

Geometria Molecular e Teorias de Ligação

As estruturas de Lewis ajudam-nos a entender as composições das moléculas e respectivas ligações covalentes. Entretanto, elas não mostram um dos mais importantes aspectos das moléculas – sua forma espacial como um todo.

Geometria Molecular e Teorias de Ligação

As moléculas têm formas espaciais e tamanhos definidos pelos ângulos e pelas distâncias entre os núcleos de seus átomos constituintes.

Começaremos discutindo como geometrias moleculares são descritas e examinando algumas geometrias comuns exibidas pelas moléculas.

Formas Espaciais Moleculares

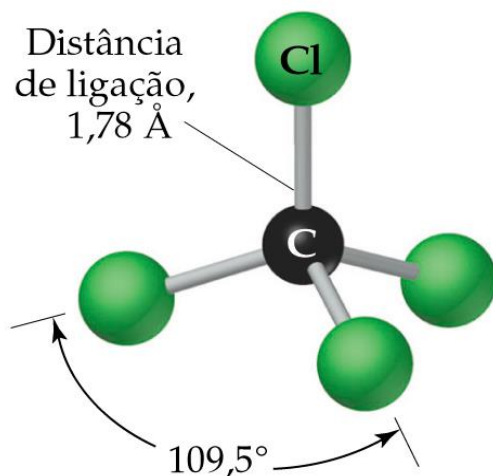
- As estruturas de Lewis fornecem a conectividade atômica: elas nos mostram o número e os tipos de ligações entre os átomos.
- A forma espacial de uma molécula é determinada por seus ângulos de ligação.
- Considere o CCl_4 : no nosso modelo experimental, verificamos que todos os ângulos de ligação Cl-C-Cl são de $109,5^\circ$.
 - Conseqüentemente, a molécula não pode ser plana.
 - Todos os átomos de Cl estão localizados nos vértices de um tetraedro e o C no centro do mesmo.

Formas Espaciais Moleculares



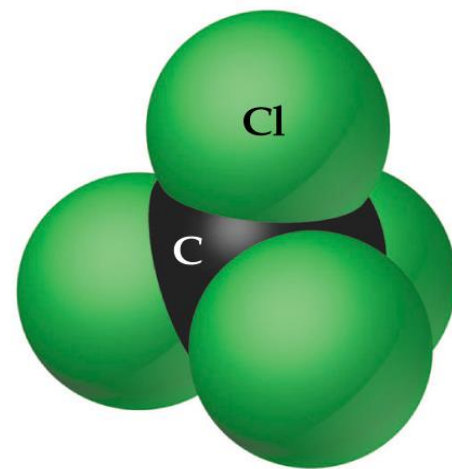
(a)

Um tetraedro possui quatro vértices. Cada face é um triângulo equilátero



(b)

Geometria da molécula CCl₄. cada ligação C-Cl na molécula aponta em direção ao vértice de um tetraedro



(c)

Uma representação da molécula de CCl₄. Essa representação é chamada modelo de preenchimento de espaço.

Formas Espaciais Moleculares

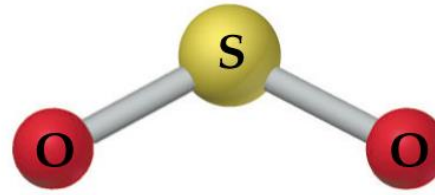
- Para prevermos a forma molecular, supomos que os elétrons de valência se repelem e, conseqüentemente, a molécula assume qualquer geometria 3D que minimize essa repulsão.
- Denominamos este processo de teoria de **Repulsão do Par de Elétrons no Nível de Valência (VSEPR, em inglês)** ou RPENV em português.
- Existem formas simples para as moléculas AB_2 e AB_3 .

As Formas Espaciais de Algumas Moléculas Simples do tipo AB₂ e AB₃

AB₂

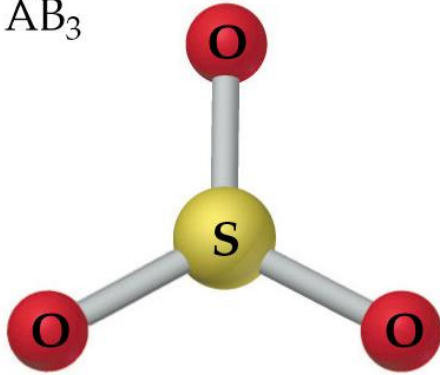


Linear

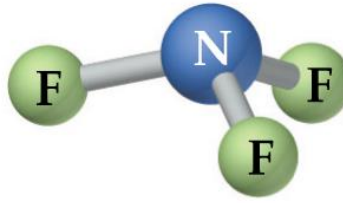


Angular

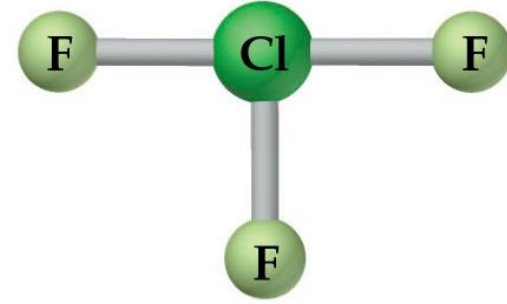
AB₃



Trigonal
plana



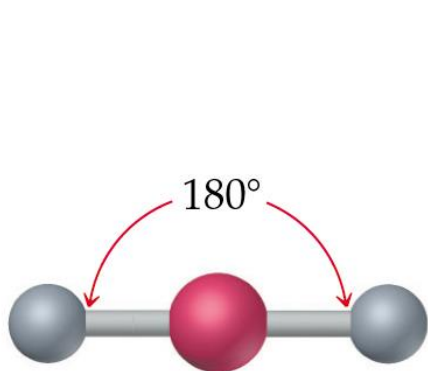
Piramidal
trigonal



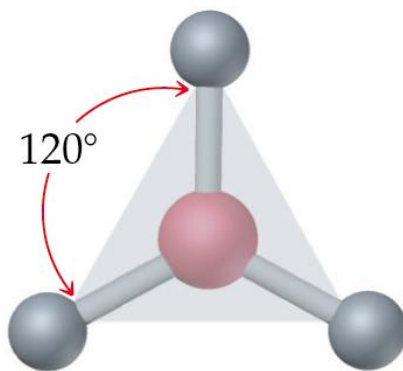
Forma de T

Formas Espaciais Moleculares

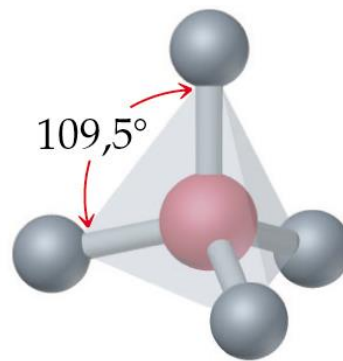
Existem cinco geometrias fundamentais para a forma molecular AB_n :



