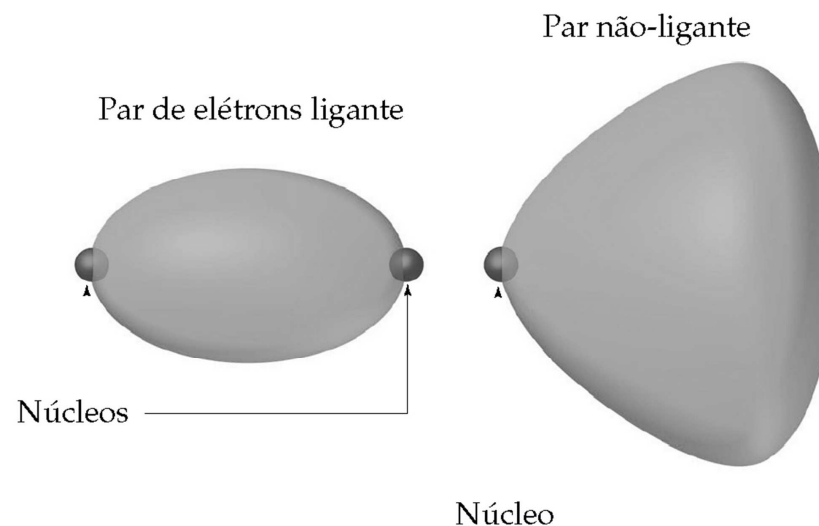


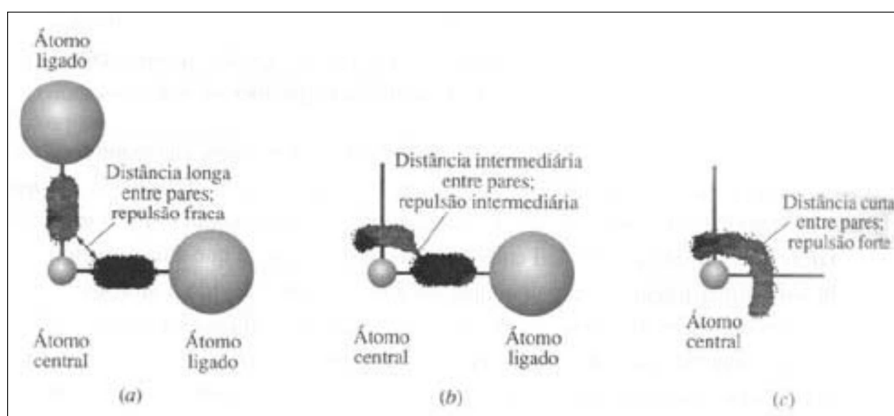
Geometria Molecular

- A forma geométrica de uma molécula é determinada pelo arranjo dos pares eletrônicos em torno dos átomos.
- O método pelo qual se estabelece a orientação mais estável dos pares eletrônicos em torno dos átomos a fim de se encontrar a geometria da molécula é denominado "repulsão entre os pares eletrônicos da camada de valência" (ou *VSEPR*, da sigla em inglês).
- Como o próprio nome indica, esse método considera as repulsões entre pares de elétrons ligantes e não ligantes, situados nas camadas de valência dos átomos.



© 2005 by Pearson Education

Esquema das forças relativas de repulsão entre pares eletrônicos com ângulos de 90°



a) Par ligante-par ligante; b) Par não ligante-par ligante e c) Par não ligante-par não ligante.

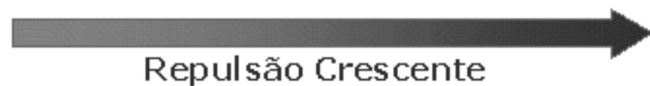
Bases do Método VSEPR

- Os pares eletrônicos da camada de valência de um átomo tendem a se orientar de maneira que sua energia total seja mínima.
- Os pares eletrônicos não ligantes são mais volumosos que os pares ligantes.
- Quanto maior o ângulo entre os pares de elétrons, menor a repulsão.

