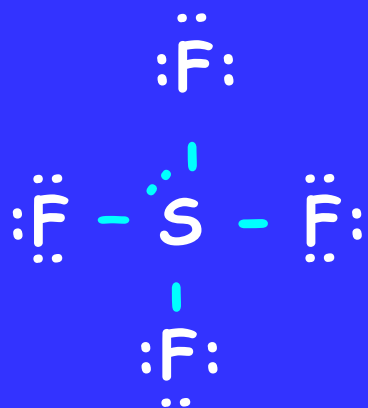
$$F_{\text{eq}} \hat{P} F_{\text{eq}} = 120^\circ$$

$$F_{\text{eq}} \hat{P} F_{\text{ax}} = 90^\circ$$

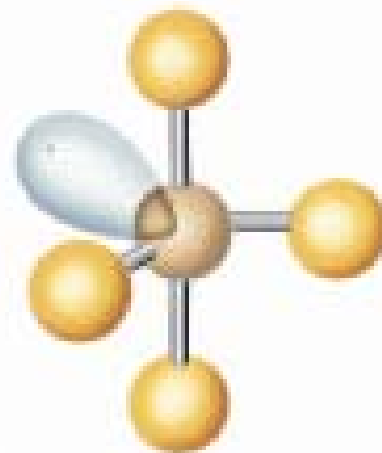
$$F_{\text{ax}} \hat{P} F_{\text{ax}} = 180^\circ$$

Le posizioni assiali ed equatoriali non sono equivalenti: nel caso della presenza di coppie solitarie queste preferiscono disporsi in posizione equatoriale in cui ha solo due coppie a 90°. In posizione assiale ne avrebbe tre a 90°.

