

1

La forma delle molecole

La teoria VSEPR

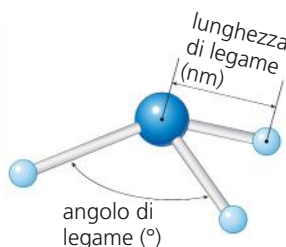
Lo stato di aggregazione e altre proprietà delle sostanze sono da attribuire non solo ai legami tra gli atomi ma anche alle forze di attrazione tra le molecole. E tutto ciò dipende dalla reciproca disposizione degli atomi nello spazio, cioè dalla forma delle molecole.

Per esempio, l'acqua e il diossido di carbonio sono entrambe sostanze costituite da molecole triatomiche che, a temperatura ambiente, hanno un diverso stato di aggregazione (TABELLA 1). La diversa forma delle molecole delle due sostanze è alla base della maggiore intensità delle forze di attrazione tra le molecole di acqua rispetto a quelle tra le molecole di diossido di carbonio. A temperatura ambiente l'acqua è liquida perché le forze di attrazione tra le sue molecole sono intense. Viceversa, la forma delle molecole di diossido di carbonio consente solo deboli forze di attrazione e pertanto questa sostanza, sempre a temperatura ambiente, è gassosa.

Per poter descrivere la forma delle molecole occorre innanzitutto definire la *lunghezza di legame* e l'*angolo di legame*.

Per **lunghezza di legame** si intende la distanza che separa i centri dei nuclei dei due atomi legati. Per **angolo di legame** si intende l'angolo formato da due linee immaginarie ottenute congiungendo a due a due i centri dei nuclei di tre atomi legati.

In una molecola costituita da soli tre atomi, come appunto quelle di acqua e diossido di carbonio, viene definito un solo angolo di legame.



Nelle molecole poliatomiche possono essere individuati angoli e lunghezze di legame differenti (FIGURA 1).

Per indagare sulla disposizione degli atomi nello spazio occorre fare riferimento a strumentazioni assai sofisticate che consentono, anche attraverso l'elaborazione al computer, di ricavare la forma delle molecole.



Per prevedere invece teoricamente la forma di molte molecole e ioni poliatomici, negli anni Quaranta del secolo scorso fu proposto un modello ripreso e perfezionato a partire dal 1957 dai chimici statunitensi R.J. Gillespie e R.S. Nyholm.

Questo modello fa riferimento alla teoria delle «**repulsioni delle coppie di elettroni del guscio di valenza**»: essa viene indicata con l'acronimo inglese VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). Il principio ispiratore di questa teoria, nella sua versione semplificata, si basa su un concetto intuitivo: le coppie di elettroni si distanziano il più possibile in modo tale da rendere minima la forza di repulsione di natura elettrica.

La **teoria VSEPR** afferma che quando un atomo è legato con altri atomi tutte le coppie di elettroni del suo guscio di valenza tendono a respingersi e a disporsi il più lontano possibile.

TABELLA 1

Temperature fisse e forma delle molecole di acqua e diossido di carbonio.

	H ₂ O	CO ₂
		
t_f	0 °C	-79 °C
t_{eb}	100 °C	-57 °C

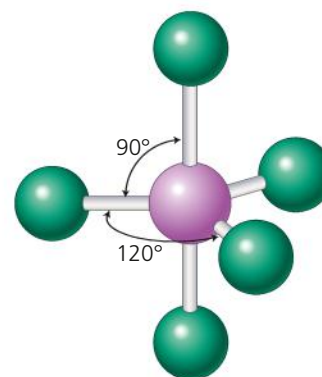


FIGURA 1

In questa molecola vi sono legami di lunghezza differente.

RIFLETTI

Per descrivere la molecola rappresentata in Figura 1 quanti valori di lunghezza di legame occorre indicare?

I principi della teoria VSEPR possono essere così sintetizzati:

- Le coppie di elettroni del guscio di valenza da conteggiare sono sia le *coppie di legame* sia quelle non impegnate, chiamate anche *coppie solitarie* (FIGURA 2).
- Le *coppie di elettroni solitarie* non condivise richiedono più spazio delle coppie di legame.
- Le coppie di elettroni che formano *doppi e tripli legami* vanno conteggiate come se fossero un'unica coppia di elettroni.
- Le *due coppie di elettroni del doppio legame* occupano uno spazio maggiore rispetto alla coppia di un singolo legame.