Par ligante < Par não ligante < Par não ligante
Par ligante < Par não ligante < Par não ligante

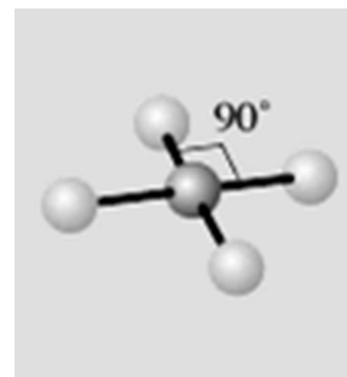
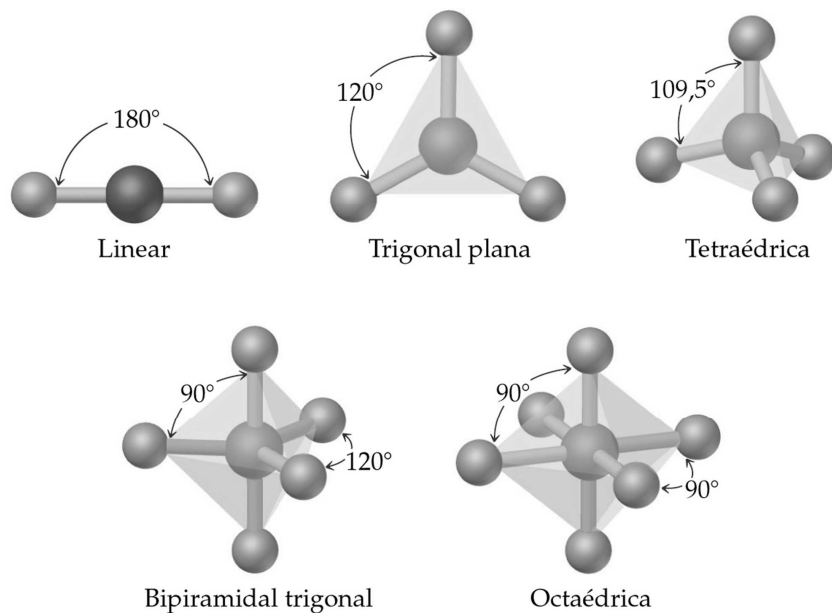
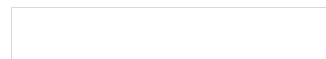


$180^\circ < 120^\circ < 90^\circ$

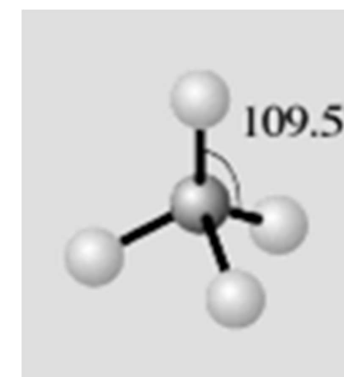


Número Estérico

- O número estérico (NE) é definido como o número total de pares eletrônicos (ligantes ou não ligantes) ao redor do átomo central.
- Para efeito do cálculo de número estérico, uma ligação múltipla corresponde a um par eletrônico apenas.
- O número estérico é usado para determinar como os pares eletrônicos estão orientados no espaço e, assim, tornar máximas as distâncias entre pares e mínimas as repulsões.
- A figura a seguir mostra as orientações de mais baixa energia para números estéricos de dois a seis.



Quadrado planar:
quanto menor o ângulo,
maior a repulsão e
mais alta a energia.



Tetraédrico:
quanto maior o ângulo,
menor a repulsão e
mais baixa a energia.



Outras orientações além das mostradas acima são possíveis, porém são menos estáveis. Para um número estérico igual a quatro, por exemplo, duas orientações são possíveis: quadrática plana e a tetraédrica. No primeiro caso, o ângulo entre os pares é de 90° , e a repulsão é muito maior que no segundo caso onde o ângulo é de $109,5^\circ$, resultando num arranjo de maior energia.

Importância dos Pares de Elétrons Não-Ligantes

Para determinar a geometria de uma molécula temos que:

- Esquematizar a estrutura de Lewis da molécula
- Determinar o número estérico
- Determinar o número de pares não ligantes

Se todos os pares de elétrons em torno do átomo central forem ligantes (PL), então a geometria da molécula será linear, trigonal plana, tetraédrica, bipirâmide trigonal ou octaédrica, dependendo do número estérico.

Se um ou mais pares de elétrons em torno do átomo central for não ligante (PNL), então a molécula terá uma geometria distorcida, conforme mostrado nos exemplos a seguir.