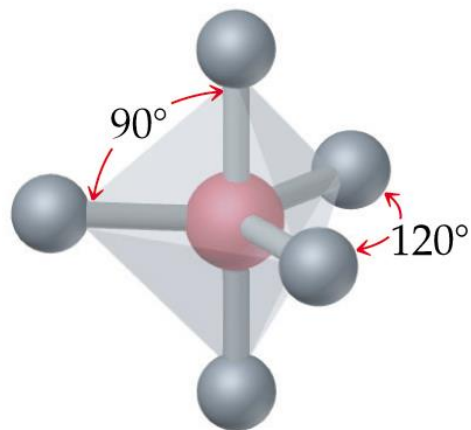
Linear



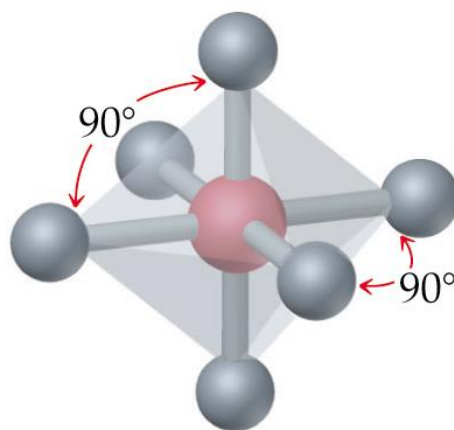
Trigonal plana



Tetraédrica



Bipiramidal trigonal

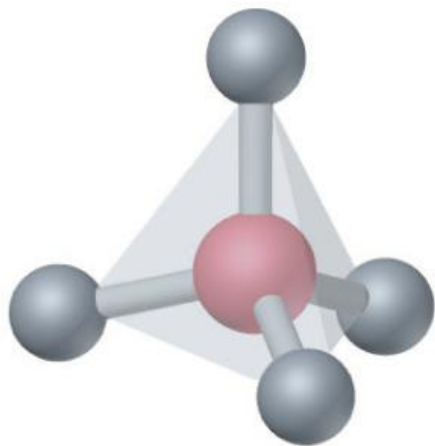


Octaédrica

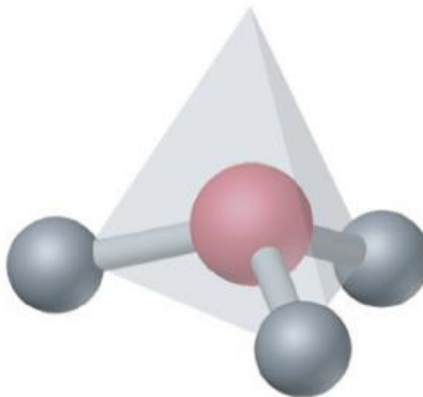
Por que as moléculas do tipo AB_n tem fórmulas espaciais relacionadas às estruturas básicas ao lado?

Formas Espaciais Moleculares

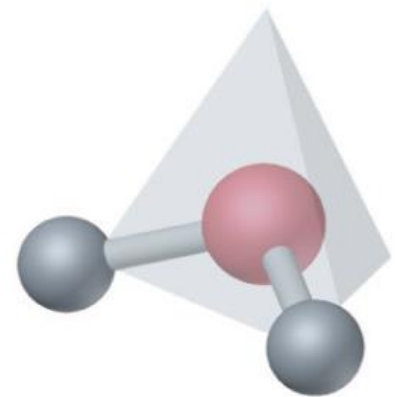
- Ao considerarmos a geometria ao redor do átomo central, consideramos todos os elétrons (pares solitários e pares ligantes).
- Quando damos nome à geometria molecular, focalizamos somente na posição dos átomos.



Tetraédrica



Piramidal trigonal



Angular

Modelo VSEPR (Repulsão do Par Eletrônico no Nível de Valência)

- Para se determinar a forma de uma molécula, fazemos a distinção entre pares de elétrons solitários (ou pares não-ligantes, aqueles que não participam de uma ligação) e pares ligantes (aqueles encontrados entre dois átomos).
- Definimos o **arranjo eletrônico** pelas posições no espaço 3D de **TODOS PARES DE ELÉTRONS** (ligantes ou não ligantes).
- Os elétrons assumem um arranjo no espaço para minimizar a repulsão elétron-elétron.

Modelo VSEPR (Repulsão do Par Eletrônico no Nível de Valência)

- Um domínio de elétrons define uma região no espaço, na qual é mais provável que os elétrons sejam encontrados.
- A distribuição dos domínios de elétrons ao redor do átomo central ou íon do tipo AB_n é chamada de arranjo.
 - A **geometria molecular** é a distribuição dos átomos no espaço.