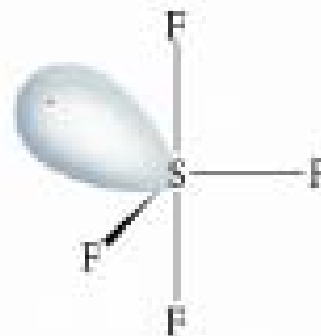
- SF₄



4 coppie di legame
1 coppia solitaria



Ad alalena

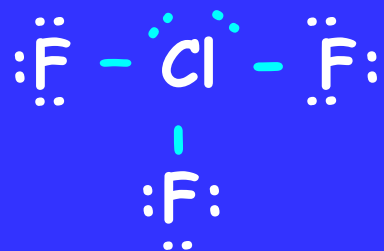


Geometria
tetraedrica
distorta

$$F_{\text{eq}}\text{SF}_{\text{eq}} < 120^\circ$$

$$F_{\text{ax}}\text{SF}_{\text{ax}} < 180^\circ$$

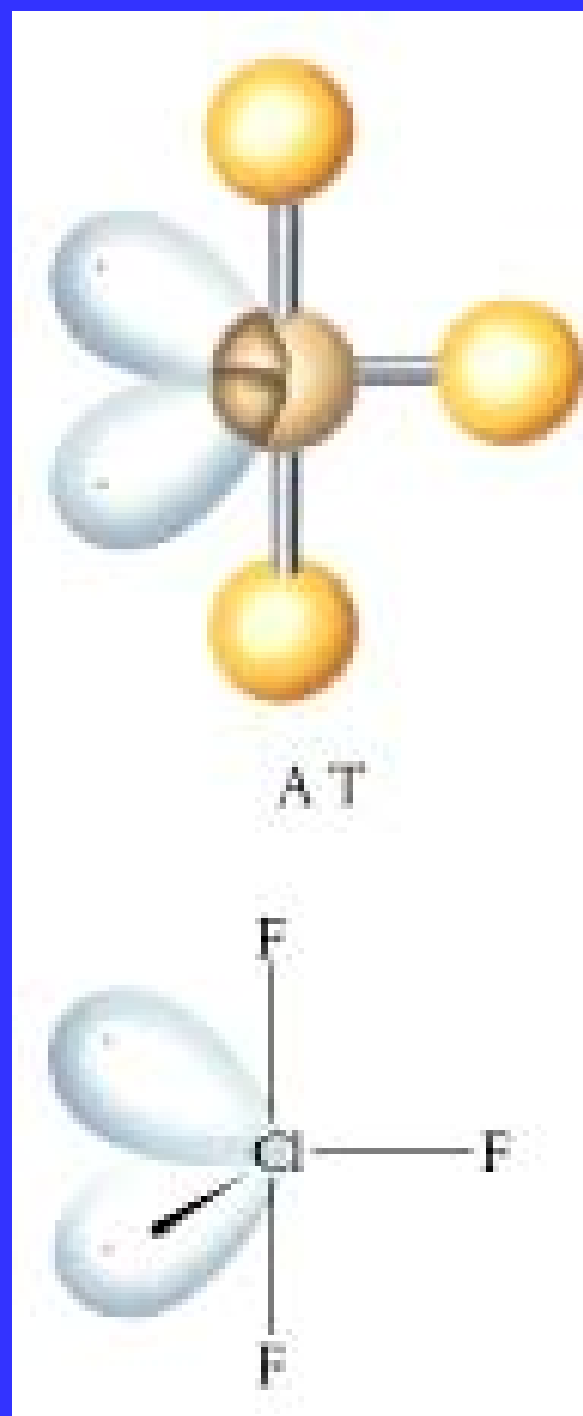
- ClF_3



3 coppie di legame
2 coppie solitarie

Geometria a forma di T

$\text{F}_{\text{eq}}\text{ClF}_{\text{ax}} < 90^\circ$



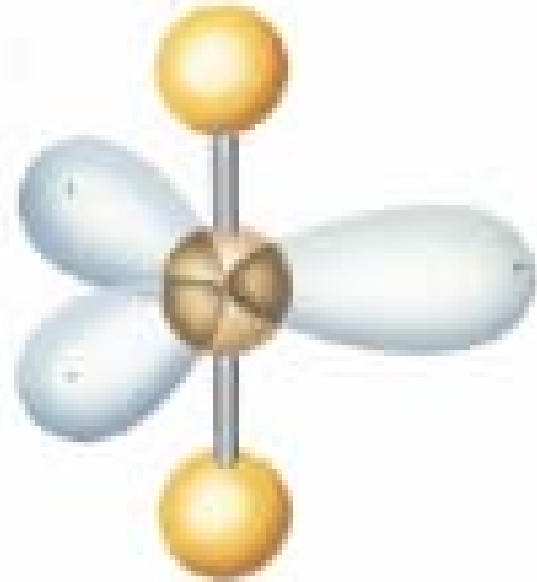
- XeF₂



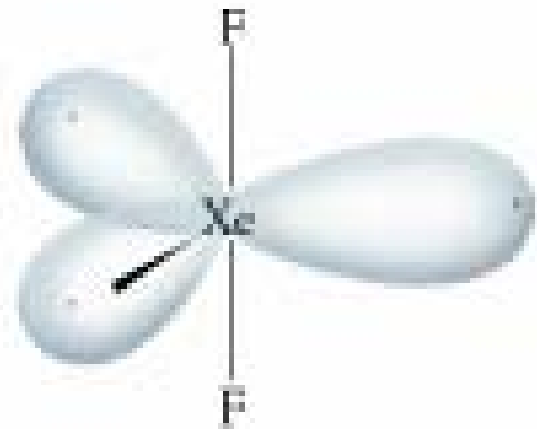
2 coppie di legame
3 coppie solitarie

Geometria lineare

$\text{F Xe F} = 180^\circ$

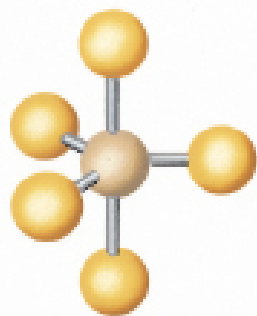


Lineare

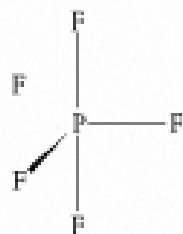


Cinque coppie di elettroni:

