

Química Orgânica Aplicada a Engenharia Geológica

Aula 1

Estrutura Eletrônica e ligação química

1. Introdução: O átomo

- Os átomos são formados por nêutrons, prótons e elétrons:
 - Prótons – partículas carregadas positivamente;
 - Nêutrons – não possuem carga;
 - Elétrons – partículas carregadas negativamente e encontram-se circulando o núcleo;
 - Balanço: n° prótons = n° de elétrons \rightarrow portanto, o átomo é eletricamente neutro.
 - Prótons + nêutrons – constituem o núcleo atômico e virtualmente são responsáveis pela massa atômica (99,9%).
 - Massa do próton: $1,673 \times 10^{-27}$ kg
 - Massa do nêutron: $1,675 \times 10^{-27}$ kg
 - Massa do elétron: $9,109 \times 10^{-31}$ kg ($\approx 1/1836$ da m_{p^+})

1. Introdução: O Carbono

- Eletrosfera: volume ocupado pelos elétrons – é extremamente maior do que o ocupado pelo núcleo;
- Uma vez que os elétrons são responsáveis por praticamente todo o volume dos átomos, eles têm um papel predominante sobre as propriedades químicas e físicas dos elementos e compostos químicos;

- A estimativa de distribuição do carbono na terra é de:

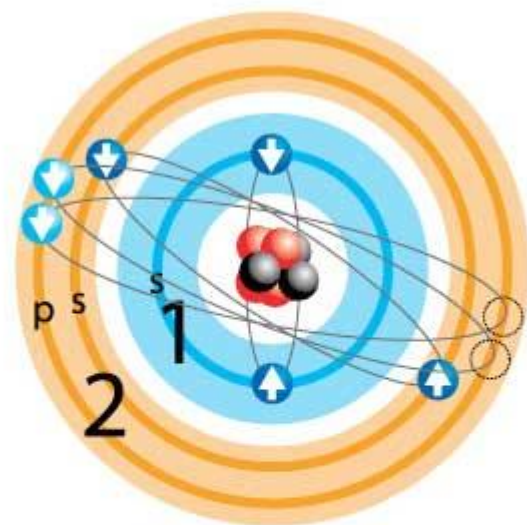
Biosfera, oceanos e atmosfera: $3,7 \times 10^{18}$ mols

Crosta:

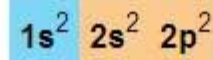
Carbono orgânico: $1,1 \times 10^{21}$ mols

Carbonatos: $5,2 \times 10^{21}$ mols

Manto: $1,0 \times 10^{24}$ mols

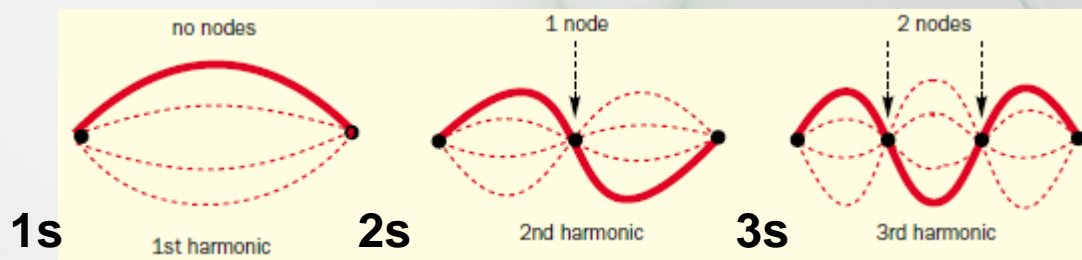
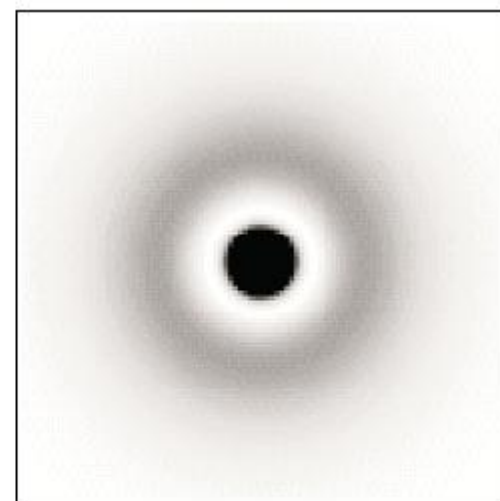
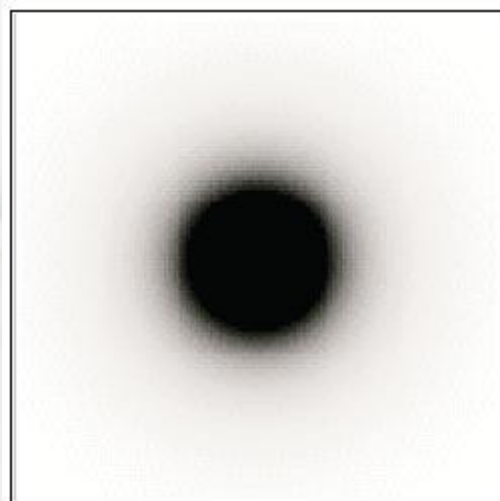
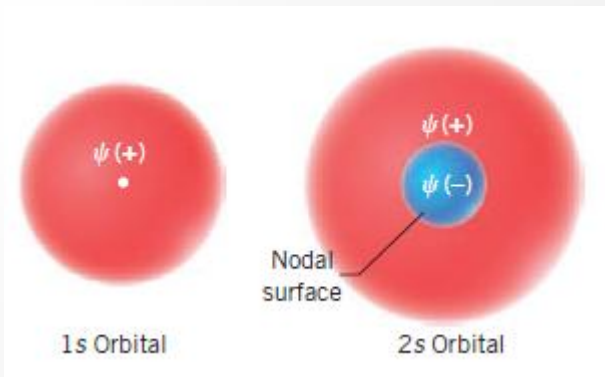


6 - Carbon (C)



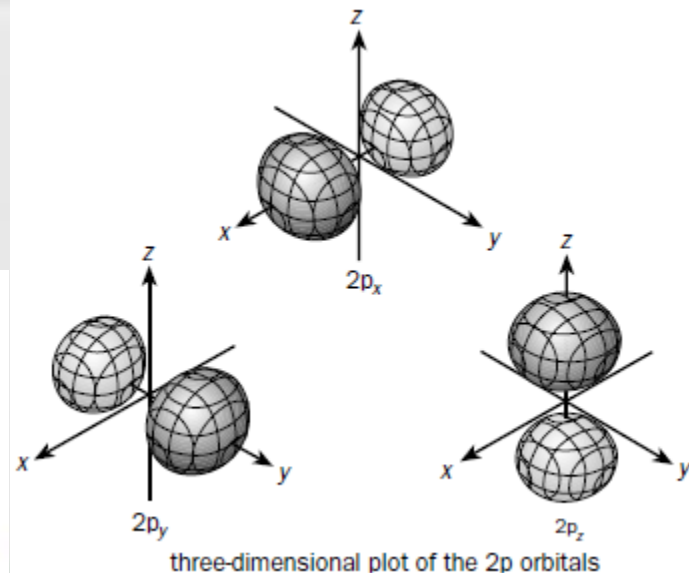
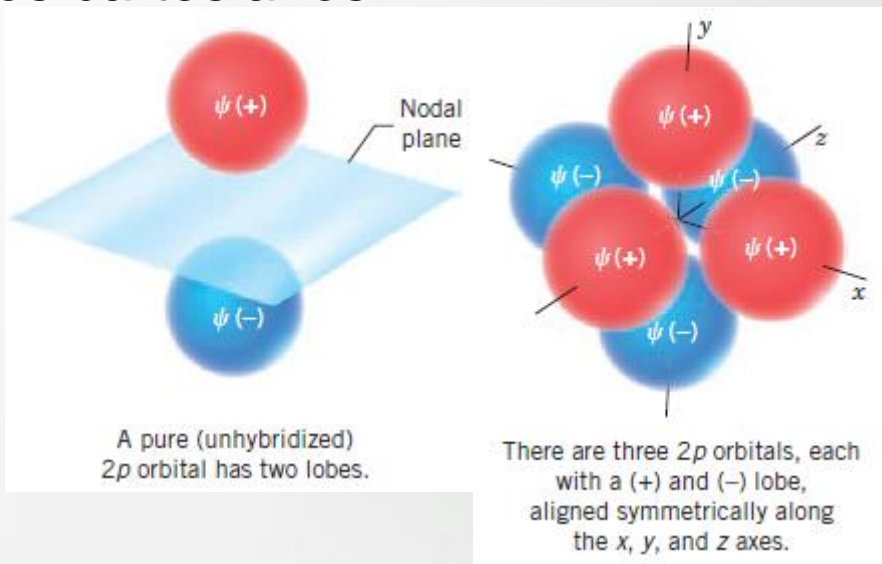
2. Orbitais atômicos