Tabela 1-Arranjos em Função do Número de Domínios de Elétrons

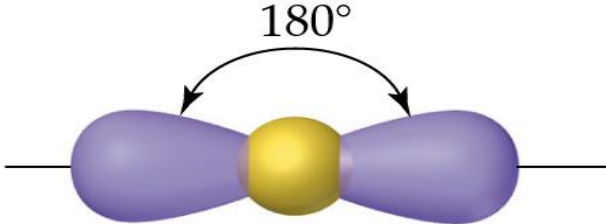
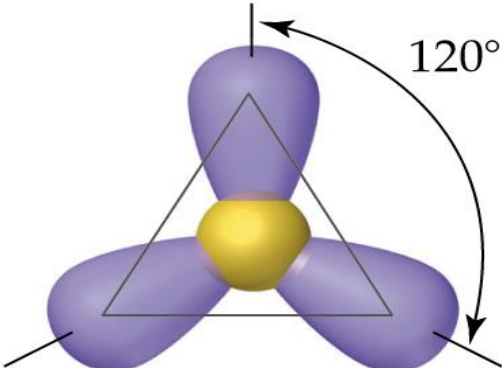
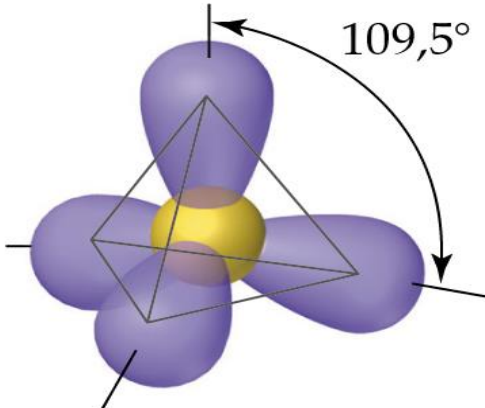
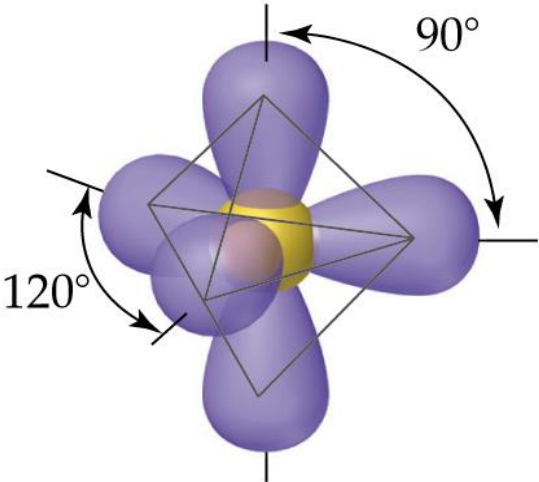
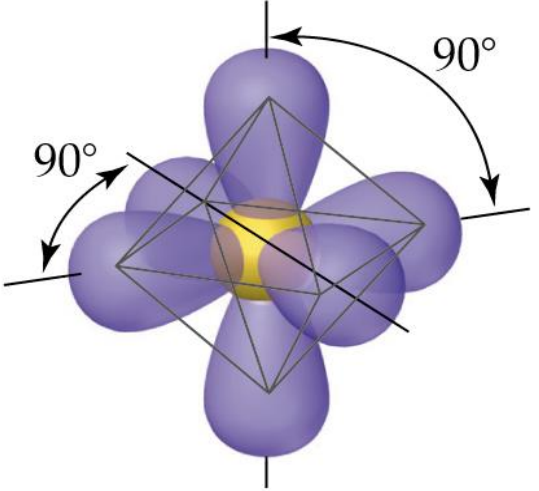
Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
2		Linear	180°
3		Trigonal plano	120°
4		Tetraédrico	$109,5^\circ$

Tabela 1- Arranjos em Função do Número de Domínio de Elétrons

Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaédrico	90°

Modelo VSEPR

- Para determinar o arranjo:
 - desenhe a estrutura de Lewis,
 - conte o número total de pares de elétrons ao redor do átomo central,
 - ordene os pares de elétrons em uma das geometrias descritas anteriormente para minimizar a repulsão e^-e^- .