Vi presentiamo ora alcuni esempi di molecole di cui è possibile prevedere la forma geometrica sulla base di questa teoria.

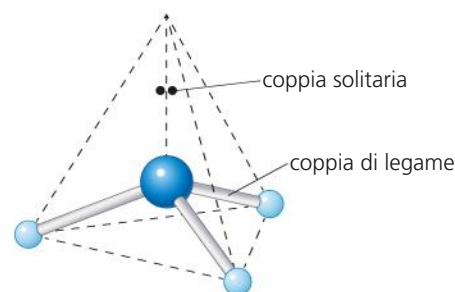


FIGURA 2

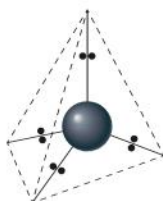
Anche la coppia solitaria interagisce con le coppie di legame a determinare gli angoli di legame.

La struttura tetraedrica

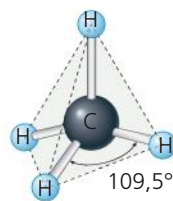
In base alla regola dell'ottetto sappiamo che la situazione che si presenta più comunemente è quella di un atomo che ha quattro coppie di elettroni nel guscio di valenza. La sequenza di immagini visualizza come, sulla base della teoria VSEPR, si può prevedere la forma della molecola del metano.



4 palloncini, legati assieme, si dispongono nello spazio secondo una struttura tetraedrica.



La repulsione tra le 4 coppie di elettroni di un atomo centrale prefigura un immaginario tetraedro.



Le 4 coppie di legame del carbonio si dispongono secondo una struttura tetraedrica.

Nella molecola di metano l'atomo di carbonio forma quattro legami con altrettanti atomi di idrogeno che si dispongono ai vertici di un immaginario tetraedro regolare con al centro lo stesso atomo di carbonio: gli angoli di legame ($109,5^\circ$) e le lunghezze dei quattro legami C—H sono tutti uguali (0,11 nm).

In generale, quando l'atomo centrale si lega con quattro atomi uguali la molecola assume la forma di un **tetraedro regolare**.

Nella molecola di tetracloruro di carbonio (CCl_4) gli angoli di legame sono uguali a quelli indicati per il metano, cambia invece la lunghezza dei legami C—Cl rispetto alla lunghezza dei legami C—H del metano:

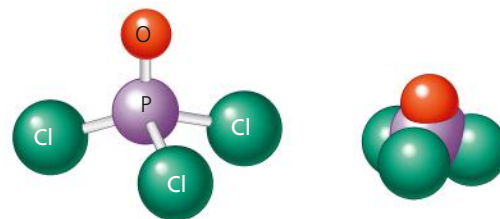
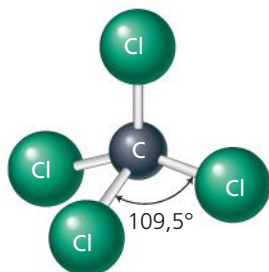


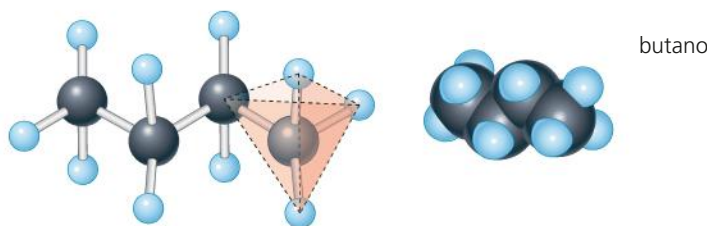
FIGURA 3

La molecola dell'ossicloruro di fosforo ha la forma di un tetraedro non regolare perché il legame P—O è più corto degli altri.

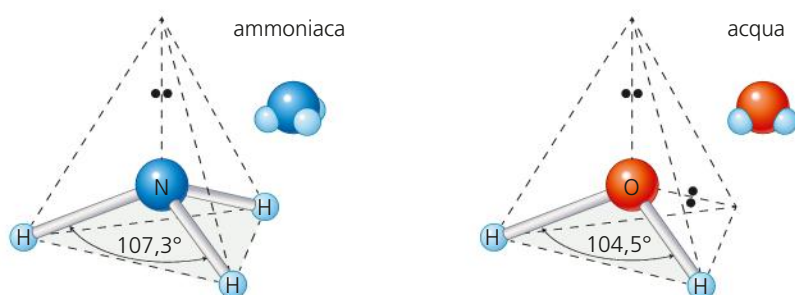
Quando l'atomo forma legami con quattro atomi non tutti uguali, la forma della molecola è quella di un **tetraedro non regolare**, come per esempio quella delle molecole di ossicloruro di fosforo (POCl_3) (FIGURA 3).

