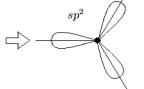
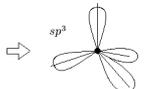
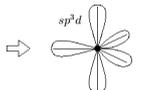
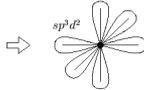


VSEPR (valence shell electron pair repulsion).

L'enunciato della teoria è semplice: In una molecola o un ione **le coppie elettroniche di valenza a geometria σ** si dispongono in modo da minimizzare la repulsione elettrostatica.

Qual'è il significato dell'enunciato?

Esaminiamo un momento la disposizione degli orbitali ibridi. Osserviamo immediatamente gli orbitali sono disposti nello spazio in modo che i lobi degli orbitali più distanti possibile tra di loro. In tal modo si minimizzano le repulsioni elettrostatiche. In base a questa considerazione quindi possiamo prevedere che in base al numero delle coppie elettroniche di valenza avremmo la seguente geometria molecolare:

n° coppie	Disposizione coppie (orbitali)	Ibrido	Disposizione orbitali
2	lineare	sp	
3	piana, trigonale	sp^2	
4	tetraedrica	sp^3	
5	bipiramide trigonale	dsp^3	
6	ottaedrica	D^2sp^3	

Siamo quindi in grado di associare una particolare geometria con un orbitali ibridi.

Come si determina il numero di coppie elettroniche di valenza, ovvero come si determina la geometria?

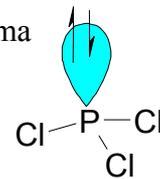
Innanzitutto bisogna determinare l'atomo centrale della molecola o ione per il quale facciamo il conto delle coppie elettroniche. (Fare Es. NO_3^- , PCl_3 , PCl_5 , H_2O , NH_3 .)

Per contare tutte le coppie di valenza di natura σ intorno all'atomo centrale si considerano gli elettroni dell'atomo e quelli derivanti dai legami con gli atomi che stanno intorno:

Es: PCl_3 : $5e^-$ (per il P) + $3 \cdot 1e^-$ (messo a disposizione da ogni Cl) = $8e^-$ che corrisponde a **4**

coppie σ . N.B. I cloruri formalmente si comportano come datori di $1e^-$, infatti hanno la valenza 1 ovvero basta che formino un legame singolo per completare l'ottetto.

Poiché nel nostro sistema a 4 coppie abbiamo solamente 3 atomi che si legano al P, il sistema è uno di tipo AX_3E dove X indica **gli atomi legati all'atomo centrale** mentre E indica una coppia **elettronica solitaria** ovvero una coppia di elettroni non impegnata nella formazione di legami. Ora in base alla teoria VSEPR, i 4 doppietti elettronici assumono una disposizione tetraedrica.



N.B. La geometria della molecola è **piramide a base trigonale**. Infatti la geometria molecolare, come abbiamo visto, è definita dalle distanze di legame e dagli angoli di legame tra gli atomi. Non si considerano ai fini della geometria le coppie solitarie!

Qual'è la struttura dei legami? Sappiamo che alla disposizione tetraedrica delle coppie corrisponde l'ibridizzazione sp^3 .

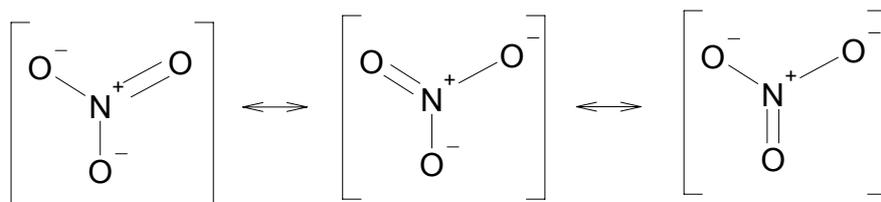
Facendo un conto formale delle coppie di valenza siamo in grado di prevedere la disposizione delle coppie e quindi la geometria molecolare ed infine la struttura dei legami. E' importantissimo da notare che il conto degli elettroni ai fini della VSEPR è puramente formale e serve unicamente a determinare il numero di coppie di valenza indipendenti!