- Definição: o orbital é a região do espaço onde é mais provável encontrar um elétron;
- Os orbitais atômicos são designados pelas letras: **s**, **p** **d** e **f**;
- Orbital **s**:
 - Forma: esférica;

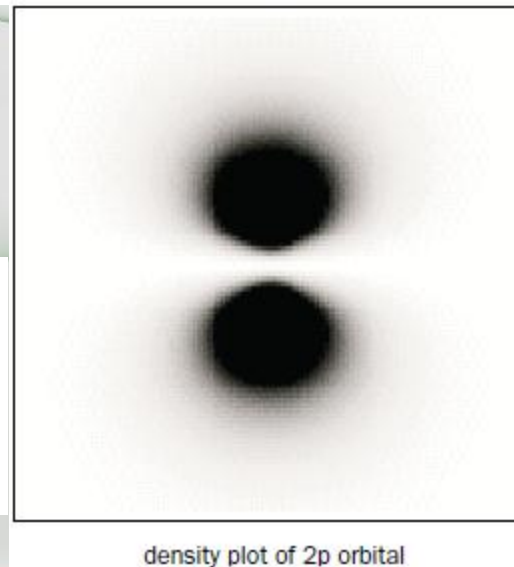
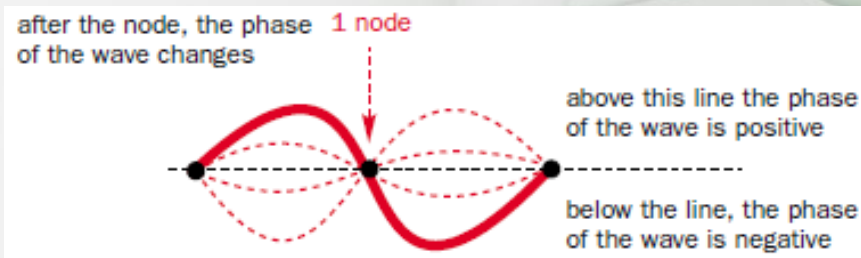


2. Orbitais atômicos

- Orbital **p**:
 - Forma: alteres distribuídos sobre os três eixos cartesianos:

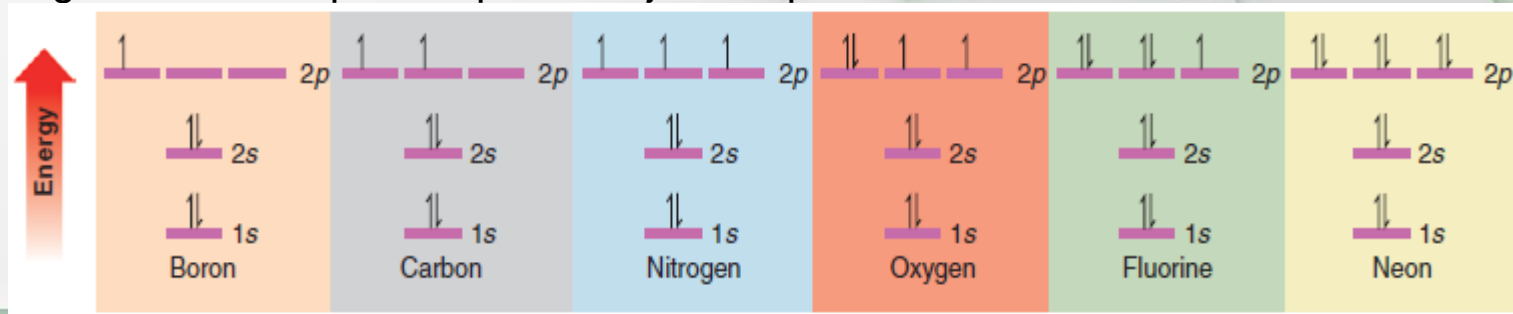


- $\Psi_{(+)}$: Fase (+)
- $\Psi_{(-)}$: Fase (-)



2. Orbitais atômicos: Configuração eletrônica

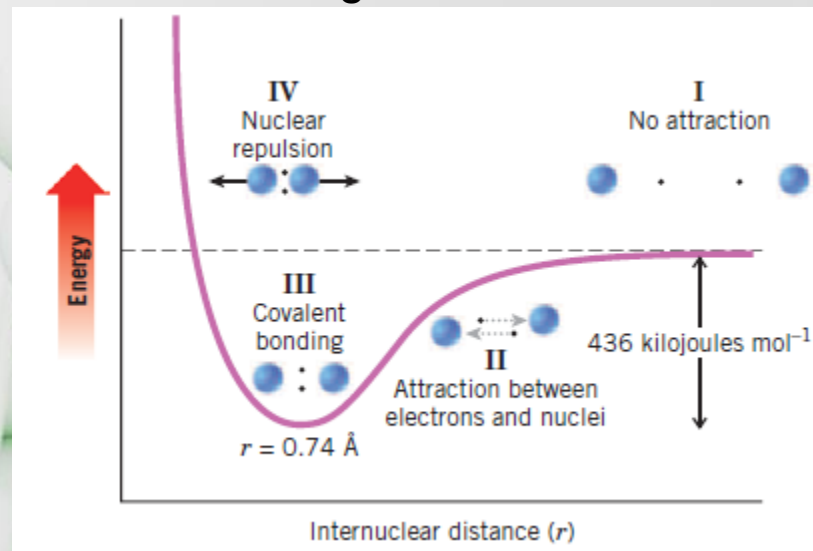
- **Configuração eletrônica: orbitais s e p:**
 - Elétrons 1s tem menor energia porque estão mais próximos do núcleo;
 - Elétrons 2s são os próximos de menor energia;
 - Elétrons dos orbitais 2p tem igual energia* entre si e possuem maior energia do que os 2s;
- **Preenchimento dos orbitais atômicos (OA):**
 - Os orbitais são preenchidos de forma que os orbitais de menor energia são preenchidos primeiro (Princípio de Aufbau);
 - Princípio da exclusão de Pauli: um máximo de dois elétrons pode ser colocado em cada orbital, mas somente quando os spins dos elétrons estão emparelhados ($+1/2$; $-1/2$);
 - Regra de Hund: para os orbitais de igual energia (degenerados), o preenchimento é feito elétron por elétron para cada orbital, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, até cada orbital degenerado conter um elétron. Então inicia-se o preenchimento do segundo elétron a cada orbital degenerado até que os spins estejam emparelhados.



* Orbitais de igual energia, como os 2p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) são chamados orbitais degenerados.

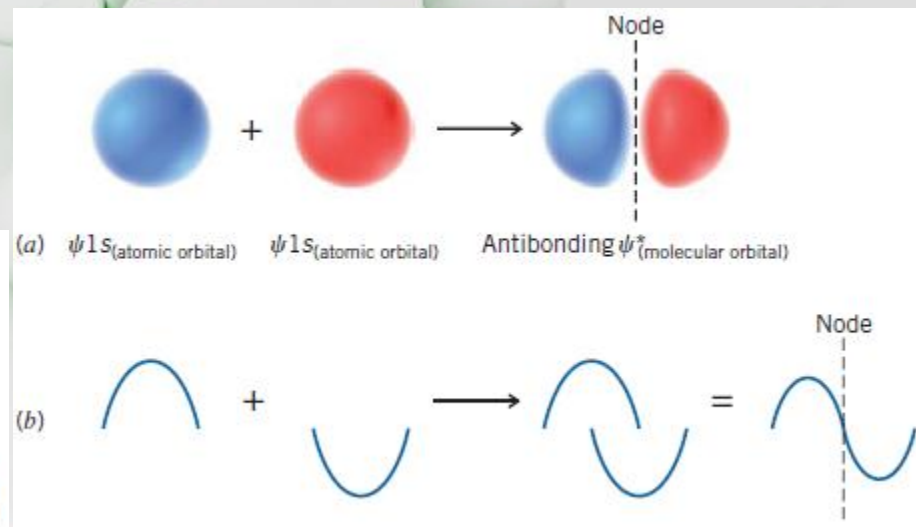
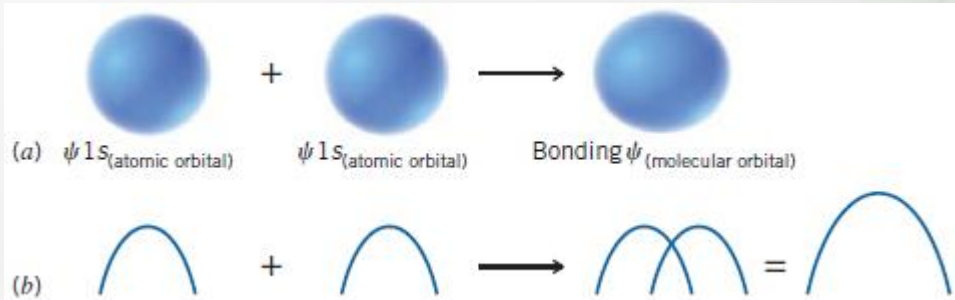
2.1. Formação de uma ligação: molécula de H₂

- Orbitais atômicos proveem um meio para entender como os átomos formam as ligações covalentes.
 - Consideremos um caso muito simples – a formação de uma ligação entre dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio:
 - **I**: Os dois átomos de hidrogênio estão tão separados que a energia total é simplesmente aquela dos dois átomos isolados;
 - **II**: A formação da ligação covalente reduz a energia geral do sistema. Cada núcleo aumentando a atração pelo elétron do outro;
 - **III**: Ligação covalente. Tal distância internuclear é um balanço ideal que permite que os elétrons possam ser compartilhados entre ambos os átomos;
 - **IV**: Se os núcleos são movidos para uma distância inferior a 0,74Å, a repulsão predomina.