La struttura tetraedrica è presente in moltissime specie chimiche, da quelle semplici a quelle più complesse, e dà origine alle forme più svariate (FIGURA 4).

Nella molecola del butano (C_4H_{10}) i quattro atomi di carbonio si trovano al centro di altrettanti immaginari tetraedri compenetrati uno nell'altro, ma la forma della molecola non è certo quella di un tetraedro:



Confrontiamo ora le molecole di due composti, ammoniaca e acqua: l'atomo centrale di entrambe dispone di quattro coppie di elettroni ma non forma quattro legami. In questi casi la forma della molecola non è un tetraedro anche se le quattro coppie di elettroni conservano la struttura tetraedrica.



L'atomo di azoto presenta tre coppie di legame e una coppia solitaria: ne consegue che la forma della molecola è quella di **piramide a base triangolare**.

L'atomo di ossigeno presenta due coppie di legame e due coppie solitarie: ne consegue che la molecola è planare e la sua forma è **angolare (a V)**.

È importante osservare che gli angoli di legame misurati sperimentalmente e riportati nelle figure risultano inferiori a $109,5^\circ$, angolo caratteristico della struttura tetraedrica. Le coppie solitarie occupano più spazio delle coppie di legame, infatti nella molecola di acqua l'angolo di legame risulta minore rispetto a quello della molecola di ammoniaca, che è a sua volta minore di quello del metano.

Quando un atomo presenta quattro coppie di elettroni distinte nel guscio di valenza, queste si dispongono il più lontano possibile dando origine a una **struttura tetraedrica** tenendo conto che le coppie di elettroni solitarie non condivise richiedono più spazio delle coppie di legame.

Struttura lineare e struttura triangolare

Analizziamo ora molecole che contengono atomi con meno di quattro coppie di elettroni nel guscio di valenza e che pertanto non seguono la regola dell'ottetto. Distinguiamo due casi: quello in cui le coppie di elettroni sono due e l'altro in cui le coppie di elettroni sono tre.

Quando un atomo presenta due coppie di legame nel guscio di valenza, queste si respingono dando origine a una **struttura lineare**.

Per esempio, nella molecola di diidruro di berillio (BeH_2) i tre atomi formano un angolo di 180° e quindi la molecola è lineare (FIGURA 5).

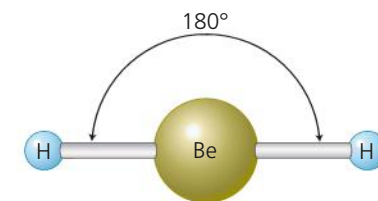


FIGURA 5

Nella molecola di diidruro di berillio l'atomo centrale presenta solo due coppie di elettroni, entrambe impegnate nei legami. La forma della molecola è lineare.

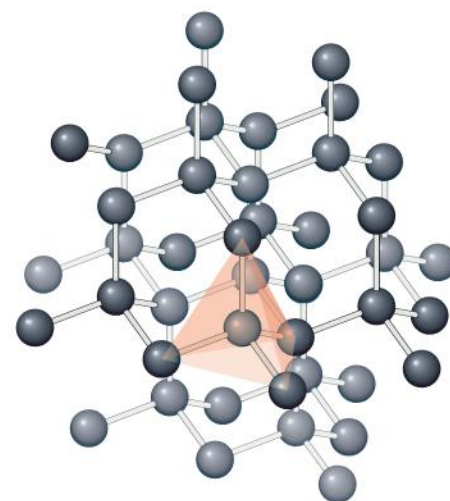


FIGURA 4

Nel diamante ciascun atomo di carbonio si trova al centro di un immaginario tetraedro ai cui vertici ci sono altri 4 atomi di carbonio.

Quando un atomo presenta tre coppie di legame nel guscio di valenza, queste si respingono dando origine a una **struttura triangolare** (o *trigonale piana*).

Per esempio, nella molecola di trifluoruro di boro (BF_3) i tre atomi di fluoro si dispongono ai vertici di un immaginario triangolo equilatero; la molecola è planare e gli angoli di legame F—B—F misurano 120° (FIGURA 6).