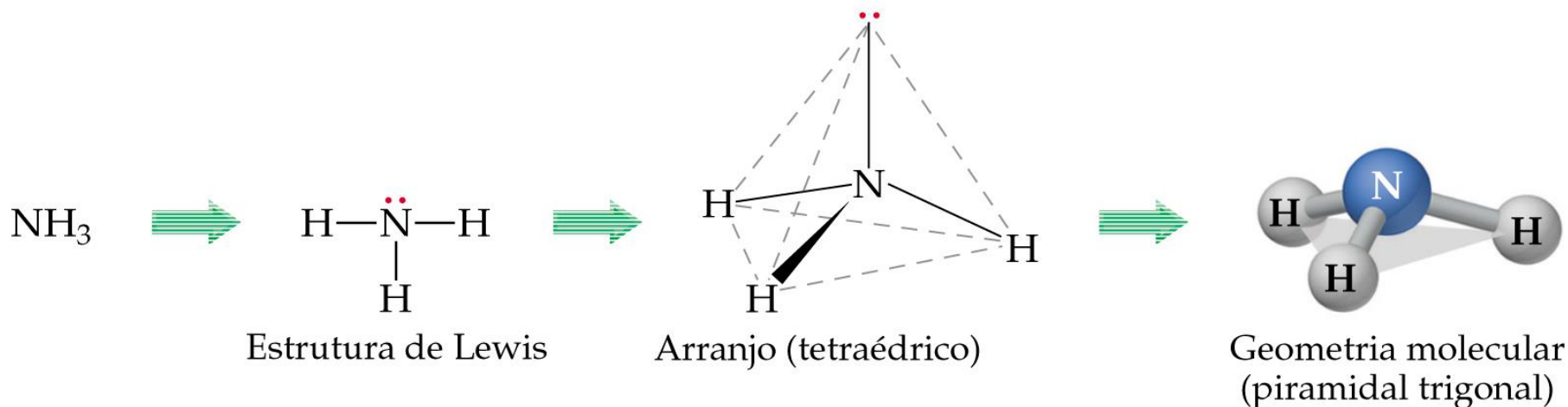


Tabela 2-Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

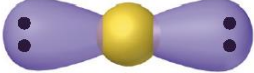

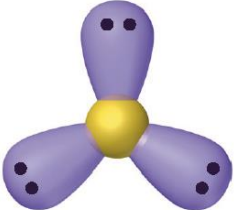
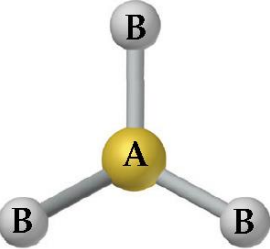
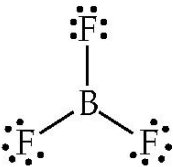
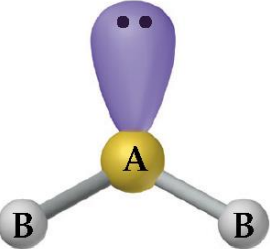
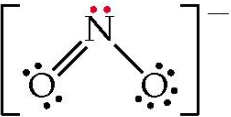
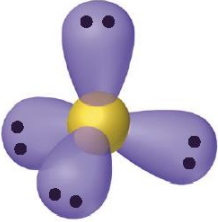
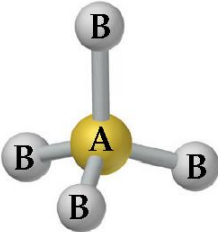
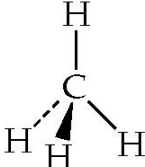
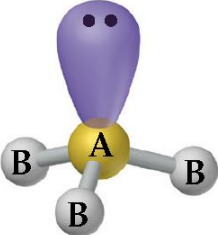
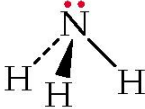
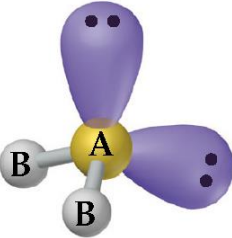
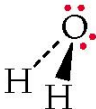
Número de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonal plano	3	0	 Trigonal plana	
		2	1	 Angular	

Tabela 2-Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

Número de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
4	 Tetraédrico	4	0	 Tetraédrica	
		3	1	 Piramidal trigonal	
		2	2	 Angular	

Modelo VSEPR

- Em geral um domínio de elétron consiste em um par não-ligante, uma ligação simples ou uma ligação múltipla.
- Uma vez que os domínios de elétrons são carregados negativamente, eles se repelem.
- A melhor disposição de determinado número de domínios de elétrons é a que minimiza a repulsão entre eles.
- Lembre-se a forma espacial molecular descreve a distribuição dos átomos, não a distribuição do domínio de elétrons.

Modelo VSEPR

O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação

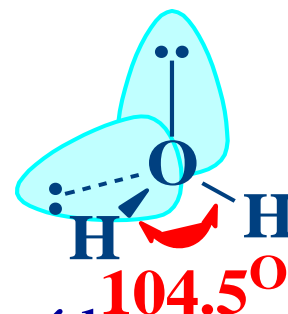
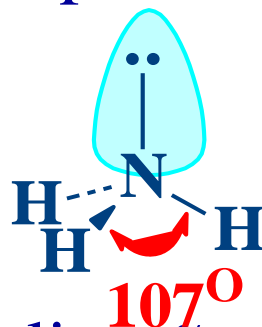
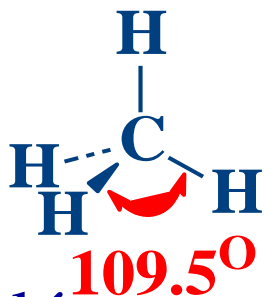
Explicando a distorção que ocorre na geometria tetraédrica

- Determinamos o arranjo observando apenas os elétrons.
- Damos nome à geometria molecular pela posição dos átomos.
- Ignoramos os pares solitários na geometria molecular.

Modelo VSEPR

O Efeito dos Elétrons Não-ligantes e Ligações Múltiplas nos Ângulos de Ligação

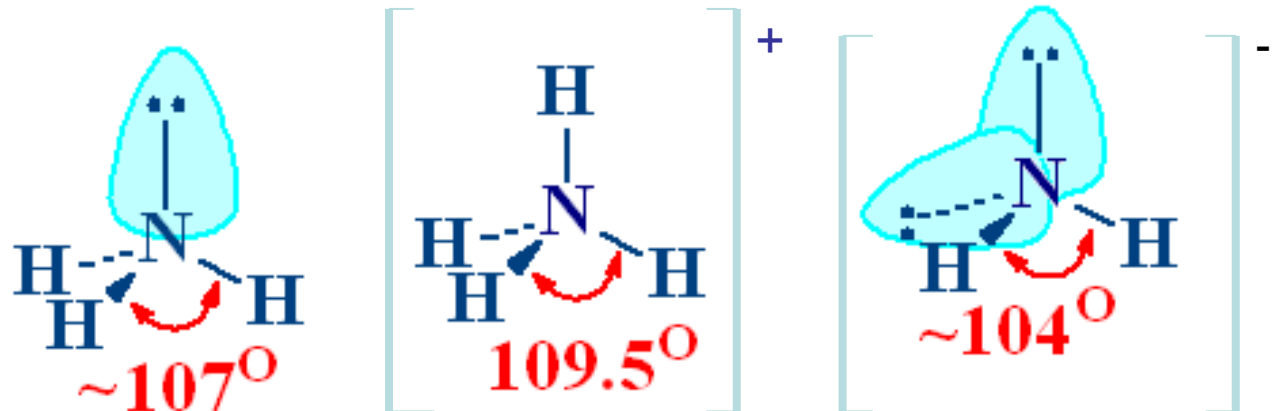
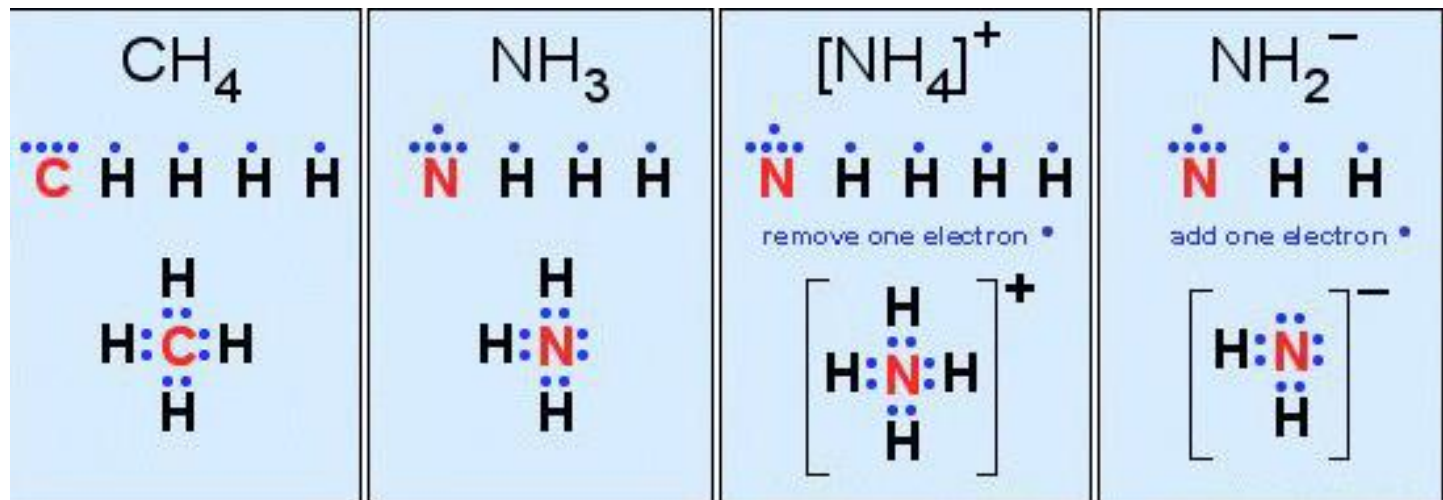
- No nosso modelo experimental, o ângulo de ligação H-X-H diminui ao passarmos do C para o N e para o O:



- Como os elétrons em uma ligação são atraídos por dois núcleos, eles não se repelem tanto quanto os pares solitários.
- Conseqüentemente, os ângulos de ligação diminuem quando o número de pares de elétrons não-ligantes aumenta.

Modelo VSEPR

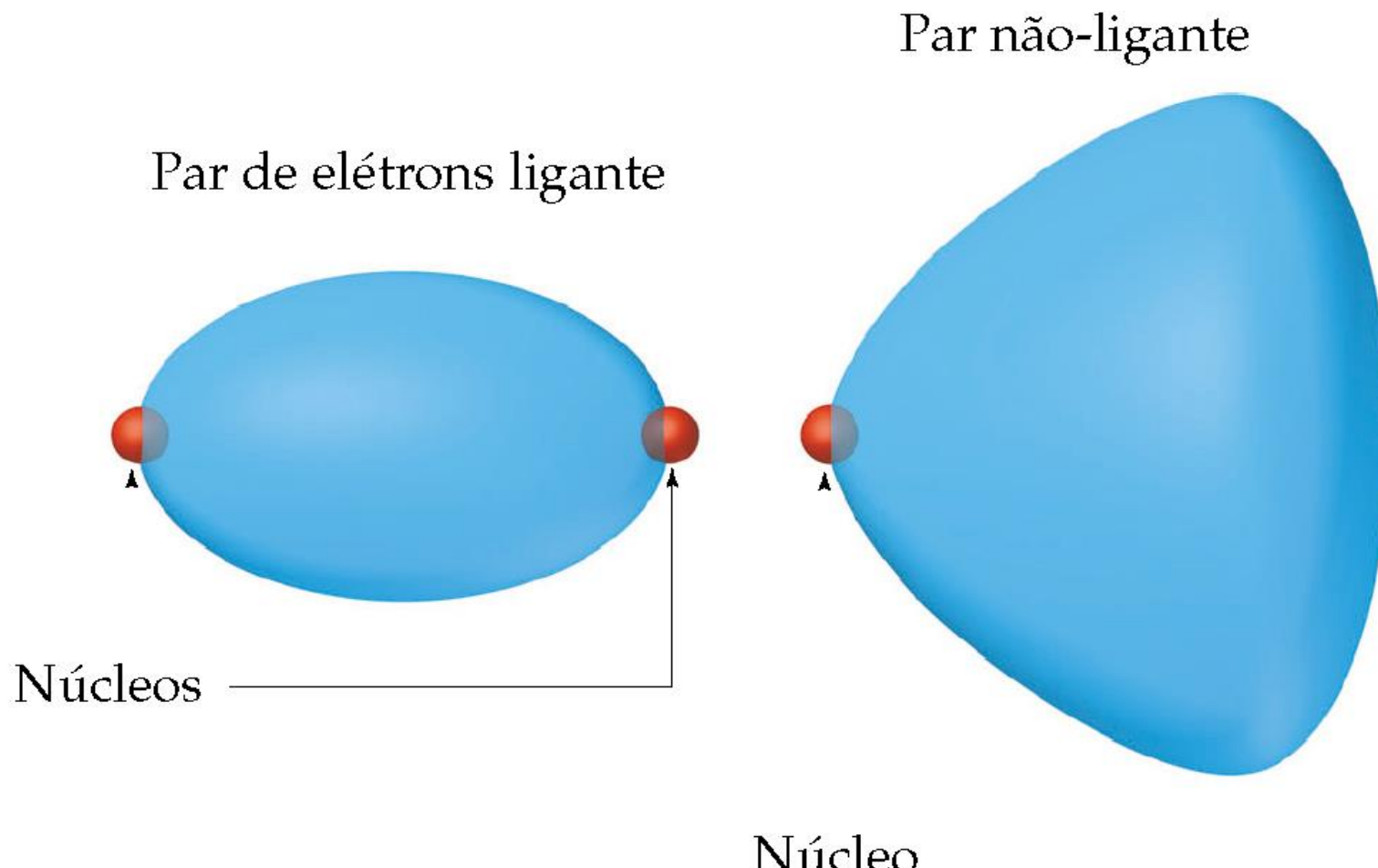
O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação



Modelo VSEPR

O Efeito dos Elétrons Não-ligantes e Ligações Múltiplas nos Ângulos de Ligação

Tamanhos relativos dos pares de elétrons ligante e não ligante



Modelo VSEPR

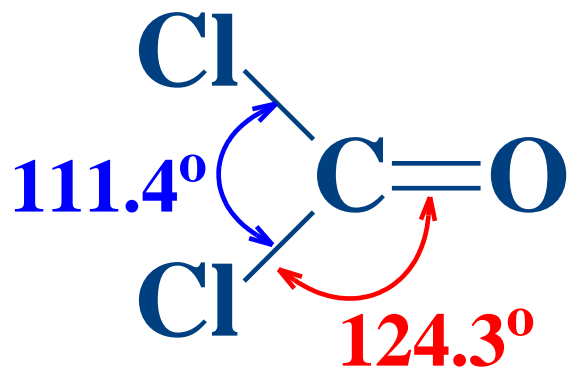
O Efeito dos Elétrons Não-ligantes e Ligações Múltiplas nos Ângulos de Ligação

Os domínios de elétrons para pares não ligantes exercem forças repulsivas maiores nos domínios de elétrons adjacentes e, portanto, tendem a comprimir os ângulos de ligação.