Exercícios

Determine a geometria das seguintes espécies:



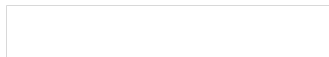


TABELA 9.2 Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

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

TABELA 9.2 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	

TABELA 9.3 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		5	0		PCl ₅
		4	1		SF ₄
		3	2		ClF ₃
		2	3		XeF ₂

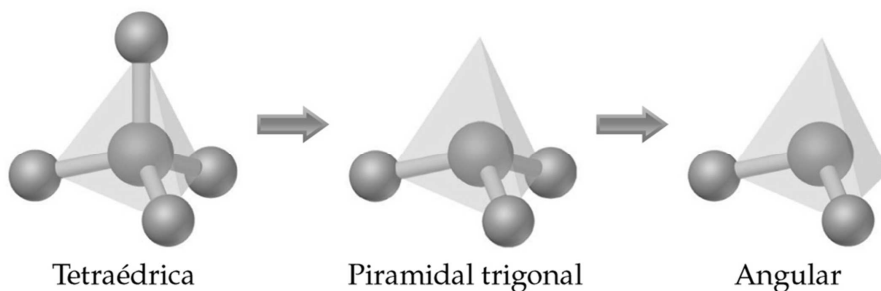
©

TABELA 9.3 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		6	0		SF ₆
		5	1		BrF ₅
		4	2		XeF ₄

© 2005 by Pearson Education

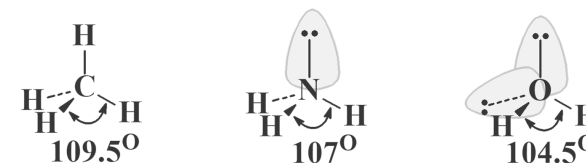
- Ao considerarmos a geometria ao redor do átomo central, consideramos todos os elétrons (pares não ligantes e pares ligantes).
- Quando damos nome à geometria molecular, focalizamos somente na posição dos átomos.



© 2005 by Pearson Education

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

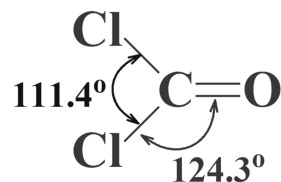
- No nosso modelo experimental, o ângulo de ligação H-X-H diminui ao passarmos do C para o N e para o O:



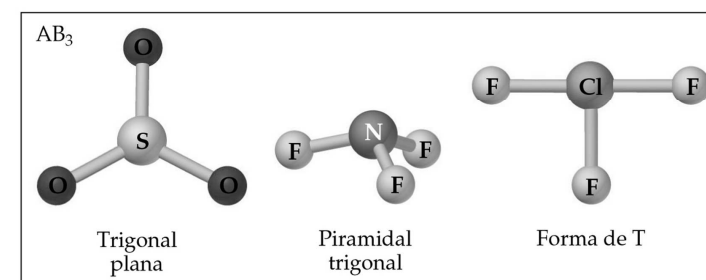
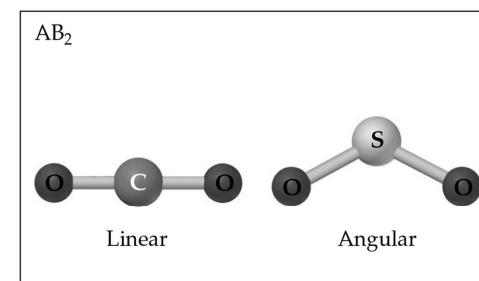
- Como os elétrons em uma ligação são atraídos por dois núcleos, eles não se repelem tanto quanto os pares solitários.
- Assim, os ângulos de ligação diminuem quando o número de pares de elétrons não-ligantes aumenta.

© 2005 by Pearson Education

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



© 2005 by Pearson Education

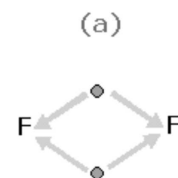


© 2005 by Pearson Education

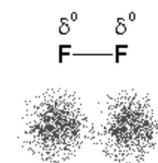
Distribuição de Cargas nas Moléculas

Polaridade das Ligações

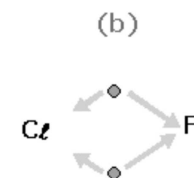
- Embora a ligação covalente seja caracterizada pelo compartilhamento de elétrons, nem sempre o par eletrônico é atraído com a mesma intensidade pelos dois núcleos.
- A tendência relativa mostrada por um átomo ligado em atrair o par de elétrons é chamada de eletronegatividade.



