

Geometria molecular

Hana Gabriela



1 Introdução - Como uma molécula pode ter geometria?

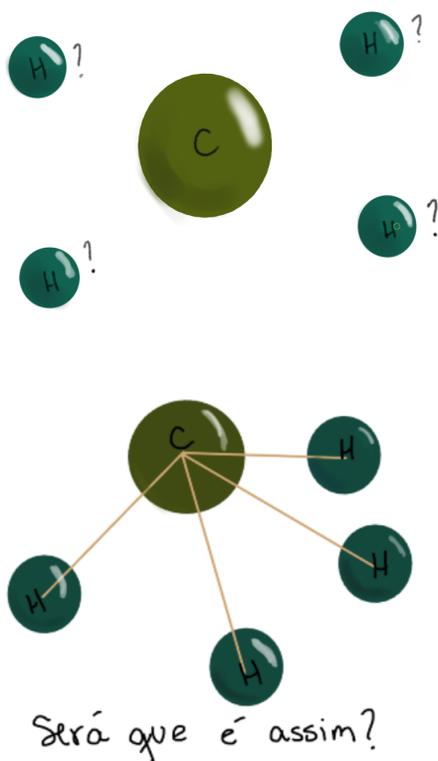
Saindo de: Ligações covalentes e regra do octeto.

Chegando a: Definição e previsão de geometrias moleculares.

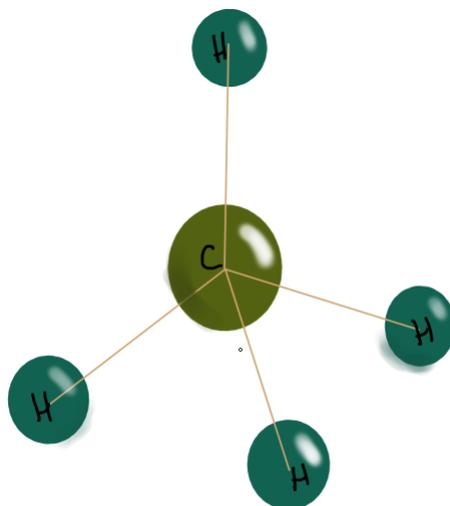
Indo para: polaridade de ligações e propriedades físicas dos compostos químicos.

As teorias de Lewis acerca da ligação covalente, com o conceito de octeto, são boas para prever ligações químicas, apesar de suas muitas exceções. Além disso, há um fator que não é previsto: o arranjo dos átomos numa molécula.

Suponha que temos uma molécula de metano: CH_4 . O carbono pode estar no centro, mas o que acontece com os outros quatro átomos de hidrogênio?



Um arranjo de menor energia é aquele em que os quatro átomos de hidrogênio estão num tetraedro com o carbono no centro:



Apesar de imaginarmos as moléculas de forma estática, as mesmas estão sempre em movimento. Elas podem estar girando em torno de seu eixo (rotacional), percorrendo distâncias (translacional), ou ainda, vibrando (movimento vibracional). E o que a geometria molecular tem a ver com isso? Bom, se há um movimento incessante, em momentos distintos, uma molécula pode ter seus átomos em posições completamente diferentes, e então seria impossível falar de “geometria molecular”.

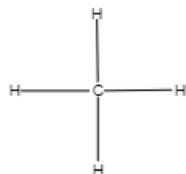
O que a geometria molecular prevê são arranjos espaciais mais prováveis, levando em conta a estabilidade, o arranjo de menor energia. Poder estabelecer a geometria de uma molécula por métodos teóricos é muito importante para o entendimento de outras propriedades, como solubilidade e pontos de fusão e ebulição.

2 Que modelo prevê a forma das moléculas?

O modelo que mostra a geometria de maneira fácil e satisfatória, na maioria dos casos, é a teoria de repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, ou VSEPR do inglês: valence shell electron-pair repulsion. A ideia deste modelo é :

As nuvens eletrônicas do átomo do centro (pares isolados ou pares ligantes) se repelem. Assim, a estrutura mais estável é aquela em que as nuvens eletrônicas estão mais distantes o possível entre si e com a mesma distância do átomo central.

Com base nisso, já podemos explicar porquê o metano tem arranjo tetraédrico.