Modelo VSEPR

O Efeito dos Elétrons Não-ligantes e Ligações Múltiplas nos Ângulos de Ligação

- Da mesma forma, os elétrons nas ligações múltiplas se repelem mais do que os elétrons nas ligações simples.

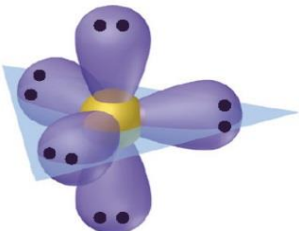
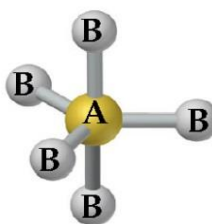
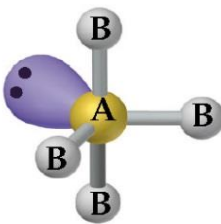
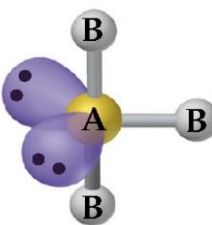
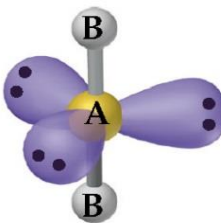


Modelo VSEPR

Moléculas com Níveis de Valência Expandidos

- Os átomos que têm expansão de octeto têm arranjos AB_5 (de bipirâmide trigonal) ou AB_6 (octaédricos).
- Para as estruturas de bipirâmides trigonais existe um plano contendo três pares de elétrons. O quarto e o quinto pares de elétrons estão localizados acima e abaixo desse plano.
- Para as estruturas octaédricas, existe um plano contendo quatro pares de elétrons. Da mesma forma, o quinto e o sexto pares de elétrons estão localizados acima e abaixo desse plano.

Tabela 3-Arranjos e formas espaciais para moléculas com cinco e seis domínios de elétrons ao

redor do átomo central					
Total de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
5	 Bipiramidal trigonal	5	0	 Bipiramidal trigonal	PCl ₅
		4	1	 Gangorra	SF ₄
		3	2	 Em 'T'	ClF ₃
		2	3	 Linear	XeF ₂

Modelo VSEPR

Moléculas com Níveis de Valência Expandidos

- Para minimizar a repulsão elétron-elétron, os pares solitários são sempre colocados em posições equatoriais.

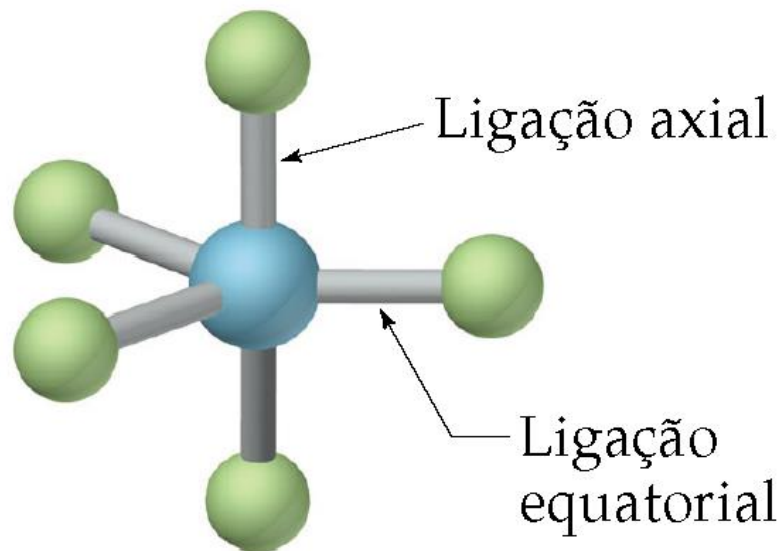
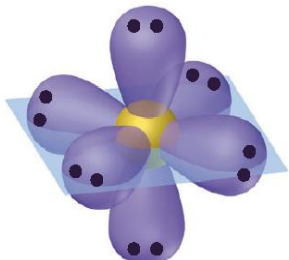
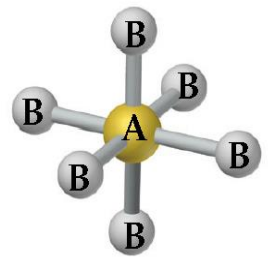
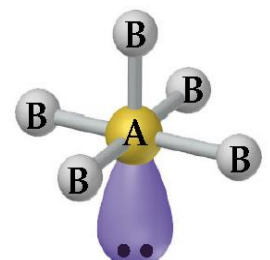
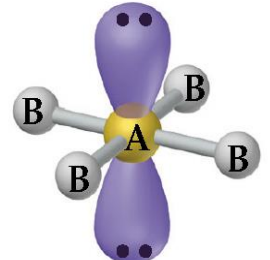
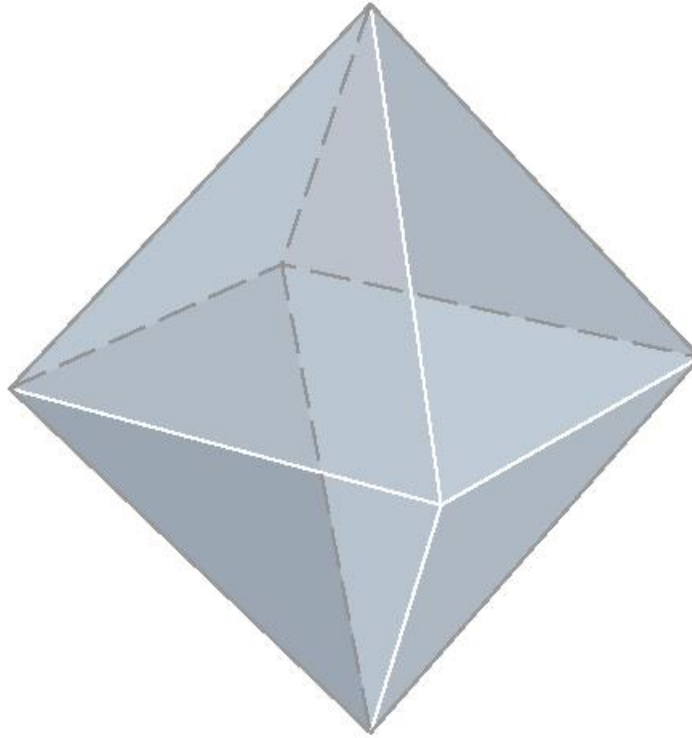


