

# Geometria Molecular e Teoria VSEPR

## Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 A geometria da molécula depende da repulsão eletrônica dos elétrons na camada de valência

Conforme vimos anteriormente, determinar a geometria de moléculas pode ser uma tarefa muito trabalhosa se usarmos a Teoria do Orbital Molecular para tal propósito. Uma forma mais simples e razoavelmente eficiente de prever as geometrias moleculares é a *Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory*, mais conhecida pelo nome teoria VSEPR (é comum dizer teoria “vésper”). Esse modelo está centrado nas interações eletrostáticas entre os elétrons:

Os pares de elétron se repelem e tendem a se arranjam tal que fiquem o mais distante o possível uns dos outros para minimizar a repulsão.

A molécula de metano (Figura 1), por exemplo, possui quatro ligações C–H equivalentes ao redor do átomo central. Devido a essa configuração, as quatro ligações devem ficar o mais afastadas entre si dentro do possível, o que implica em uma geometria tetraédrica, em que os ângulos entre as ligações H–C–H são de  $109.5^\circ$ .

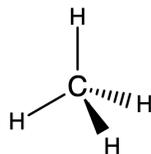


Figura 1: Geometria da molécula de metano. A linha grossa representa uma ligação covalente saindo do plano do desenho na direção do leitor e a linha pontilhada representa uma ligação covalente entrando saindo do plano do desenho na direção oposta.

A molécula de água (Figura 2), por sua vez, possui duas ligações O–H e dois pares de elétrons ao redor do átomo central, o oxigênio. Pares de elétrons em ligações covalentes estão interagindo com pelo menos dois núcleos, o que os dão menos volume para explorar no espaço, mas os pares de elétrons isolados não têm essa restrição e podem ocupar volumes maiores. Por conta da influência dos pares de elétrons isolados, que também se repelem com mais intensidade, o ângulo H–O–H é menor que o H–C–H, sendo igual a  $104.5^\circ$ .

A partir desses dois exemplos, podemos extrair algumas regras que englobam todo o raciocínio da teoria VSEPR:

1. Os pares de elétrons, isolados ou em ligação, tendem a ficar o mais afastados possível entre si.
2. Pares de elétrons isolados ocupam maior volume que pares de elétrons em ligação.

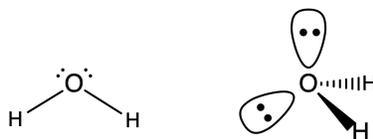


Figura 2: Geometria da molécula de água. Os pares de elétrons também devem ser considerados ao tentar se determinar a geometria de uma molécula.

3. A força de repulsão entre pares isolados é maior que a força de repulsão entre um par isolado e uma ligação que, por sua vez, é maior que a força de repulsão entre duas ligações.
4. Ligações múltiplas são tratadas como uma região de alta concentração de elétrons.