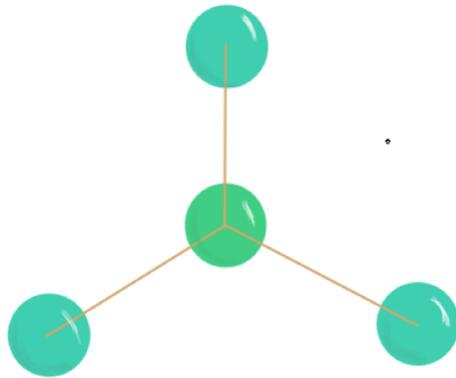
Observe que, o carbono tem 4 ligações simples, então, tem 4 nuvens eletrônicas. Para a distância máxima entre essas nuvens e mesma distância do átomo central, os átomos de hidrogênio devem estar em vértices de um poliedro regular com quatro vértices: um tetraedro.

3 Os principais arranjos espaciais

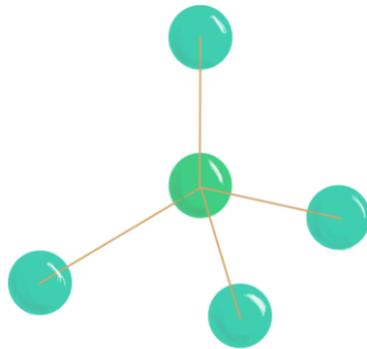
Para prosseguir no modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência, o conhecimento das principais geometrias é necessário:



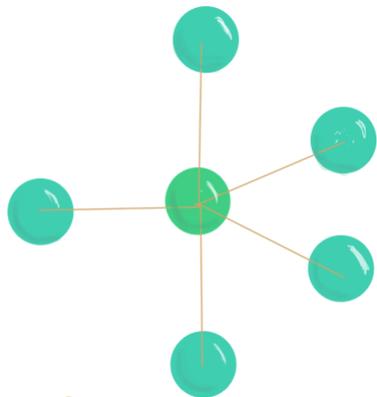
Linear - 2 nuvens eletrônicas



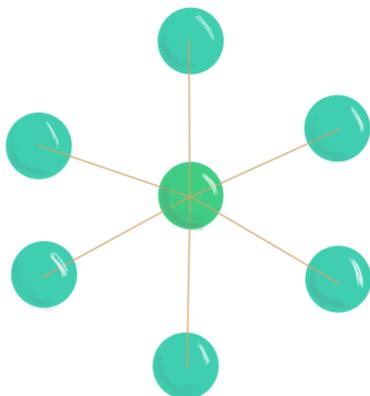
Trigonal planar - 3 nuvens eletrônicas



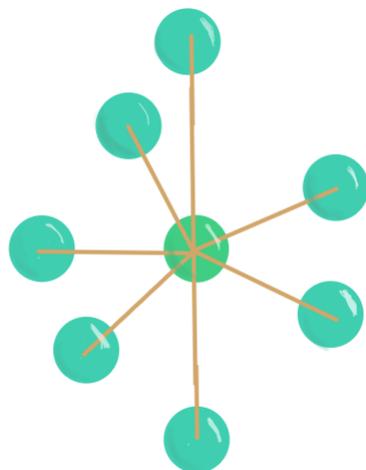
Trigonal planar - 4 nuvens eletrônicas



Bipirâmide trigonal- 5 nuvens eletrônicas



Octaédrico - 6 nuvens eletrônicas



Bipirâmide pentagonal - 7 nuvens eletrônicas

4 Regras que corrigem VSPER

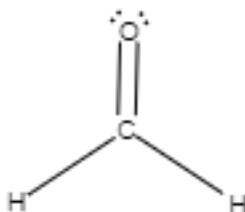
O que vimos anteriormente foi a ideia central de VSPER, agora, veremos mais três ideias complementares.

4.1 Ligações duplas e triplas são como ligações simples

No caso de ligações múltiplas, há uma densa nuvem eletrônica na região internuclear, sendo considerada apenas uma nuvem, e não duas ou três para ligações duplas e triplas. Alguns exemplos:

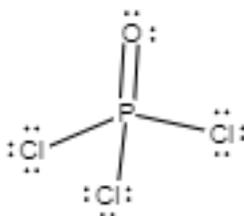
Formaldeído

Esse composto tem 3 nuvens eletrônicas: as duas ligações simples entre carbono e hidrogênio e a ligação dupla entre carbono e oxigênio, como podemos ver na estrutura de Lewis, de forma que o melhor arranjo é um trigonal planar.

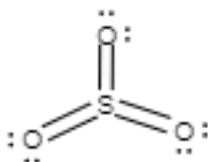


Oxicloreto de fósforo

Esse cloreto tem 4 nuvens eletrônicas: as três ligações simples entre fósforo e cloro, e a ligação dupla entre fósforo e oxigênio. Então, o melhor arranjo é o tetraédrico.