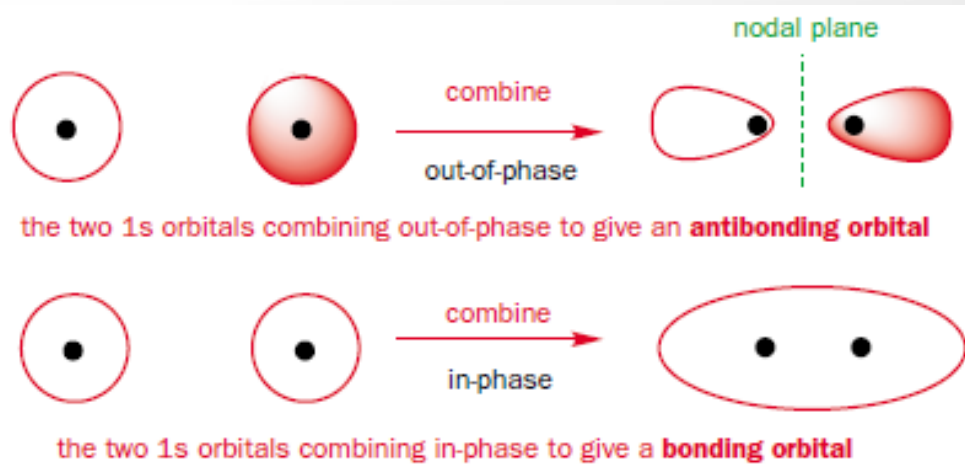
3. Orbitais Moleculares

- Definição: um orbital molecular (OM) representa uma região do espaço onde um ou mais elétrons de uma molécula são mais prováveis de serem encontrados.
- Formação de OM: ocorre pela combinação de orbitais atômicos. O número de orbitais moleculares que resulta da combinação é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinam.
 - Orbital molecular ligante ($\Psi_{(+)}$): resulta da sobreposição de orbitais de mesma fase;
 - Orbital molecular antiligante ($\Psi_{(-)}$): resulta da sobreposição de orbitais de fase oposta.
- Exemplo: formação da molécula de H_2 :**

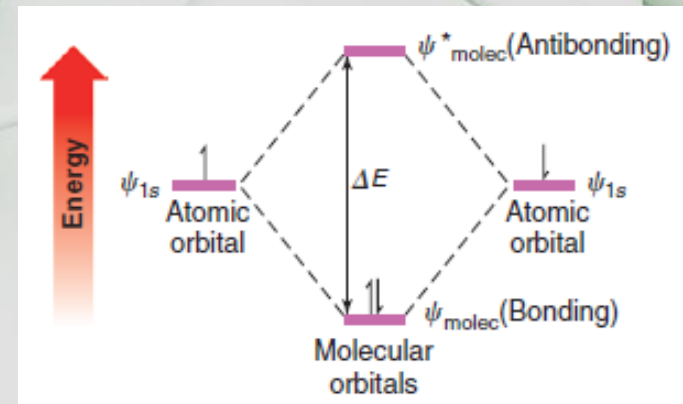
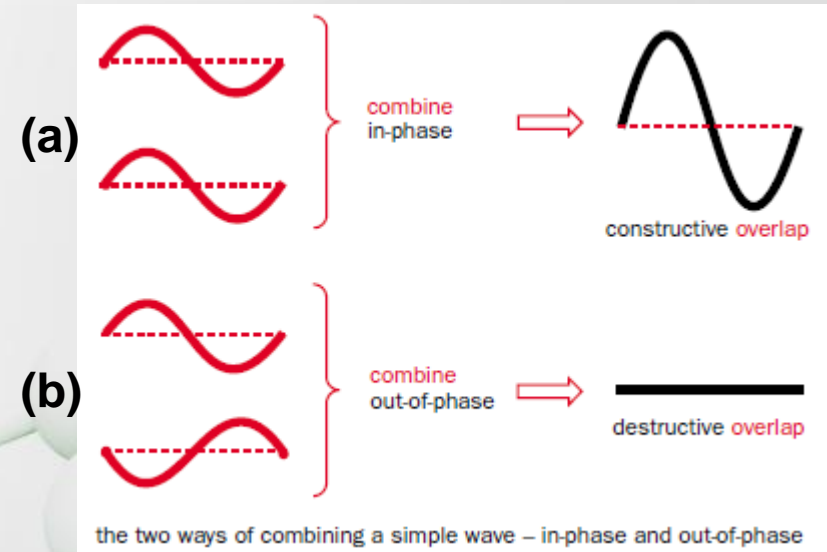


3. Orbitais Moleculares: molécula de H₂

- Sobreposição de orbitais atômicos:
 - Interferência construtiva (a);
 - Interferência destrutiva (b).

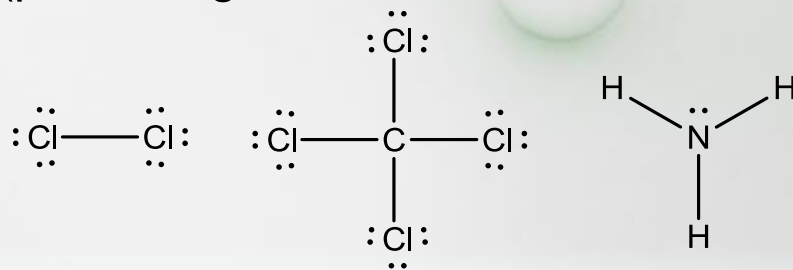


- Diagrama de energia para a molécula de Hidrogênio. Combinação de dois orbitais atômicos, Ψ_{1s} , resultando em dois orbitais moleculares, $\Psi_{\text{molec lig}}$ e um $\Psi_{\text{molec antilig}}$. A energia de um $\Psi_{\text{molec lig}}$ é menor do o que a dos orbitais atômicos separados, e este orbital contém dois elétrons



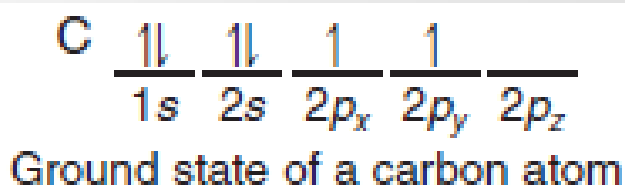
4. A Ligação Covalente

- Uma ligação é denominada covalente quando os átomos envolvidos compartilham um ou mais pares de elétrons. Normalmente, a diferença de eletronegatividade entre os átomos que formam uma ligação covalente é pequena ou nula;
- Exemplos de moléculas formadas por ligações covalentes: Cl_2 , CH_4 , NH_3 , CCl_4 , H_2O ;
 - $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}$: $1s^2; 2s^2; 2p^5$: $7e^-$ na camada de valência. O átomo de cloro precisa de $1e^-$ apenas para adquirir a configuração do gás nobre mais próximo (Argônio, Ar : $1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^6$);
 - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}$: $1s^2; 2s^2; 2p^3$: $5e^-$ na camada de valência; H : $1s^1$: $1e^-$ na camada de valência.
 - $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}$: $1s^2; 2s^2; 2p^2$: $4e^-$ na camada de valência; H : $1s^1$: $1e^-$ na camada de valência. (próximo gás nobre Neônio, Ne : $1s^2; 2s^2; 2p^6$);