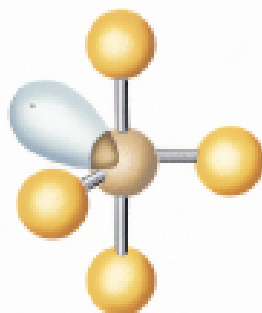
Nessuna coppia solitaria



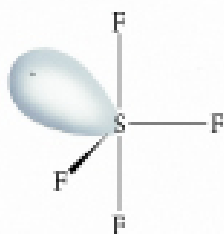
Bipiramidale triangolare



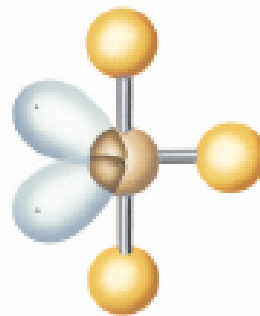
Una coppia solitaria



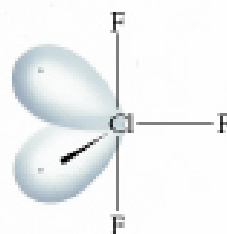
Ad ottaedro



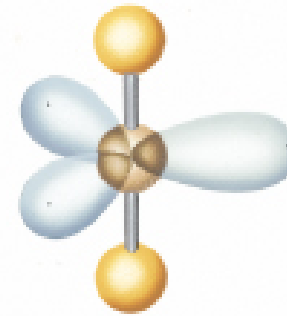
Due coppie solitarie



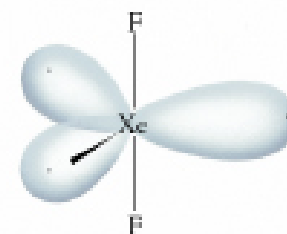
AT



Tre coppie solitarie



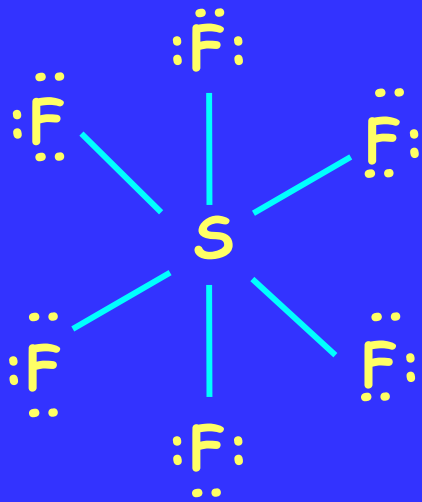
Lineare



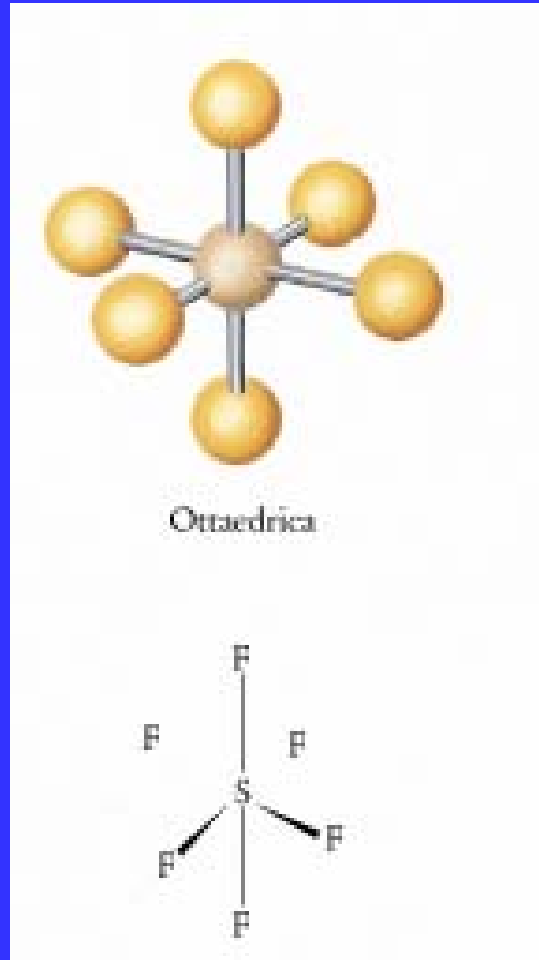
Molecole con 6 coppie di valenza sull'atomo centrale

Anche in questo caso non è rispettata la regola dell'ottetto. Bisogna tener conto della seguente regola aggiuntiva: due coppie solitarie occupano posizioni opposte dell'ottaedro