## 2 Aplicação da Teoria VSEPR para geometrias mais complexas

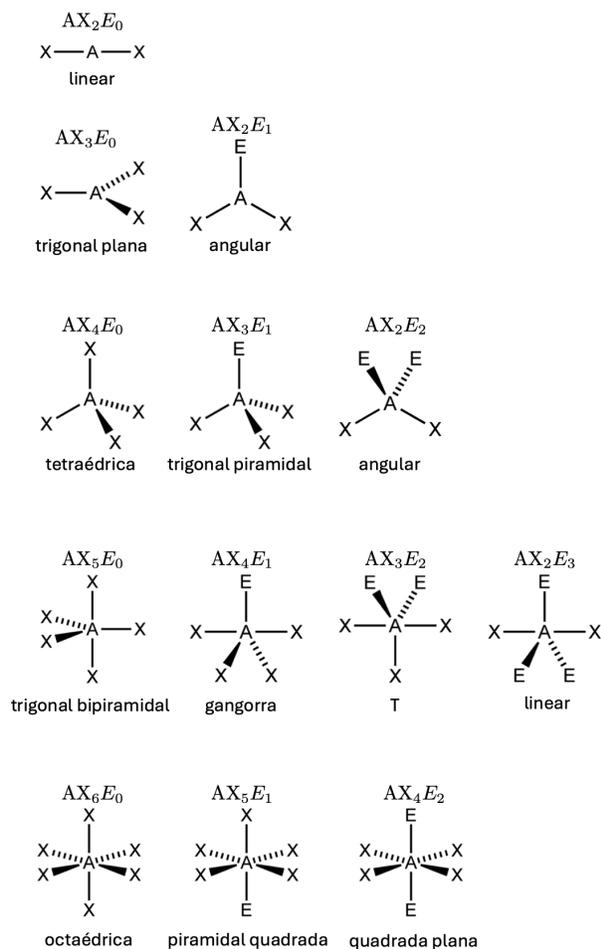


Figura 3: Geometrias moleculares identificadas pelo seu código AXE e pelos seus nomes.

A aplicação da teoria VSEPR é direta, mas temos que introduzir mais alguns conceitos. Chamamos de número de grupos ou átomos conectados ao átomo central de **número de coordenação** ( $m$ ) e a sua soma com o número de pares isolados é chamado de número estérico ( $S$ ). Assim, a molécula de água tem  $m = 2$  e  $S = 4$ . Uma forma de sistematizar a aplicação da teoria VSEPR é por meio do método AXE, onde A representa o átomo central, X representa um ligante (átomo ou grupo) ligado a A e E representa um par de elétrons isolado pertencente ao átomo central. A geometria é representada pela fórmula  $AX_mE_n$ , em que  $S = m + n$ . Considerando os casos do metano e da água, podemos dizer que eles são, respectivamente  $AX_4E_0$  e  $AX_2E_2$ . Podemos generalizar para outros números estéricos, conforme mostra a Figura 3. A aplicação das regras não é difícil. Considere o caso do hidreto de berílio,  $BeH_2$  (Figura 4a), cujo átomo central, Be, não contém pares de elétrons isolados  $n = 0$  e contém duas ligações feitas  $m = 2$ . A sua classificação de acordo com o método AXE é  $AX_2E_0$ , indicando que as ligações covalentes deverão ficar o mais distantes possível, configurando uma geometria **linear**. A molécula de dióxido de enxofre,  $SO_2$ , tem o átomo central formando duas ligações com átomos de oxigênio e um par de elétrons isolado (Figura 4b), sendo classificado como  $AX_2E_1$ , tendo geometria **angular**.

A geometria angular do  $\text{SO}_2$  difere da geometria angular da molécula de água no ângulo entre as ligações. Como o número estérico do átomo de oxigênio da molécula de água é  $S = 4$ , a geometria da eletrosfera tende a ser tetraédrica, como mostrou a Figura 2, à direita, significando que o ângulo deve ser de, no máximo  $109.5^\circ$ . A repulsão provocada pelos pares de elétrons livres causa o valor experimental ser menor do que o teórico, sendo  $104.5^\circ$  para a molécula de água. Isso, entretanto não se reflete no  $\text{SO}_2$ , cujo átomo central tem número estérico  $S = 3$ . A disposição eletrônica mais estável envolve as ligações químicas e o par de elétrons dispostos ao longo de um plano, em que o ângulo  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  se aproxima de  $120^\circ$  (o valor experimental é  $119^\circ$ ). Se compararmos o  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  com o  $\text{AlCl}_3$  (Figura 4c), uma molécula trigonal plana, vemos que os ângulos são aproximadamente iguais ( $\angle\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$  é  $120^\circ$ ), como se espera de moléculas com  $S = 3$ .

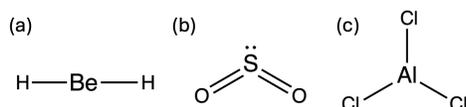


Figura 4: Geometrias das moléculas de  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{AlCl}_3$  segundo a teoria VSEPR.