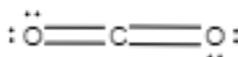


Trióxido de enxofre Há três ligações duplas, três nuvens eletrônicas, sendo o melhor arranjo trigonal planar.



Dióxido de carbono

Há duas nuvens eletrônicas, então, o melhor arranjo é linear.



Nitrogênio molecular

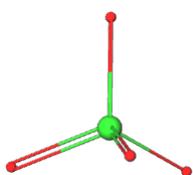
Um exemplo com ligação tripla e com apenas dois átomos! Há apenas uma nuvem eletrônica: a ligação tripla, então, sabemos que será linear. Mas além disso, algo interessante de notar é que não haveria outra geometria, já que entre dois pontos forma-se um segmento de reta.



Íon perclorato

Quando mais de uma estrutura de Lewis descreve a mesma molécula, temos a chamada ressonância. Como o modelo VSEPR considera ligações simples e múltiplas equivalentes, então, qualquer uma das estruturas de ressonância são válidas. Vejamos as estruturas de ressonância do íon perclorato: em qualquer uma delas,

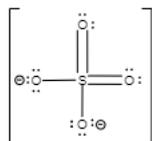
há três ligações duplas e uma simples no átomo central. Então, as estruturas são equivalentes, de forma que basta uma delas para determinar a geometria. Quatro nuvens eletrônicas em torno do átomo central, então, o arranjo é tetraédrico.



Íon perclorato em arranjo tetraédrico

Íon Sulfato

Algo semelhante ocorre com o íon sulfato: apesar das estruturas de ressonância, sempre há 4 nuvens eletrônicas, sendo duas ligações duplas e duas simples. De forma que o arranjo é tetraédrico.

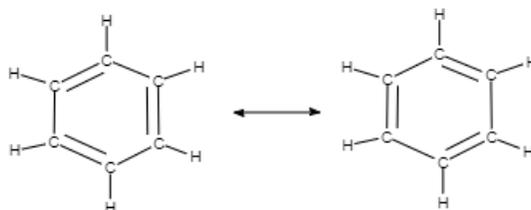


Íon sulfato em arranjo tetraédrico

Benzeno

Um dos mais famosos da química orgânica, é um hexágono sendo os átomos de carbonos seus vértices, e podemos explicar agora porquê ele é assim.

Note que, em ambas as estruturas de ressonância do benzeno, todos os carbonos têm três nuvens eletrônicas: uma ligação simples C-H, uma ligação simples C-C, e uma dupla C=C, de forma que, todas as ligações entre carbonos são equivalentes. Assim, cada carbono tem um arranjo trigonal planar, formando um hexágono.



4.2 Tratando pares isolados

Talvez você não tenha notado, mas até agora, não fizemos nenhum exemplo em que o átomo central tenha pares isolados de elétrons. Por duas razões: os pares isolados fazem parte da geometria dos pares eletrônicos, mas não da geometria da molécula, além disso, eles exercem uma repulsão diferente dos outros pares eletrônicos.

4.2.1 Razão 1: Geometria dos pares eletrônicos?

Primeiro, devemos definir o que são os pares isolados:

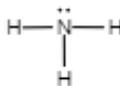
Par isolado é um par de elétrons de valência que não participa de ligações covalentes.

Na VSEPR são tratados como nuvens eletrônicas, então contam para o arranjo de *pares eletrônicos*, porém, **não** são levados em consideração na geometria molecular.

Vejamos na prática alguns exemplos para entender os novos conceitos.

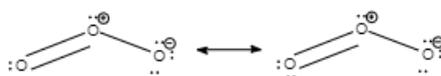
Amônia

Pela estrutura de Lewis, o nitrogênio da amônia tem 3 ligações simples N-H e um par isolado, assim, 4 nuvens eletrônicas, levando a um arranjo tetraédrico. Perceba que, nos poliedros com átomos como vértice, apenas os átomos são "vistos", os pares isolados são nuvens eletrônicas e não são um vértice do poliedro. Então, a amônia não tem geometria tetraédrica, mas sim de pirâmide trigonal.