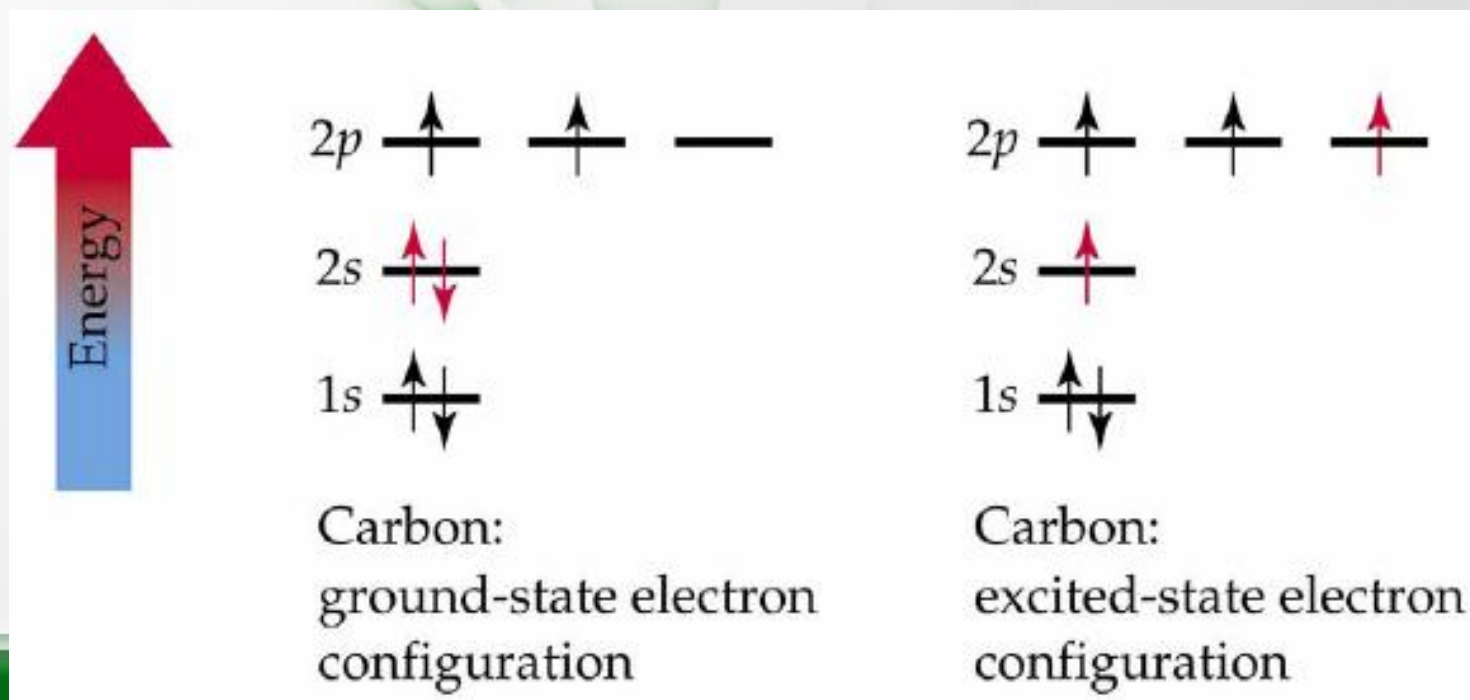


4. O Átomo de Carbono: hibridização

- O carbono, um dos elementos mais abundantes na natureza, pertence ao Grupo 14 e possui **número atômico 6** e **massa atômica 12,011**.
- Abaixo temos a distribuição eletrônica do átomo de Carbono no estado fundamental: **C: $1s^2; 2s^2; 2p^2$**

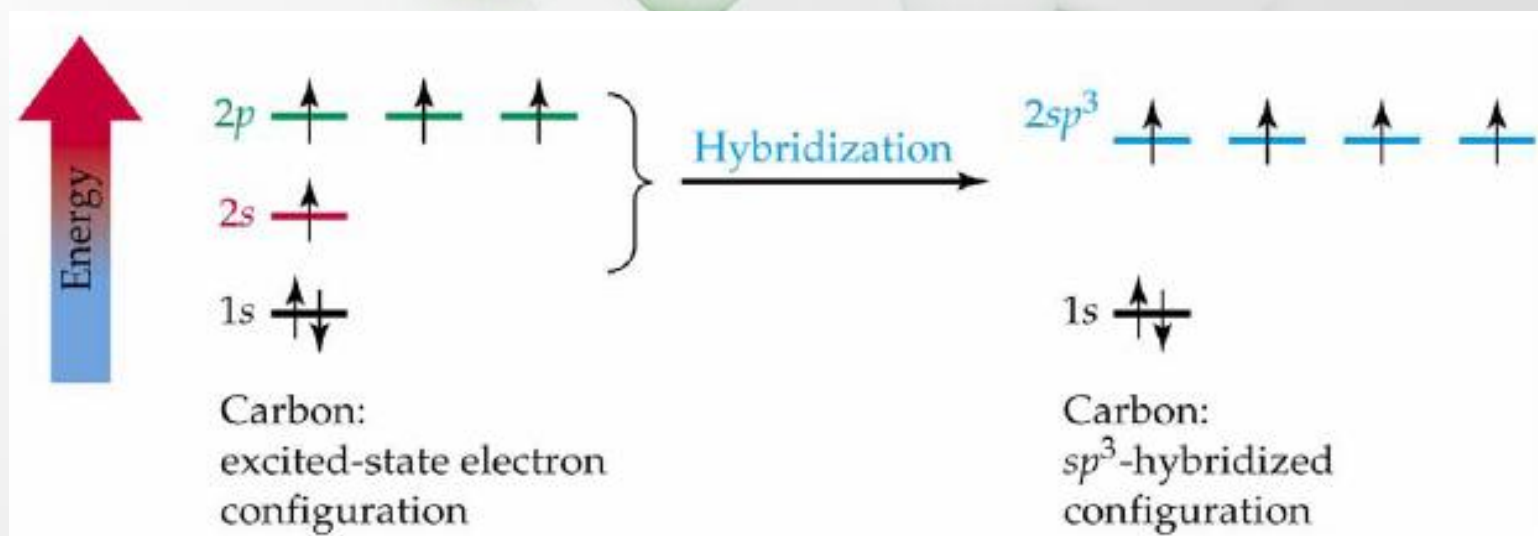


- Configurações eletrônicas do Carbono no estado fundamental e excitado:



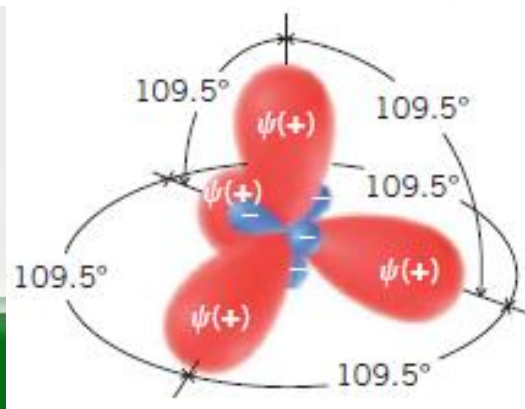
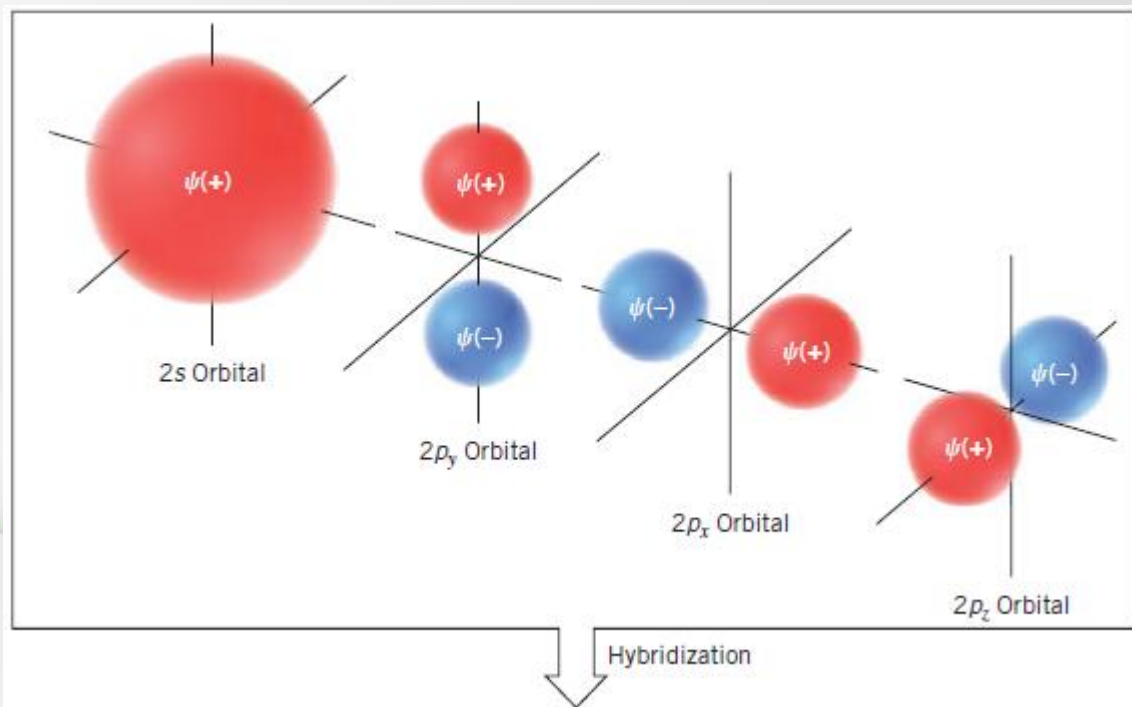
4. O Átomo de Carbono: hibridização