Consideriamo ora il caso di molecole o ioni che contengono atomi che possono formare legami multipli:

NO_3^- : Ai fini della VSEPR si considera l'ossigeno come un atomo che può formalmente formare legame doppio. Di conseguenza egli è un $2e^-$ datore. Bisogna però considerare che il secondo legame è **formalmente** di tipo π , e noi sappiamo che un legame π non può esistere in una direzione indipendente ma esso esiste sempre coassiale ad un legame σ . Di conseguenza per determinare le coppie di valenza indipendenti è necessario sottrarre il contributo π . Il contributo π è $2e^-$ per ogni legame per cui ogni O contribuisce con $2e^-$, ma allo stesso tempo per ogni O dobbiamo sottrarre un contributo p di $2e^-$. In totale O non contribuisce.

$$\text{NO}_3^- : 5e^- (\text{N}) + 3 \cdot 2e^- (\text{O}) + 1e^- (\text{carica}) - 3 \cdot 2e^- (\text{contributo } \pi) = 6e^-$$

3 coppie \rightarrow sistema $\text{AX}_3 \rightarrow$ ibrido sp^2 . Geometria trigonale planare, in accordo con i dati sperimentali:

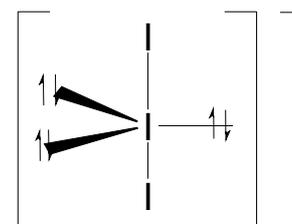


Si noti che a causa del fatto che N non può utilizzare orbitali di tipo d, essendo del II periodo, possiamo considerare uno dei legami di tipo dativo, ovvero un legame in cui ambedue gli e^- provengono dallo stesso atomo.

$$\text{I}_3^- : \text{Atomo I centrale} : 7e^- (\text{I centrale}) + 2 \cdot 1e^- (\text{I}) + 1e^- (\text{carica}) = 10e^-$$

5 coppie, Sistema AX_2E_3 .

Distribuzione delle coppie: bpiramide trigonale, ibrido dsp^3 .



Ma come si dispongono nello spazio le coppie?

Per decidere come si dispongono bisogna osservare che una coppia solitaria risulta più espansa di una coppia di legame in quanto manca l'azione attrattiva del nucleo. Di conseguenza le interazioni repulsive tra le coppie seguono l'ordine:

Coppia solitaria - Coppia solitaria > Coppia solitaria - coppia di legame > coppia di legame - coppia di legame

Questo vuol dire che nel caso di I_3^- le coppie di non legame (solitarie) si sistemano sul piano equatoriale dove risentono meno delle interazioni repulsive. Infatti, mentre le coppie a 120° non si respingono in modo rilevante, le interazioni a 90° causano repulsioni significative. Di conseguenza sul piano equatoriale le coppie solitarie risentono solamente due interazioni a 90° con coppie di legame, mentre fossero in posizione apicale sentirebbero la repulsione di coppie solitarie a 90° .

Riassumendo quindi le regole per descrivere una molecola/ione semplice sono:

1. individuare l'atomo centrale
2. sommare gli elettroni dell'atomo centrale con il contributo degli atomi che lo circondano e la carica ionica.
3. Sottrarre contributo degli e^- di tipo π (sottrarre $2e^-$ per ogni legame π che formalmente si può formare) e calcolare il numero delle coppie a simmetria σ .
4. Individuare la configurazione ibridizzata utilizzando lo schema AX_mE_n e quindi la disposizione spaziale delle coppie
5. Disporre le coppie di legame e le coppie solitarie in modo da minimizzare la repulsione.
6. Applicare la teoria di "Valence Bond" per descrivere il legame chimico.

E' chiaro a questo punto che per capire come è fatta una molecola o ione semplici, è assolutamente necessario prima determinare la geometria molecolare, utilizzando VSEPR e successivamente determinare la struttura dei legami mediante la teoria del legame di valenza.