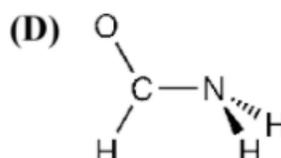
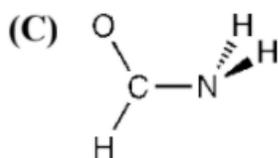
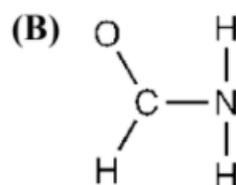
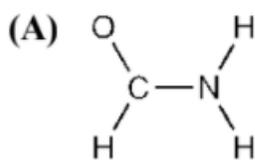


Ozônio A partir de uma das estruturas de Lewis do ozônio, o átomo central de oxigênio terá um par isolado, uma ligação dupla e uma simples, sendo 3 nuvens eletrônicas e, portanto, um arranjo trigonal planar de elétrons. Como o par de elétrons não conta para a geometria, o ozônio tem geometria angular.

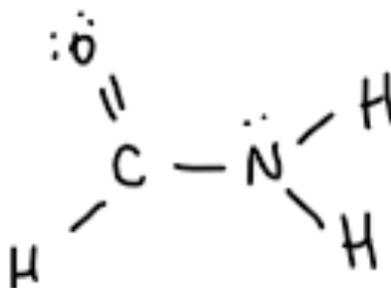


Uma questão que requer a definição de par isolado

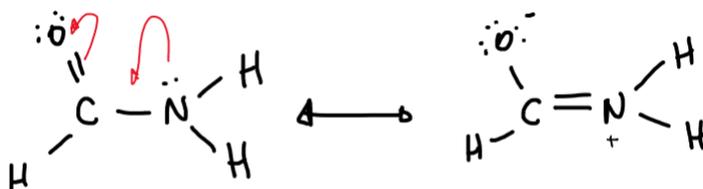
USNCO 2020 - Traduzida Qual o arranjo mais provável no espaço para a formamida $HC(O)NH_2$? *Dica: Podemos analisar os átomos de oxigênio e de nitrogênio como átomos centrais.*



Solução Ao desenhar a primeira estrutura de Lewis que nos vem a mente, temos:



E poderíamos pensar: o oxigênio tem três nuvens, então é trigonal planar, o nitrogênio tem 4 nuvens sendo uma par isolado, então, é pirâmide trigonal. Logo, poderia ser C ou D. Diríamos: em D, teríamos uma repulsão par ligante - par isolado, favorecendo C. Mas isso não está correto, porque, o nitrogênio tem, na verdade, 3 nuvens eletrônicas, já que seu par não é "isolado".



Como o par, aparentemente livre, está deslocalizado, participando de ligações, ele não é isolado e sim ligante. De forma, que a alternativa correta é A.

4.2.2 Razão 2: Pares isolados exercem repulsão diferente.

O ângulo de ligação da amônia, tendo como base o tetraedro regular, seria $109,5^\circ$, mas não é isso que os dados experimentais mostram: o ângulo de ligação da amônia é menor! Aproximadamente, 107° .

Como explicar isso?

Se tomarmos o íon amônio, mudando o par isolado por uma ligação simples N-H, o ângulo de ligação será $109,5^\circ$, conforme previsto teoricamente devido a sua geometria tetraédrica.

Logo, a redução no ângulo de ligação na amônia é devida ao par de elétrons isolados. O par isolado causa uma repulsão maior nos outros pares de elétrons ligantes, isso porque, o par isolado está relacionado com apenas um átomo, ou seja, apenas um núcleo, de forma que, esses elétrons ocupam um volume maior, "empurrando" os elétrons de pares ligantes.

Podemos estabelecer uma ordem de repulsão:

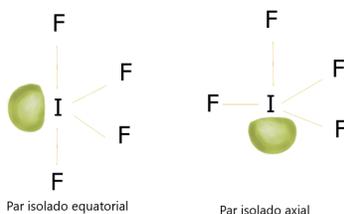
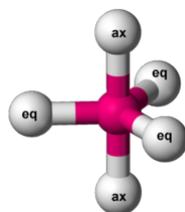
Par isolado com par isolado > par isolado - par ligante > par ligante - par ligante. Além de explicações para ângulos de ligações menores, agora podemos prever a localização dos pares eletrônicos em moléculas com posições **axiais** e **equatoriais**.

Qual seria a geometria molecular de IF_4^+ ?

Nesse caso, a partir da estrutura de Lewis, nos deparamos com duas possibilidades: Par isolado na equatorial ou na posição axial.

Posições equatoriais e axiais

Em uma bipirâmide trigonal, o eixo da molécula é denotado pela reta que passa pelo átomo central e pelo centro de dois átomos que estão ligados ao átomo central. De forma que, quando um átomo ou par eletrônico está nesse eixo, diz-se que está em posição axial (ou apical), quando o átomo ou par eletrônico está no plano perpendicular ao eixo, então diz-se que está na posição equatorial.