- No Carbono, a hibridização orbital, em termos simples, é nada mais que uma aproximação matemática que envolve a combinação individual de funções de onda para os orbitais **s** e **p** para obter funções de onda para novos orbitais. Estes novos orbitais tem, em proporções variadas, as propriedades dos orbitais originais tomados separadamente. Estes novos orbitais são chamados **orbitais híbridos**.
- Hibridização do carbono: promoção de um elétron do nível **2s** para **2p_z**



4.1. O Átomo de Carbono: hibridização : sp^3

- No Carbono as funções de onda para os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do estado fundamental do carbono são misturadas para formar quatro novos orbitais equivalentes $2sp^3$;
- A designação sp^3 significa que o orbital híbrido tem **uma parte do caráter do orbital s e três partes do caráter do orbital p** (25% de **s** e 75% de **p**);
- O resultado matemático é que para os quatro orbitais $2sp^3$ os ângulos de orientação com respeito um ao outro são $109,5^\circ$.

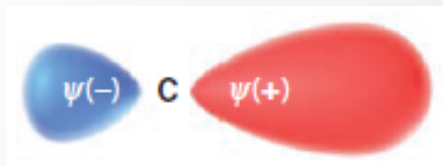


Four sp^3 hybrid orbitals.

4.1.1. Formação do metano

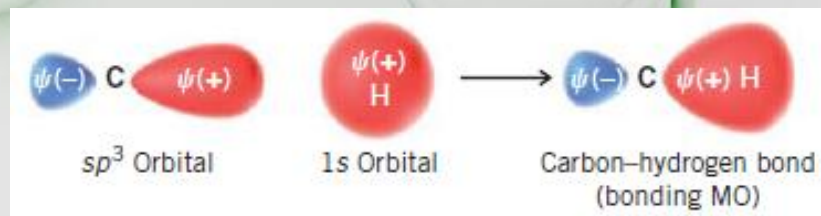
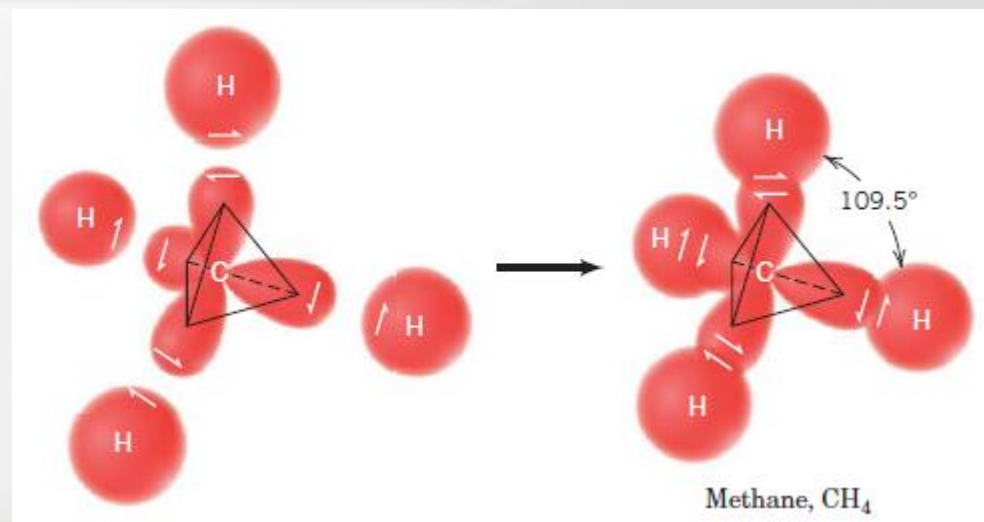
- Formação hipotética do metano através dos átomos de carbono hibridizados em sp^3 e quatro átomos de hidrogênio:

- A forma de um orbital sp^3 :



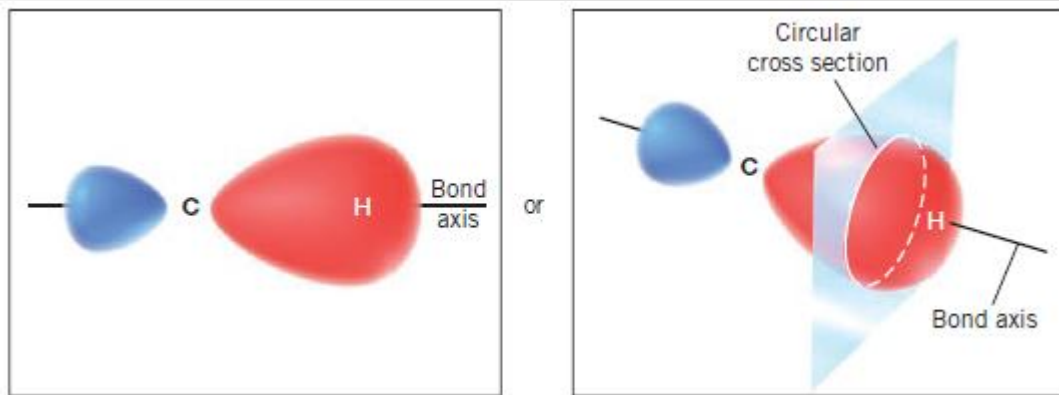
- Devido a um orbital sp^3 ter mais caráter de um orbital p , o lobo positivo de um orbital sp^3 é grande e se estende relativamente longe do núcleo do carbono. É o lobo positivo de um orbital sp^3 que se sobrepõe com o orbital $1s$ positivo de um hidrogênio para formar o orbital molecular ligante de uma ligação carbono-hidrogênio:

- Resulta em uma ligação bastante forte, devido a este tipo de sobreposição.

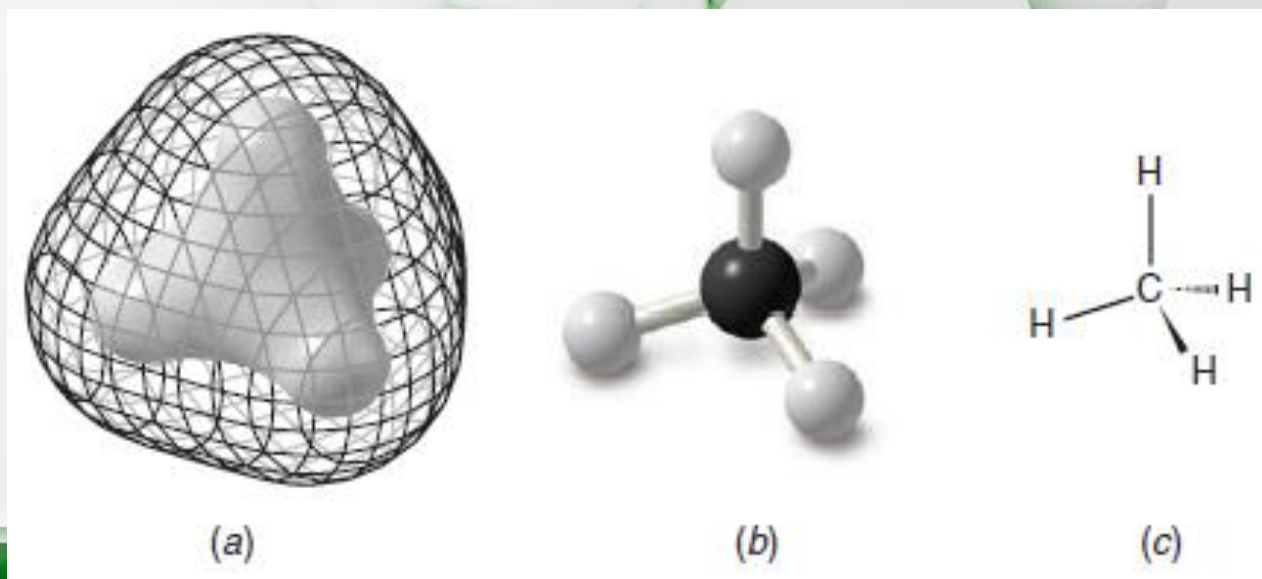


4.1.1. Formação do metano e do etano

- A ligação formada através da sobreposição de um orbital sp^3 e um orbital $1s$ é um exemplo de ligação sigma (σ). Todas as ligações simples são do tipo Sigma.