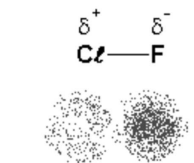
Os elétrons são atraídos igualmente pelos dois átomos de flúor.



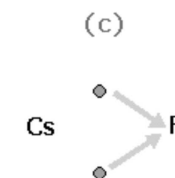
A nuvem de densidade eletrônica é a mesma para ambos os átomos.



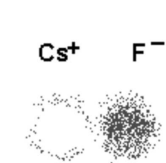
Os elétrons são atraídos com mais intensidade pelo átomo de flúor.



A nuvem de densidade eletrônica é maior sobre o átomo de flúor.



O átomo de célio praticamente não atrai o par de elétrons quando comparado ao átomo de flúor.



A nuvem de densidade eletrônica está inteiramente concentrada sobre o átomo de flúor.

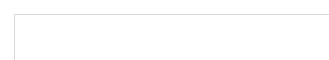
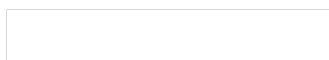


Tabela de Eletronegatividades

H 2.2							He
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne
Na 0.93	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	Ar
K 0.82	Ca 1.3	Ga 1.6	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0	Kr
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe
Cs 0.79	Ba 0.89	Tl 2.0	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At	Rn
1	2	13	14	15	16	17	18
s		p					

Electronegativity

- 4.0–
- 3.0–3.9
- 2.0–2.9
- 1.0–1.9
- 0–0.99

Observação

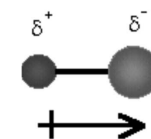
Geralmente se considera que a divisão entre o caráter predominantemente iônico e o caráter predominantemente covalente ocorre para uma diferença de eletronegatividade de aproximadamente 1,7. Entretanto a eletronegatividade pode variar dependendo do ambiente em que o átomo se encontra; por isso essa regra deve ser usada com cautela.

O Método VSEPR e a Polaridade das Moléculas

Por causa da polaridade de ligações individuais, uma molécula pode ter centros separados de cargas parciais positivas e negativas. Quando isso acontece dizemos que a molécula é polar, ou que constitui um dipolo.

Um dipolo é caracterizado pelo seu momento dipolar, μ , definido como o produto das cargas parciais (q) pela distância (d) entre elas.

O momento dipolar é representado por uma seta cortada em uma das extremidades e apontando para o centro de carga negativa; sua unidade é o Debye (D).



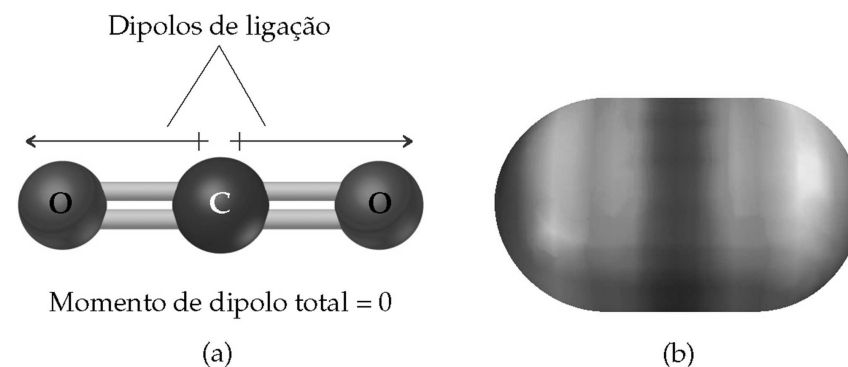
Como consequência do momento dipolar, moléculas polares ($\mu \neq 0$) tendem a se orientar em um campo elétrico com suas extremidades positivas dirigidas para as placas negativas e vice-versa. Essas orientações não são exatas, mas um pouco aleatórias, por causa da energia cinética das moléculas. Moléculas não-polares têm momento dipolo igual a zero ($\mu = 0$) e, por isso não se orientam em um campo elétrico.

Uma molécula que possua apenas ligações não-polares será sempre não-polar. Entretanto, sendo o momento dipolar uma grandeza vetorial, uma molécula que apresente ligações covalentes polares, pode ser polar ou não, dependendo de sua geometria. Para algumas geometrias os momentos dipolares se cancelam e a resultante é zero.

No CO_2 cada ligação C-O é polar porque o átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o de carbono e, além disso, ele possui pares de elétrons não ligantes (pares de elétrons não ligantes contribuem bastante para o momento dipolar).