- SF₆



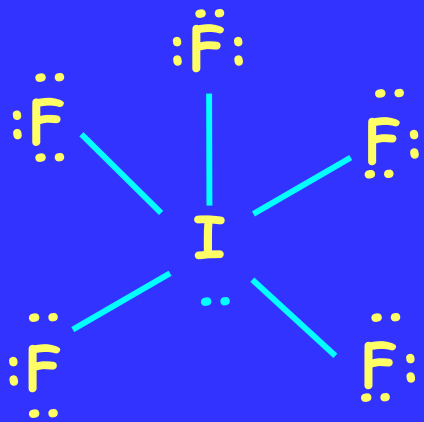
6 coppie di legame



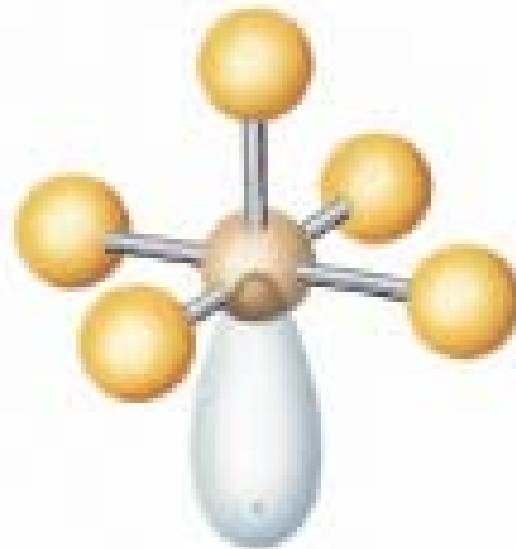
Geometria
ottaedrica

FSF = 90°

- IF_5

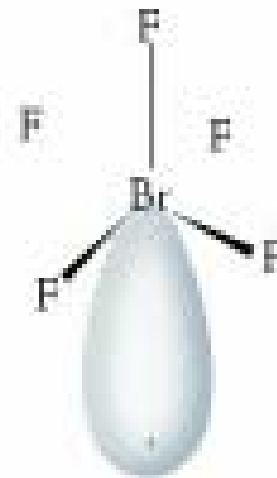


5 coppie di legame
1 coppia solitaria

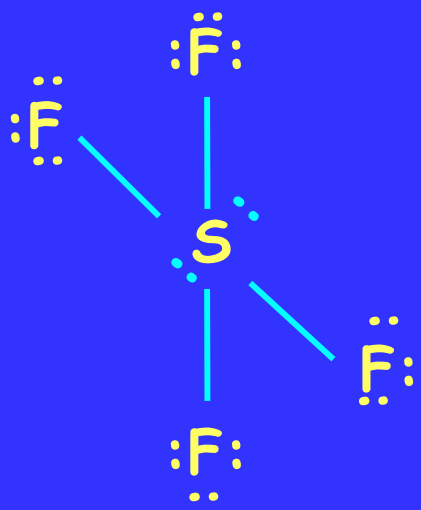


Piramidale quadrata

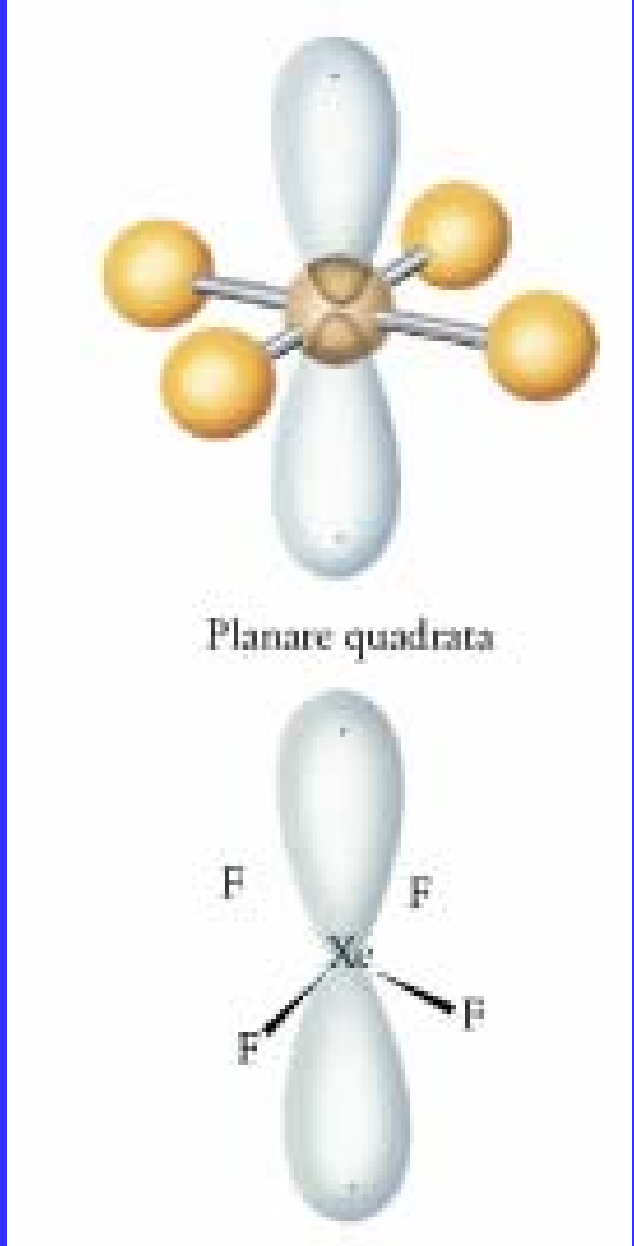
Piramidale
quadrata
 $\text{FIF} < 90^\circ$