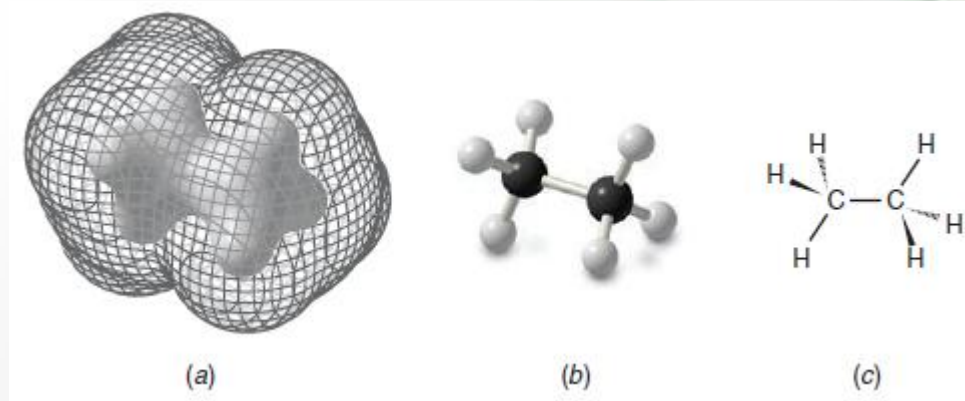


- Estrutura do metanol, baseada em cálculos de mecânica quântica. A superfície interna sólida representa uma região de alta densidade de elétrons.

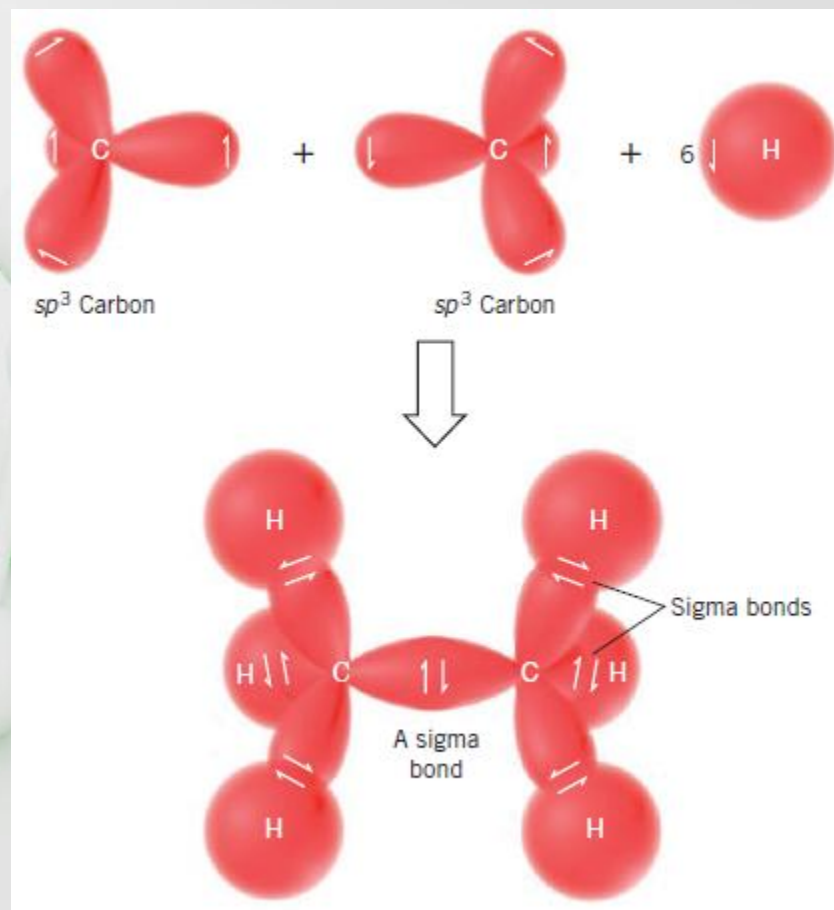


4.1.1. Formação do etano

- A formação hipotética dos orbitais moleculares ligantes do etano através de dois átomos de carbonos hibridizados em $2sp^3$ e seis átomos de Hidrogênio $1s$. Todas as ligações são do tipo sigma (σ).
- A estrutura do etano, baseada em Cálculos de mecânica quântica:

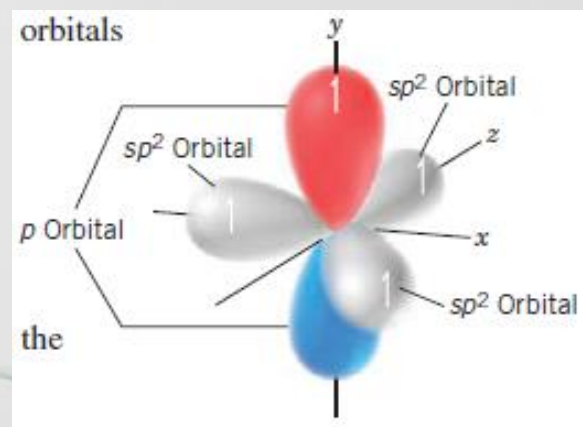
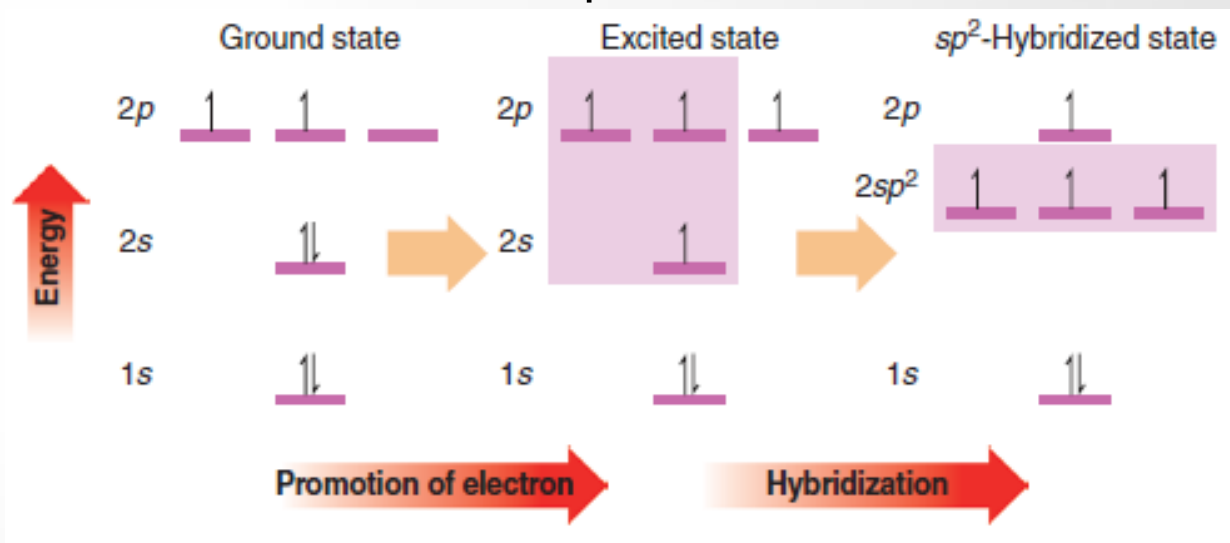