Entre outros casos de  $S = 4$ , além da molécula de água (Figura 2), temos a molécula de  $\text{SNF}_3$ , que contém uma ligação tripla entre enxofre e nitrogênio (Figura 5a). Segundo a VSEPR, ligações múltiplas contam como um único aglomerado de volume eletrônico, portanto as três ligações contam somente como uma unidade de número estérico. A ausência de pares de elétrons isolados garante a geometria tetraédrica da molécula, que possui código  $\text{AX}_4\text{E}_0$ . A molécula de amônia (Figura 5b), por sua vez, tem uma geometria trigonal piramidal ( $\text{AX}_3\text{E}_1$ ) com o par de elétrons causando uma ligeira deformação nos ângulos  $\angle\text{H}-\text{N}-\text{H}$  para cerca de  $107^\circ$ , menor que os  $109.5^\circ$  da molécula de metano porém maior que os  $104.5^\circ$  da molécula de água.

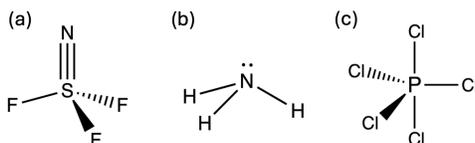


Figura 5: Geometrias das moléculas de  $\text{SNF}_3$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{PCl}_5$  segundo a teoria VSEPR.

Entre as moléculas de  $S = 5$ , temos quatro tipos de geometrias importantes simbolizadas pelas moléculas  $\text{PCl}_5$  (Figura 5c),  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{ClF}_3$  e  $\text{XeF}_2$  (Figura 6a-c). No primeiro caso, os grupos ligados ao fósforo, o átomo central, não deixam elétrons de valência, logo a geometria adotada é a trigonal bipiramidal ( $\text{AX}_5\text{E}_0$ ), com dois átomos de cloro perpendiculares ao plano formado pelos três demais. Formas mais curiosas são encontradas nos casos  $\text{AX}_4\text{E}_1$  e  $\text{AX}_3\text{E}_2$ , como as moléculas  $\text{SCl}_4$  e  $\text{ClF}_3$ : o formato de uma “gangorra” (bisfenoide) e o formato em “T,” respectivamente. Deve-se tomar muito cuidado para não classificar moléculas  $\text{AX}_4\text{E}_1$  como piramidais, pois na pirâmide o par de elétrons seria perpendicular a três ligações ao invés de duas, causando maior repulsão. No caso linear, note que os pares de elétrons fazem ângulos de  $120^\circ$  entre si e  $90^\circ$  com as ligações covalentes; qualquer outra situação geraria ângulos retos entre pares de elétrons que desestabilizariam a molécula.

No caso de  $S = 6$ , já foram identificadas moléculas com geometrias  $\text{AX}_6\text{E}_0$ ,  $\text{AX}_5\text{E}_1$  e  $\text{AX}_4\text{E}_2$  e deve-se seguir a mesma lógica na organização dos grupos ou átomos que estão ligados ao redor do átomo central. As moléculas de  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$  e  $\text{XeF}_4$  (Figura 7a-c) são bons casos representativos

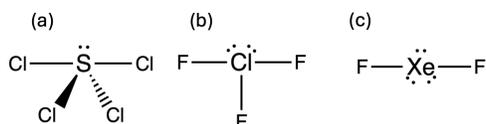


Figura 6: Geometrias das moléculas de  $\text{SCl}_4$ ,  $\text{ClF}_3$  e  $\text{XeF}_2$  segundo a teoria VSEPR.

dessas geometrias, identificadas como octaédrica, piramidal quadrada (ou quadrática) e quadrada (quadrática) plana. No caso da molécula  $\text{XeOF}_4$ , deve-se apenas prestar atenção na ligação  $\text{Xe}=\text{O}$ , que por ser dupla, terá uma repulsão mais forte com o par de elétrons do que qualquer ligação  $\text{Xe}-\text{F}$ , devendo ser diametralmente oposta ao par isolado.

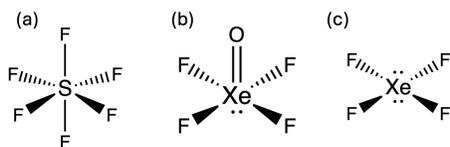


Figura 7: Geometrias das moléculas de  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeOF}_6$  e  $\text{XeF}_4$  segundo a teoria VSEPR.