- XeF₄



4 coppie di legame
2 coppie solitarie

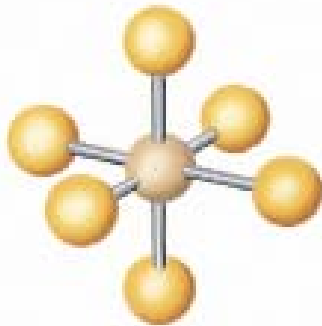


Planare quadrata

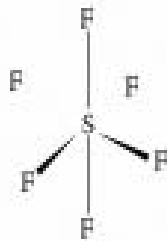
Quadrato
planare
FXeF = 90°

Sei coppie di elettroni:

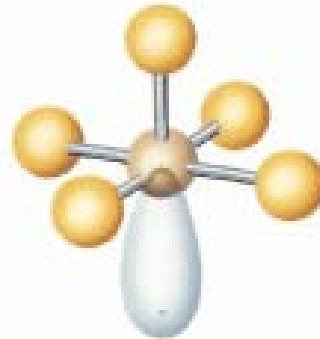
Nessuna coppia solitaria



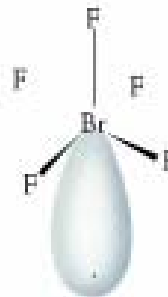
Ottaedrica



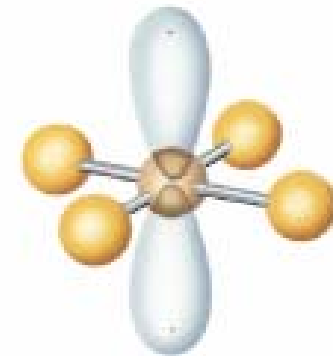
Una coppia solitaria



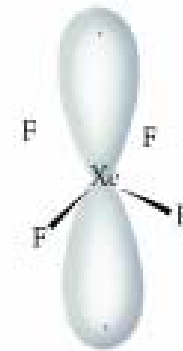
Piramidale quadrata



Due coppie solitarie



Planare quadrata



Applicazione a legami multipli

Il metodo VSEPR può essere applicato anche al caso in cui vi siano legami multipli (doppi o tripli) purchè si contino gli elettroni del legame multiplo (4 se doppio, 6 se triplo) come un'unica coppia di legame.

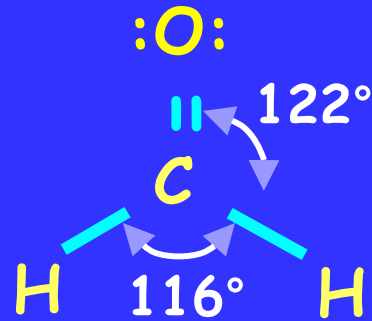
Esempi:

- H_2CO

la struttura di Lewis è



Le due coppie di elettroni leganti che costituiscono il doppio legame $\text{C}=\text{O}$ contano per una e si deve quindi considerare la geometria per tre coppie leganti, cioè **trigonale planare**