Tabela 3-Arranjos e formas espaciais para moléculas com cinco e seis domínios de elétrons ao redor do átomo central

Total de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
6	 Octaédrico	6	0	 Octaédrica	SF_6
		5	1	 Piramidal quadrada	BrF_5
		4	2	 Quadrática plana	XeF_4

Modelo VSEPR

Octaedro

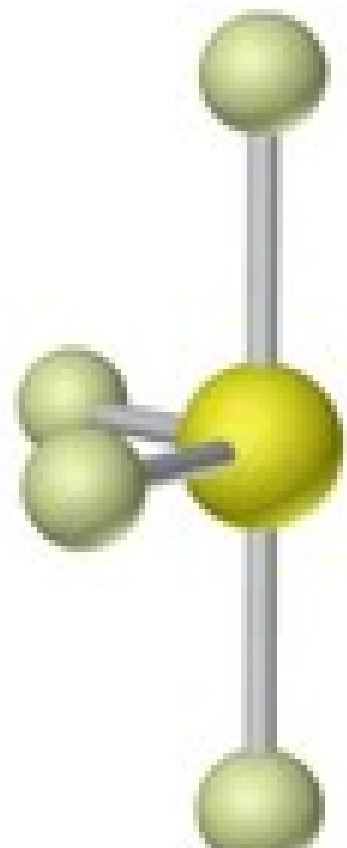
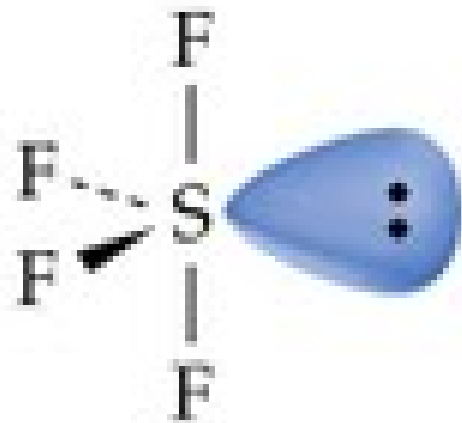


Um octaedro é um poliedro com oito faces e seis vértices. Cada face é um triângulo equilátero.

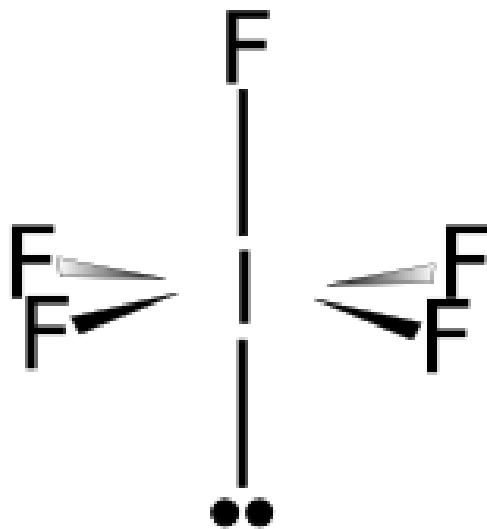
Modelo VSEPR



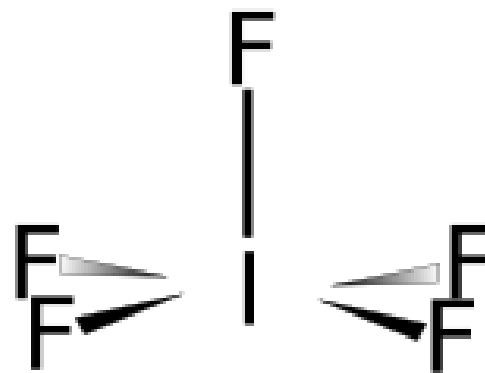
An SF_4 molecule is shaped like a seesaw (turn 90° to see it).



Modelo VSEPR



What's there



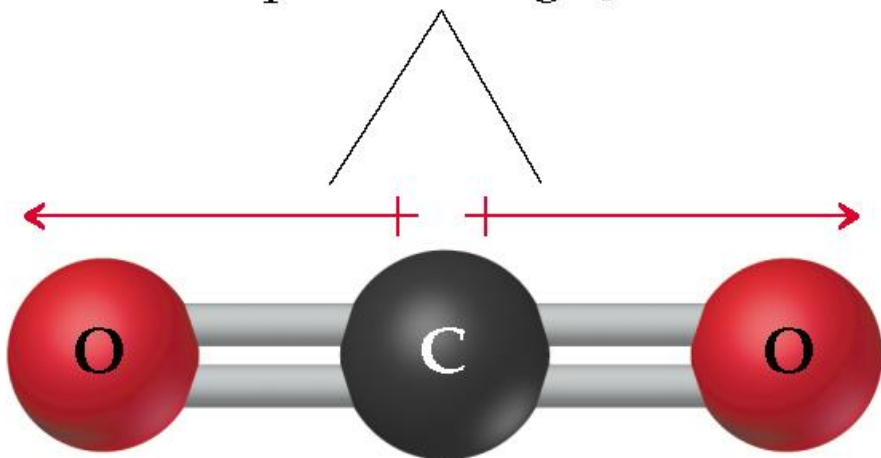
What we see

Forma Molecular e Polaridade Molecular

- Quando existe uma diferença de eletronegatividade entre dois átomos, a ligação entre eles é polar.
- É possível que uma molécula que contenha ligações polares não seja polar.
- Por exemplo, os dipolos de ligação no CO_2 cancelam-se porque o CO_2 é linear.