- **Mapa de potencial eletrostático do etano:**



4.2. O Átomo de Carbono: hibridização em sp^2

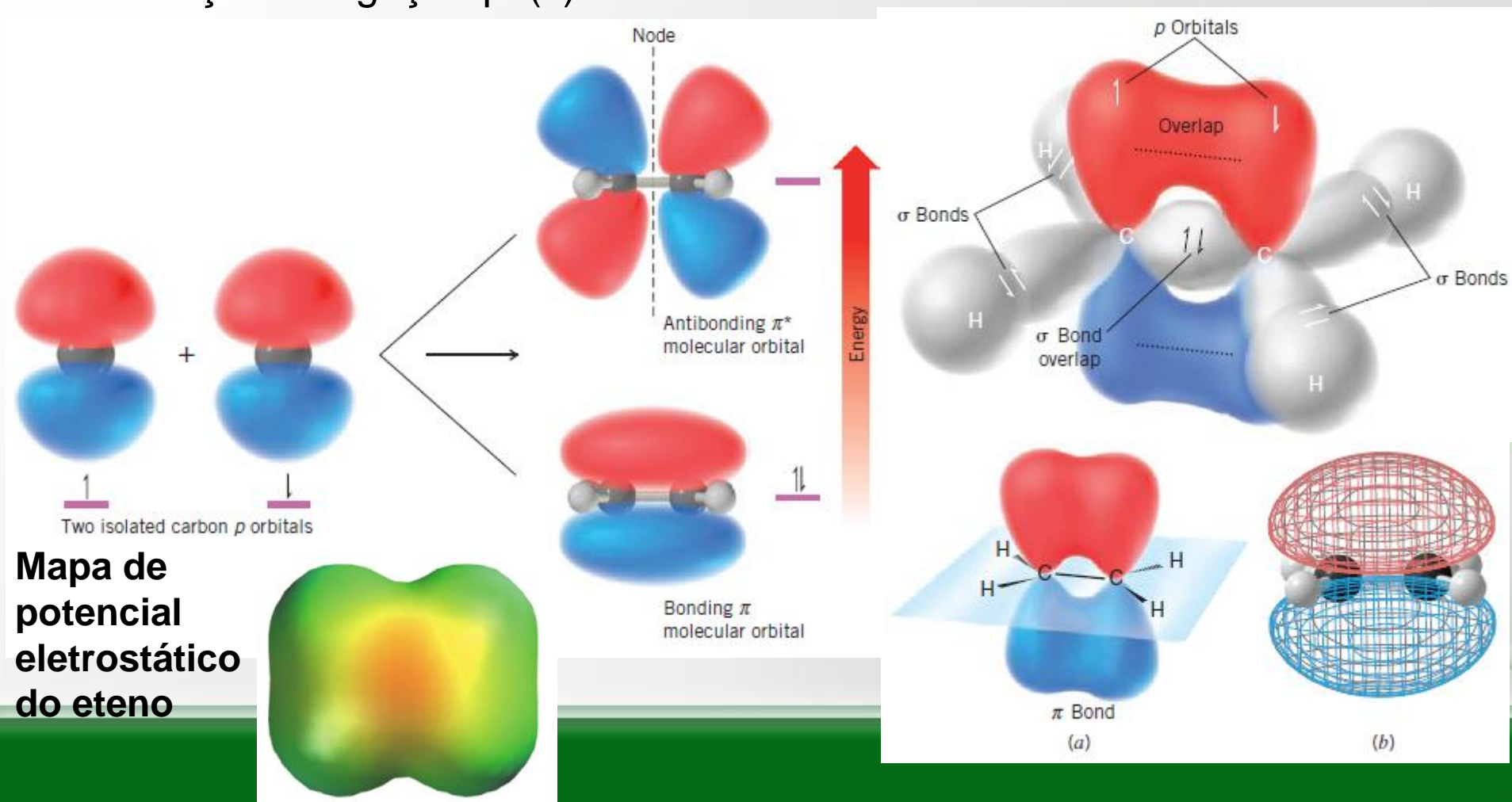
- Matematicamente, a mistura de orbitais que fornece os orbitais sp^2 pode ser visualizada no esquema abaixo:



- O orbital **2s** é misturado ou hibridizado com dois orbitais **2p** (**$2p_x$** e **$2p_y$**). Um orbital 2p (**$2p_z$**) é deixado fora da mistura ou não hibridizado;
- Os três orbitais hibridizados que resultam da hibridização são direcionados para os vértices de um triângulo (com ângulos de 120° entre eles). O orbital 2p do carbono que não é hibridizado é perpendicular ao plano do triângulo formado;
- Os orbitais $2sp^2$ tem uma contribuição de 33% de 2s e 66% de 2p.

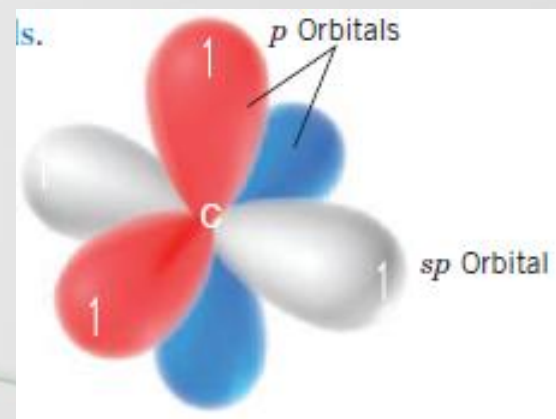
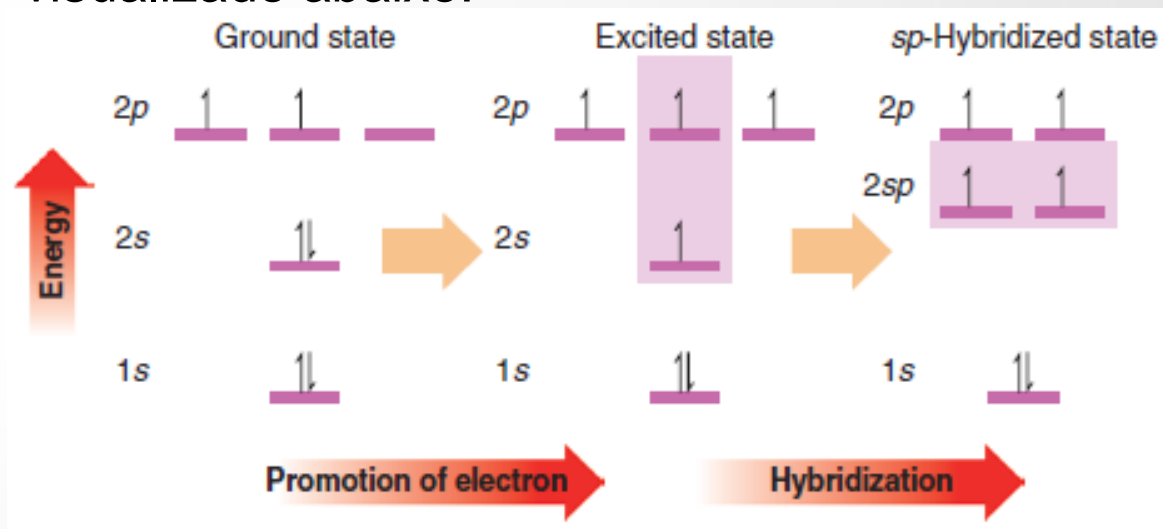
4.2. O Átomo de Carbono: hibridização em sp^2

- Os dois elétrons restantes estão localizados nos orbitais $2p$ não hibridizados de cada átomo de carbono. Uma sobreposição lateral destes orbitais $2p$ e o compartilhamento de dois elétrons entre os carbonos leva a formação da ligação π (π) como mostrado abaixo:



4.3. O Átomo de Carbono: hibridização em sp

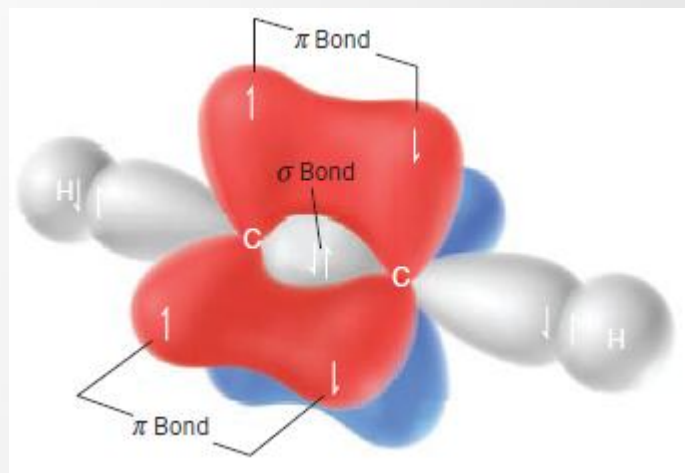
- O processo matemático para obter os orbitais híbridos sp pode ser visualizado abaixo:



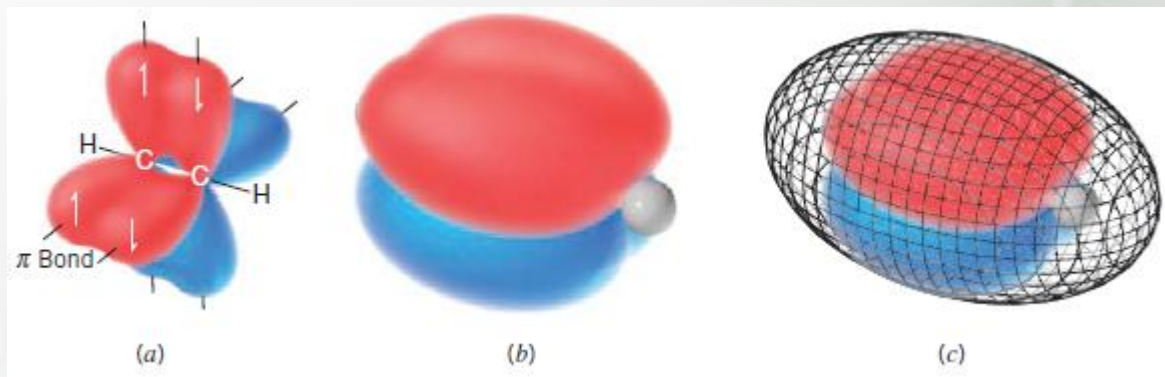
- O orbital $2s$ e um $2p$ ($2p_x$) do carbono são hibridizados para formar dois orbitais $2sp$. Os dois orbitais $2p$ ($2p_y$ e $2p_z$) restantes não são hibridizados;
- Cálculos mostram que os orbitais $2sp$ híbridos tem seus grandes lobos positivos orientados em um ângulo de 180° com respeito um ao outro. Os dois orbitais $2p$ que não estão hibridizados estão cada um perpendicular ao eixo que passa através do centro de dois orbitais $2sp$.