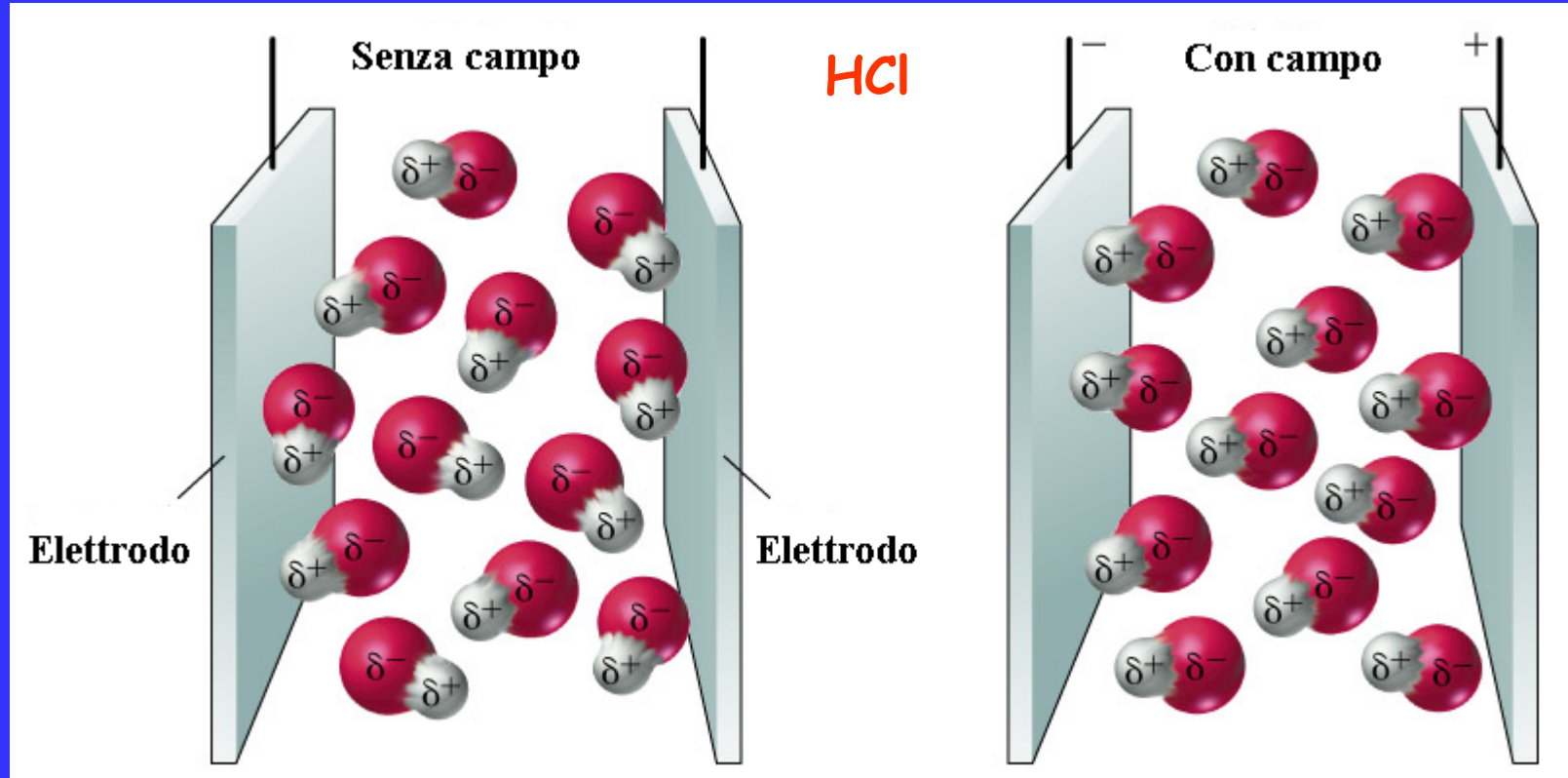


Un doppio legame occupa più spazio di uno singolo per cui $\hat{O}CH > 120^\circ$ e $\hat{H}CH < 120^\circ$

Momento dipolare e geometria molecolare

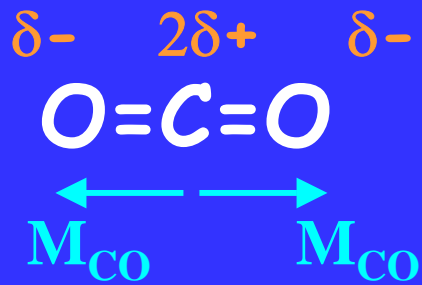
Informazioni sulla geometria molecolare possono essere dedotte dalla misura del momento dipolare della sostanza (misure di capacità $q/\Delta E$).