### 3 Geometria molecular e polaridade

Em aulas passadas vimos que ligações podem ser iônicas ou covalentes. Na aula de Teoria do Orbital Molecular, vimos que esses dois modelos são casos-limite de como a ligação entre dois átomos podem acontecer. Um átomo mais eletronegativo normalmente tem seus orbitais de valência com energias mais baixas, favorecendo uma maior contribuição sua na constituição do orbital molecular ligante. Lembrando que a densidade eletrônica é proporcional à densidade de probabilidade,  $|\psi|^2$ , então podemos inferir que a densidade eletrônica de uma ligação será maior sobre o átomo mais eletronegativo. Essa diferença de concentração de elétrons ao longo de uma ligação química gera uma carga parcial que pode ser vista na Figura 8.

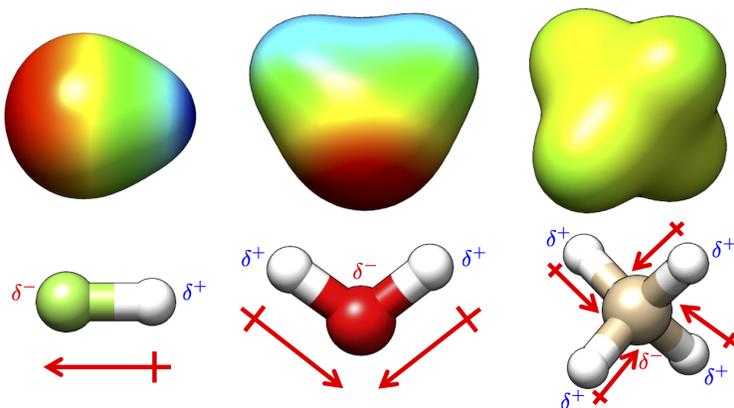


Figura 8: Acima: densidades eletrônicas coloridas de acordo com o potencial eletrostático das moléculas de  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$ . Quanto mais vermelho, mais negativa é a região da molécula; quanto mais azul, mais positiva é a região. Abaixo, cargas parciais gerando dipolos de ligação.

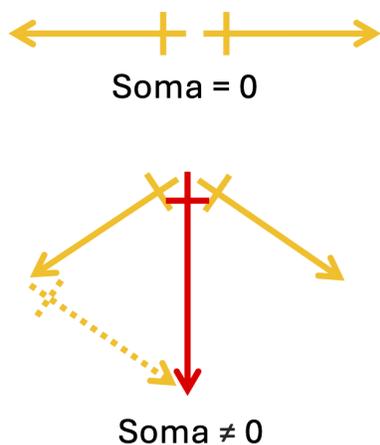


Figura 9: Soma de vetores.

Na Figura 8, a separação de cargas nas moléculas gera o que chamamos de dipolo, uma quantidade vetorial que tem direção e sentido, representada pela seta vermelha. Vetores, ao contrário de quantidades escalares como massa, temperatura e energia, não são somadas da mesma forma: podemos visualizar a soma de vetores como a transposição de um vetor conectando a “cauda” de um com a seta do outro, sem alterar a sua inclinação. O vetor-soma será aquele que conecta a cauda do primeiro com a seta do segundo (Figura 9). No caso das moléculas de HF, H<sub>2</sub>O, ao somarmos essas quantidades vetoriais, encontramos um **dipolo molecular** diferente de zero, enquanto o mesmo não ocorre na molécula de CH<sub>4</sub>. Se o dipolo molecular é igual a zero, a molécula é **apolar**; se o dipolo de ligação for diferente de zero, a molécula é **polar**. Devido ao dipolo molecular resultante, as moléculas de HF e H<sub>2</sub>O são polares e a molécula de CH<sub>4</sub> é apolar. Essa análise pode ser generalizada para qualquer molécula.

## 4 Exercícios de Fixação

1. Determine a geometria das moléculas a seguir e diga se elas são polares. Justifique por meio das estruturas de Lewis:

- (i) CO<sub>2</sub>
- (ii) OF<sub>2</sub>
- (iii) N<sub>2</sub>O
- (iv) I<sub>3</sub><sup>-</sup>
- (v) CHCl<sub>3</sub>
- (vi) SO<sub>3</sub>
- (vii) XeO<sub>4</sub>
- (viii) HCN
- (ix) O<sub>3</sub>