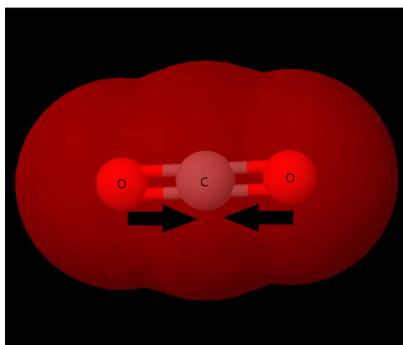
Note que, na posição axial, o par isolado tem repulsões com outros três pares ligantes que estão no plano equatorial. Enquanto, quando na posição equatorial, o par isolado tem repulsões significativas apenas de dois pares ligantes. Quanto menos repulsões, mais estável, de forma que, a **geometria de menor energia ocorre quando os pares isolados estão na posição equatorial**.

5 Geometria, polaridade e um momento de análise - Por quê a água dissolve bem compostos iônicos?

As moléculas, apesar de terem ligações polares, podem ser apolares. Como isso pode ser possível?

Dióxido de carbono - um caso clássico

Analisando a estrutura do dióxido de carbono, observa-se duas ligações duplas C=O, as quais são polares, mas a molécula em si é apolar. A explicação para isso é: enquanto um átomo de oxigênio "puxa" os elétrons do carbono, há outro átomo de oxigênio puxando os elétrons com a mesma intensidade e direção no sentido oposto.



A grandeza que quantifica a polaridade é o momento dipolar e pode ser definida matematicamente como o produto entre a distância internuclear (R) e a carga de cada átomo (q). Sendo uma grandeza vetorial, tem o eixo internuclear como direção e o sentido do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo.

$$\vec{\mu} = \vec{R} \times q$$

A soma vetorial dos momentos dipolares de cada ligação, ou seja, o momento dipolar resultante, é o momento dipolar da molécula. Assim, definimos a polaridade de moléculas.

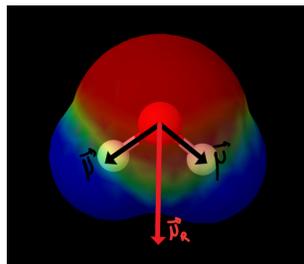
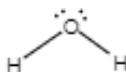
$$\vec{\mu} = 0$$

=> Molécula apolar

$$\vec{\mu} \neq 0$$

=> Molécula polar

Esses novos conceitos explicam a polaridade da água. A partir de sua estrutura de Lewis, tem-se 4 nuvens eletrônicas, sendo 2 ligações simples O-H e dois pares isolados, de forma que o arranjo de elétrons é tetraédrico, no entanto a geometria é angular.



Analisando o momento dipolar resultante, conclui-se que a molécula é polar. Sendo a água polar, a substância interage bem com compostos polares, como os íons de compostos iônicos.

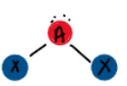
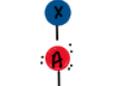
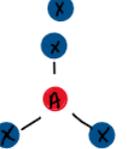
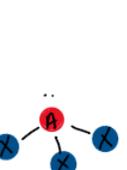
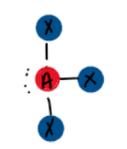
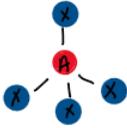
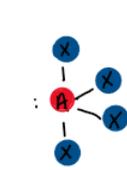
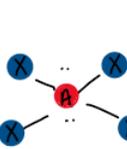
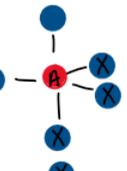
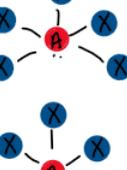
6 O fim

Nos tópicos deste capítulo, aprendemos a contar as nuvens eletrônicas, a como arranjá-las no espaço, algumas peculiaridades dos pares isolados e uma definição para polaridade de moléculas.

Geometria molecular é mais um assunto da química visto como decoreba, mas ao longo dessas páginas, mostramos uma maneira de realmente pensar na questão.

Um resumo:

Resumo de geometrias moleculares

Fórmula	Representação	Geometria
AX		Linear
AX_2		Linear
AX_2E		Angular
AX_2E_2		Angular
AX_2E_3		Linear
AX_3		Trigonal planar
AX_3E		Pirâmide Trigonal
AX_3E_2		Forma "T"
AX_4		Tetraédrica
AX_4E		Gangorra
AX_4E_2		Quadrado planar
AX_5		Bipirâmide trigonal
AX_5E		Pirâmide tetragonal
AX_6		Octaédrica