Forma Molecular e Polaridade Molecular

Dipolos de ligação



Momento de dipolo total = 0

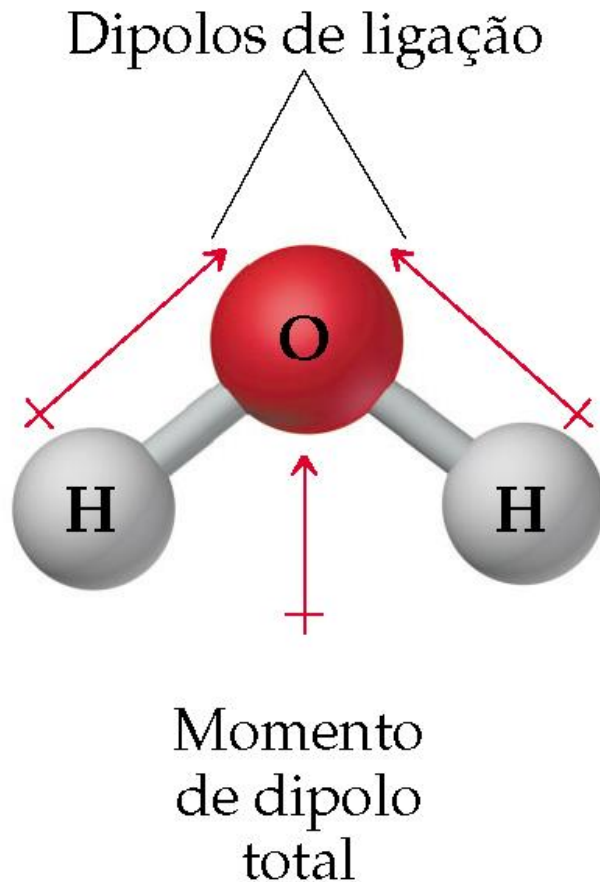
(a)



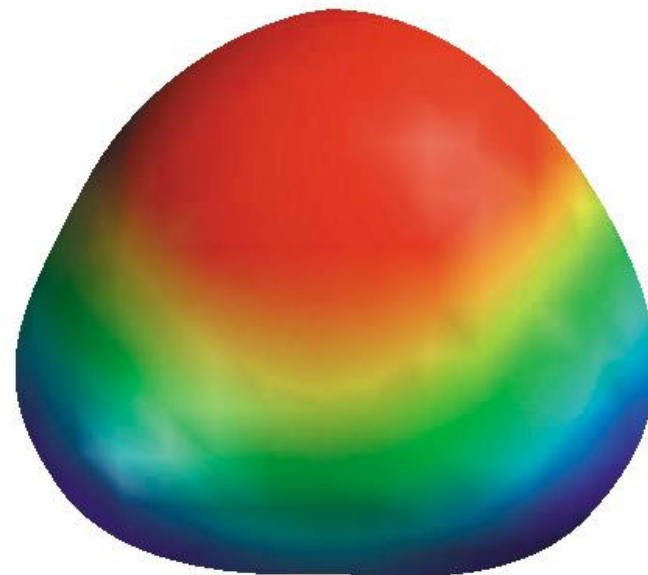
(b)

Forma Molecular e Polaridade Molecular

- Na água, a molécula não é linear e os dipolos de ligação não se cancelam. Conseqüentemente, a água é uma molécula polar.



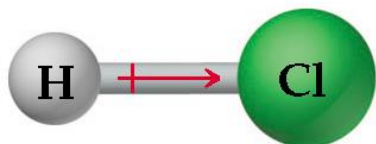
(a)



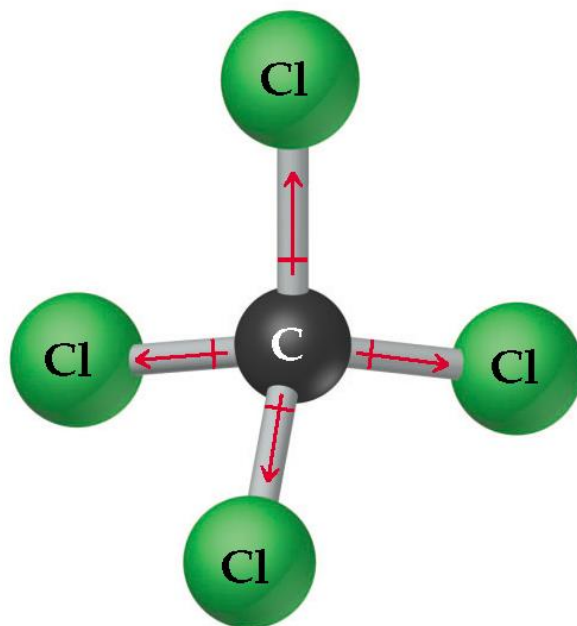
(b)

Forma Molecular e Polaridade Molecular

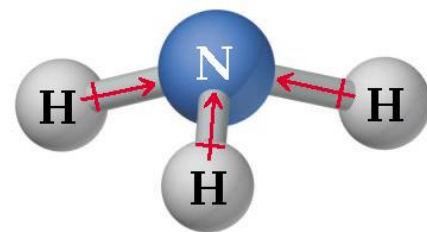
- A polaridade como um todo de uma molécula depende de sua geometria molecular.



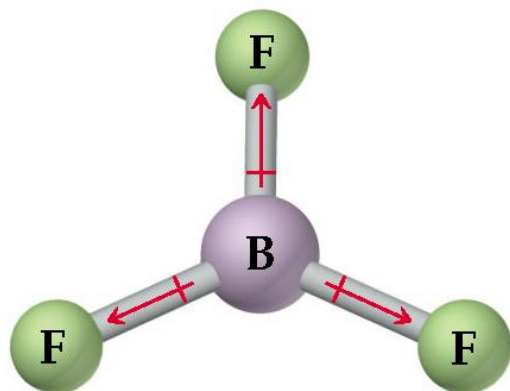
Polar



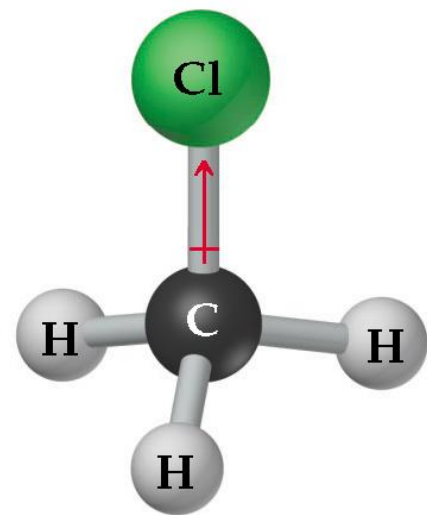
Apolar



Polar



Apolar



Polar