Le molecole polari sono i orientate casualmente ma si orientano in presenza di un campo elettrico

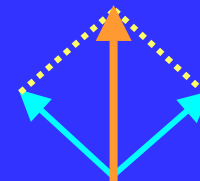
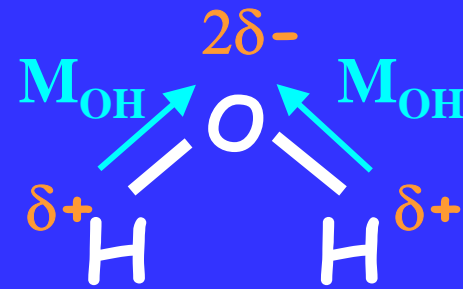


Il momento dipolare di una molecola poliatomica è dato dalla somma vettoriale dei momenti dipolari associati ai singoli legami.

In particolare il momento dipolare è nullo per molecole di elevata simmetria.



$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = 0$$

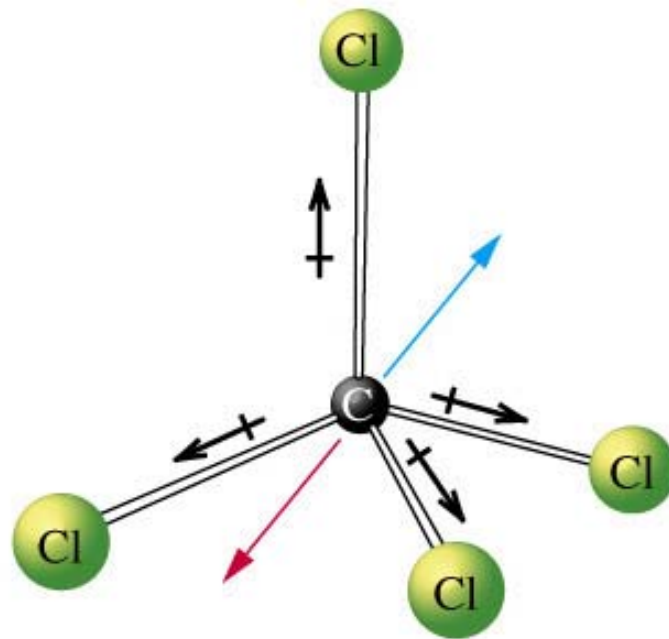


$$\mathbf{M}_{\text{tot}} \neq 0$$

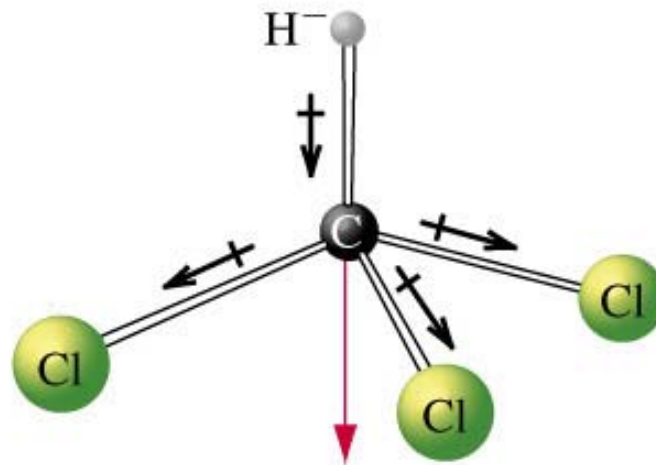
$$\mathbf{M}_{\text{tot}} = 1,94 \text{ D}$$

Si possono dimostrare le seguenti relazioni fra momento di dipolo e geometria molecolare:

• AX	Lineare	$\mu \neq 0$
• AX_2	Lineare	$\mu = 0$
	Piegata	$\mu \neq 0$
• AX_3	Trigonale planare	$\mu = 0$
	Trigonale piramidale	$\mu \neq 0$
	A forma di T	$\mu \neq 0$
• AX_4	Tetraedrica	$\mu = 0$
	Quadrato planare	$\mu = 0$
	Tetraedrica distorta	$\mu \neq 0$
• AX_5	Trigonale bipyramidale	$\mu = 0$
	Piramidale quadrata	$\mu \neq 0$
• AX_6	Ottaedrica	$\mu = 0$



(a) CCl_4 : Molecola non polare



(b) CHCl_3 : Molecola polare