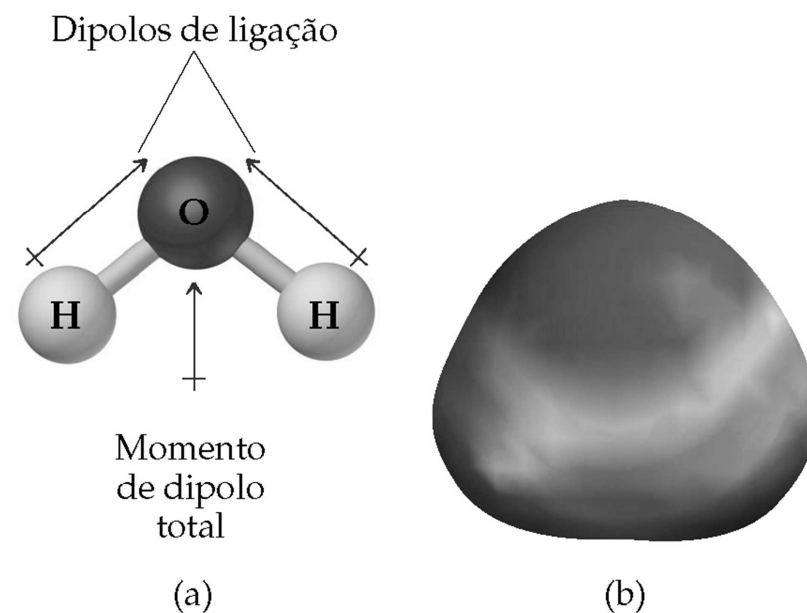


Entretanto o CO_2 é não-polar, o que está de acordo com sua geometria linear: a polaridade das ligações é mesma em sentidos opostos e, portanto, se cancelam.



© 2005 by Pearson Education

Já a molécula de água, H_2O , possui um grande momento dipolar ($\mu=1,87$). Esse fato sugere que os momentos dipolares das ligações individuais H-O não se cancelam, o que está de acordo com o fato da molécula de água possuir uma geometria angular.



© 2005 by Pearson Education

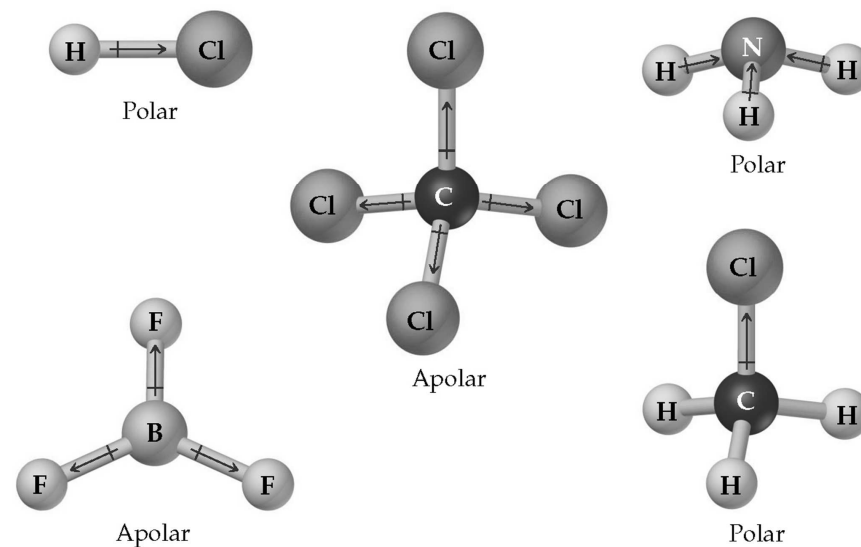
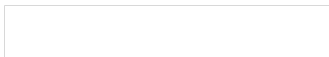
© 2005 by Pearson Education

Moléculas não-polares: são todas aquelas que têm geometria normal e o átomo central se encontra ligado apenas a um tipo de átomo ou grupo de átomos.

Exemplos: CO_2 , BF_3 , CH_4 , PCl_5 , SF_6 , etc.

Moléculas polares: são aquelas que têm geometria normal e o átomo central se encontra ligado a átomos diferentes ou então aquelas que têm geometria distorcida (exceto a quadrática plana, que pode ser não polar).

Exemplos: HCN , COCl_2 , CH_3Cl , IF_5 , etc.



© 2005 by Pearson Education