Ci sono molecole che presentano struttura lineare o triangolare anche se costituite da atomi con quattro coppie di elettroni nel guscio di valenza. Si tratta di molecole che contengono legami multipli, legami che vanno considerati come se fossero un'unica coppia di elettroni.

Consideriamo due composti, il diossido di carbonio (CO_2) e l'acido cianidrico (HCN), le cui molecole hanno **forma lineare**: nelle loro molecole l'atomo centrale ha quattro coppie nel guscio di valenza ma non ha struttura tetraedrica.



Le coppie di elettroni dell'atomo di carbonio si dispongono in due sole direzioni perché formano due doppi legami.

Le coppie di elettroni dell'atomo di carbonio si dispongono in due sole direzioni perché tre coppie formano un triplo legame.

Nella molecola planare di etene (C_2H_4) le quattro coppie di elettroni di ogni atomo di carbonio si dispongono in tre direzioni perché due coppie formano un doppio legame (FIGURA 7). La presenza di legami multipli, che occupano più spazio dei legami semplici, modifica gli angoli di legame della struttura triangolare: l'angolo H—C—H dell'etene è di 117° , inferiore all'angolo teorico di 120° .

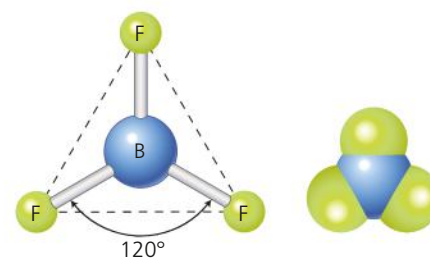


FIGURA 6

Rappresentazione della struttura della molecola di trifluoruro di boro. Dato che i 3 atomi legati al boro sono uguali, la molecola, con forma triangolare, è perfettamente simmetrica.

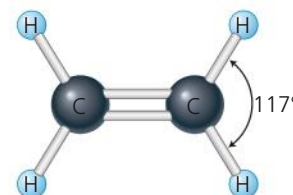
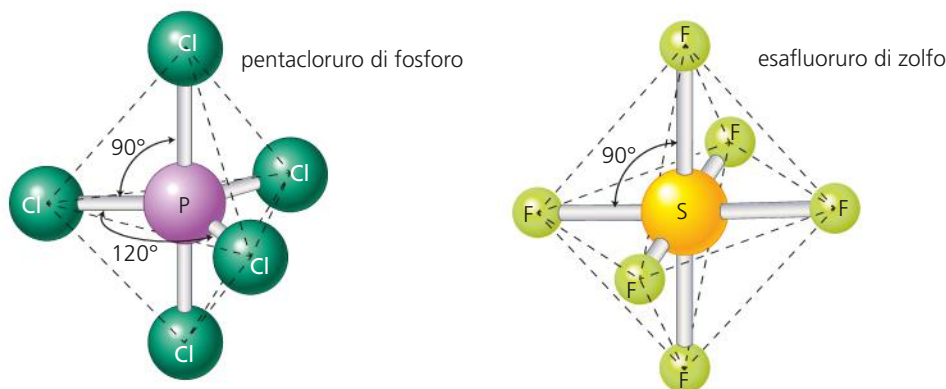


FIGURA 7

Molecola planare dell'etene.

Strutture più complesse

Analizziamo ora molecole che contengono atomi con più di quattro coppie di elettroni nel guscio di valenza e che pertanto non seguono la regola dell'ottetto. Consideriamo due composti: il pentacloruro di fosforo (PCl_5) e l'esafluoruro di zolfo (SF_6). Sulla base della teoria VSEPR tutte queste coppie si dispongono il più lontano possibile (FIGURA 8).



Le 5 coppie di elettroni dell'atomo centrale danno origine a una **struttura a bipiramide trigonale**, cioè due piramidi con la base triangolare in comune.

Le 6 coppie di elettroni dell'atomo centrale danno origine a una **struttura a bipiramide tetragonale**, cioè due piramidi con la base quadrata in comune.

FIGURA 8

Nella molecola del pentacloruro di fosforo gli angoli di legame Cl—P—Cl non sono tutti uguali.

Nella molecola di esafluoruro di zolfo gli angoli di legame F—S—F sono tutti uguali.

RIFLETTI

L'aldeide formica (HCOH) è una sostanza tossica, presente in molti manufatti. Scrivi la sua formula di struttura indicando anche la forma geometrica delle sue molecole.