4.3. O Átomo de Carbono: hibridização em sp

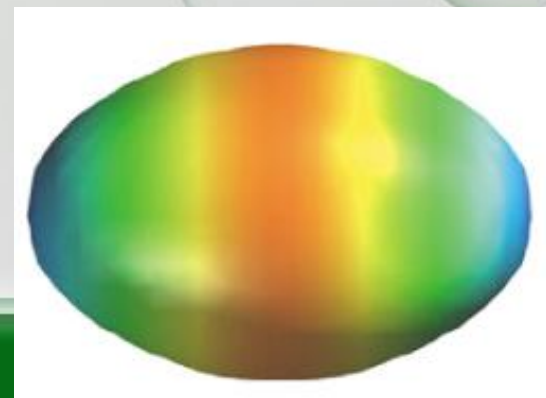
- Formação dos orbitais moleculares ligantes do etino através de átomos de carbono hibridizados em $2sp$ e dois átomos de hidrogênio:



- Os orbitais híbridos sp tem um caráter de 50% de s e 50% de p



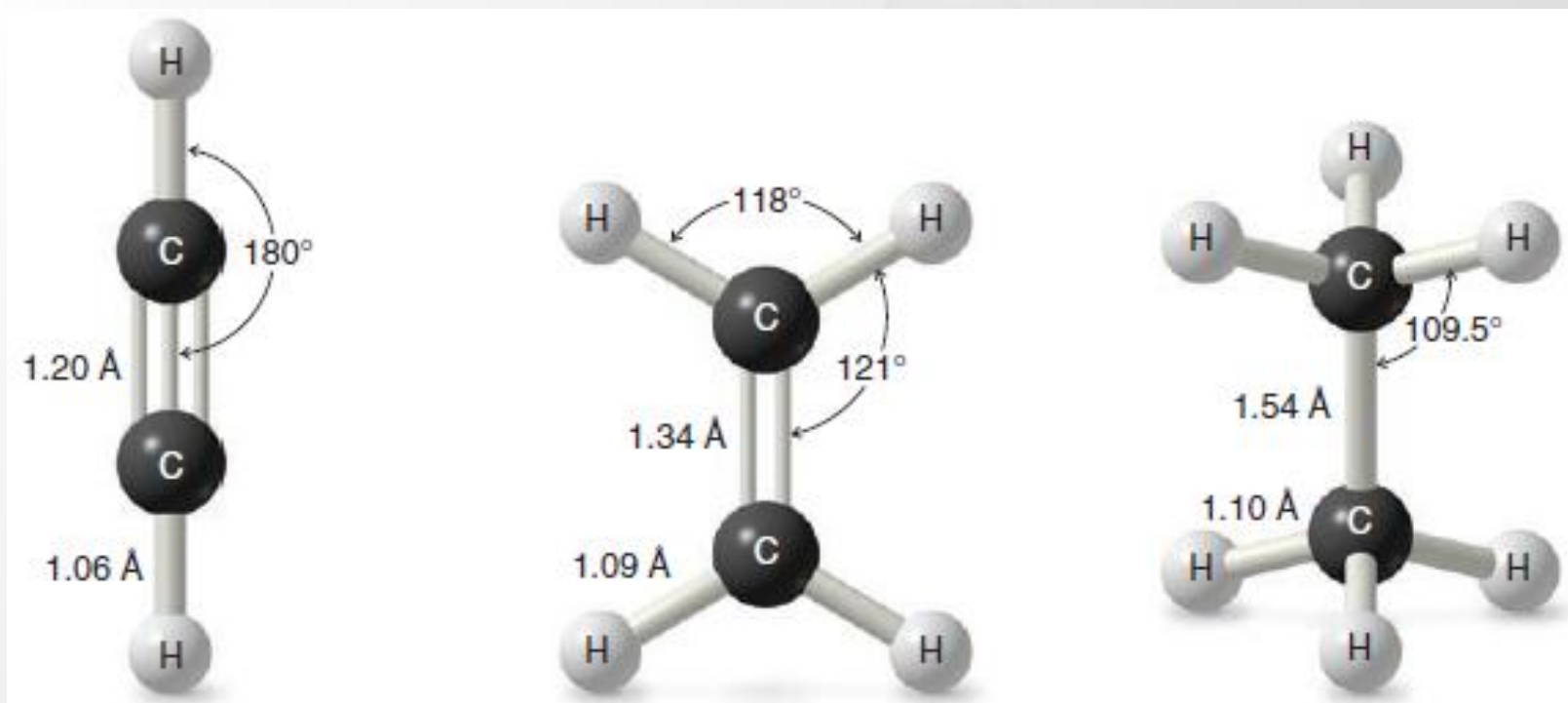
Potencial eletrostático do etino



4.4. Comprimento de ligação do etano, eteno e etino

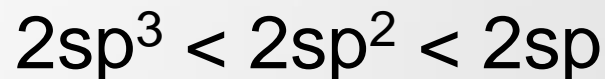
- Pontos importantes:

- 1) Quanto maior o caráter de orbital **s**, menor é o comprimento da ligação;
- 2) Quanto maior o caráter de orbital **p**, maior é o comprimento da ligação;
- 3) **2sp³**: 25% de 2s e 75% de 2p (2p_x, 2p_y e 2p_z); **2sp²**: 33% de 2s e 66% de 2p (2p_x e 2p_y); **2sp**: 50% de 2s e 50% de 2p (2p_x).



4.5. Efeitos da diferença de eletronegatividade

- Como o orbital **2s** está mais próximo do núcleo em relação ao orbital **2p**, é possível concluir que quanto maior o percentual de **2s** presente no carbono híbrido, maior a sua eletronegatividade:



Eletronegatividade

- O efeito da diferença de eletronegatividade entre os carbonos com hibridização $2sp^3$, $2sp^2$ e $2sp$ é percebido no comprimento de ligação, pois quanto maior é a eletronegatividade, menor é o comprimento de ligação, inclusive na ligação C-H:

– C sp^3 –C sp^3 : 1,54Å	C sp^3 –H : 1,10Å
– C sp^2 –C sp^2 : 1,34Å	C sp^2 –H : 1,09Å
– C sp –C sp : 1,20Å	C sp –H : 1,06Å

4.6. Efeitos nas propriedades físicas

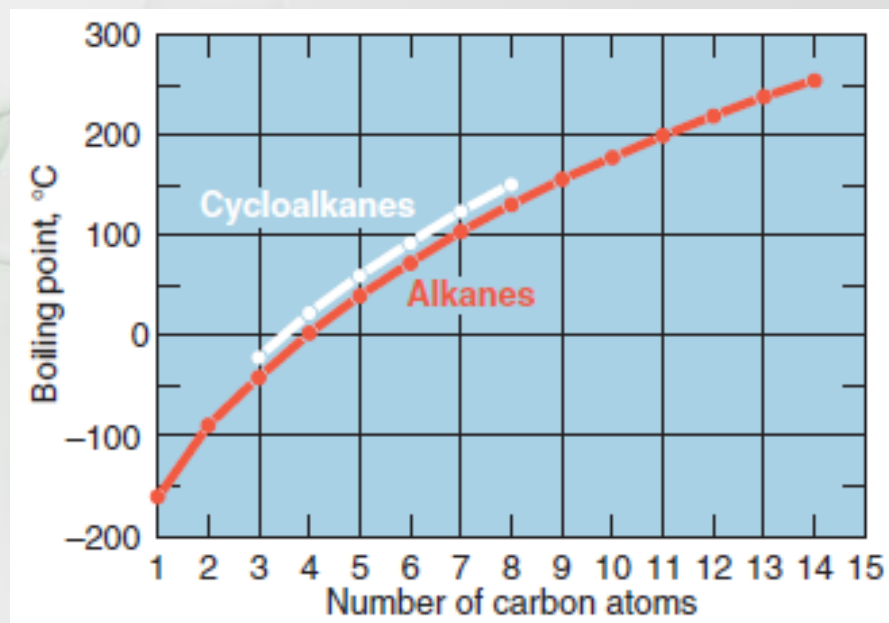
- O ponto de ebulição dos hidrocarbonetos aumenta na seguinte ordem:

Csp^3 (alcanos) ; Csp^2 (alcenos) ; Csp (alcinos)



Ponto de ebulição aumenta

- Eteno: $-103,7^{\circ}C$ $H_2C=CH_2$
- Etino: $-84^{\circ}C$ $HC\equiv CH$



Relação n° de carbonos e pontos de ebulição de alcanos não ramificados