

Química Orgânica Aplicada a Engenharia Geológica

Aula 2

Formas de representação e
interações moleculares

1. Introdução: Estrutura de Lewis

- 1) Estruturas de Lewis mostram as conexões entre os átomos em uma molécula ou íon usando somente os elétrons de valência dos átomos envolvidos;
- 2) Para os elementos do grupo principal, o número de elétrons de valência que um átomo neutro traz para uma estrutura de Lewis é o mesmo que o seu número de grupo da tabela periódica;
- 3) Se a estrutura que estamos desenhando é um ânion, **nós somamos um elétron para cada carga negativa** a contagem original dos elétrons de valência;
- 4) Desenhando a estrutura de Lewis nós tentamos dar a cada átomo uma configuração de um gás nobre;
 - a) Hidrogênio forma uma ligação covalente pelo compartilhamento de seu elétron com um elétron de outro átomo, de forma que ele possa ter dois elétrons de valência, o mesmo número do gás nobre Hélio;
 - b) O carbono forma quatro ligações covalentes pelo compartilhamento de seus quatro elétrons de valência com quatro elétrons de valência de outros átomos, de forma que ele possa ter oito elétrons de valência (mesma configuração do gás nobre neônio);

IA																VIIIA					
1 H Hydrogen 1.0079																	2 He Helium 4.0026				
IIA												III A	IV A	V A	VI A	VII A					
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.0122											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180				
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948				
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.887	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798				
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.4	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29				
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57 La Lanthanum 138.91	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)				
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (288)	110 Uun (289)	111 Uuu (292)	112 Uub (294)		114 Uuq (294)								

Atomic number → **6**
 Symbol → **C**
 Name (IUPAC) → **Carbon**
 Atomic mass → **12.011**

Chemical Abstracts Service group notation →

III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29
81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
	114 Uuq (294)				

1.1. Escrevendo as Estrutura de Lewis

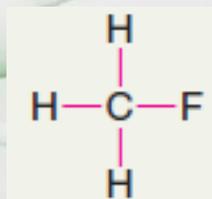
- Exemplo: Escrever a estrutura de Lewis do CH_3F :

- 1) Nós encontramos o número total de elétrons de valência de todos os átomos:

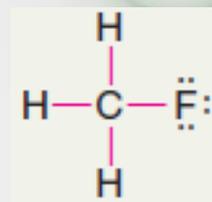
$$4 + 3(1) + 7 = 14$$



- 2) Nós usamos pares de elétrons para formar ligações entre todos os átomos que estão ligados uns aos outros. Nós podemos representar os pares ligantes por linhas. Em nosso exemplo isto requer quatro pares de elétrons (**8** dos **14e⁻** de valência):



- 3) Então nós usamos os elétrons restantes em pares de forma a dar **2e⁻** para cada hidrogênio (um dueto) e **8e⁻** para cada outro átomo (um octeto). Em nosso exemplo, nós assinalamos os **6e⁻** de valência restantes para dar ao átomo de flúor três pares não ligantes de e⁻:

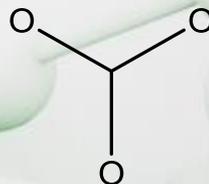


1.1. Escrevendo as Estrutura de Lewis

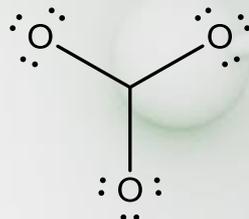
- Exemplo: Escrever a estrutura de Lewis do íon carbonato (CO_3^{2-}):
 - 1) Nós encontramos o número total de elétrons de valência de todos os átomos e somamos mais $2e^-$ ao número total de elétrons de valência:

$$\text{C} (4) + 3\text{O} (3 \times 6) + 2 = 24e^-$$

- 2) Nós usamos pares de elétrons para formar ligações entre todos os átomos que estão ligados uns aos outros. Em nosso exemplo isto requer três pares de elétrons (**6** dos **24e⁻** de valência):



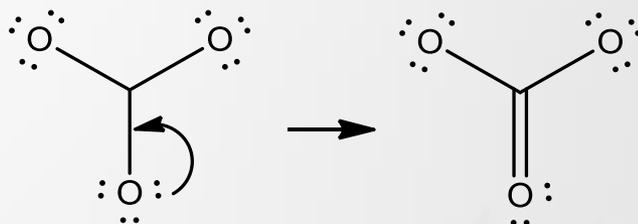
- 3) Então nós usamos os elétrons restantes em pares de forma a dar $8e^-$ para cada outro átomo (um octeto) da periferia da molécula (**18e⁻**):



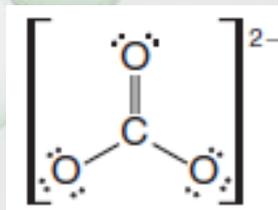
- 4) Não sobraram elétrons e o átomo de carbono é um sexteto, ou seja, está deficiente de elétrons, portanto temos que compartilhar um par de elétrons:

1.1. Escrevendo as Estrutura de Lewis

- Agora todos os átomos possuem oito elétrons na camada de valência:



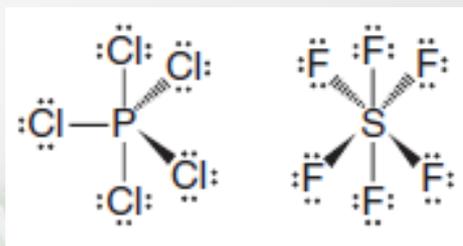
- Como cada átomo de oxigênio está fazendo apenas uma ligação, escrevemos a estrutura do íon carbonato como mostrado a seguir:



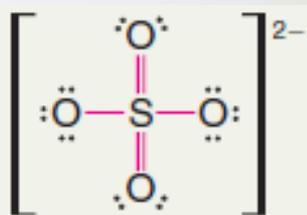
- **Exercício:** Escrever a estrutura de Lewis para NH_4^+ , HCOOH , C_2H_2 e C_2H_4

1.2. Exceções a regra do octeto

- Elementos do terceiro período tem orbitais **d** que podem ser usados para formar ligações. Estes elementos podem acomodar mais do que oito elétrons em suas camadas de valência, e portanto, podem formar mais do que quatro ligações.



- **Exemplos:** Escrever as estruturas de Lewis dos íons SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e do HNO_3
- Resposta: SO_4^{2-}



S¹⁶: $1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^4; 3d^0$

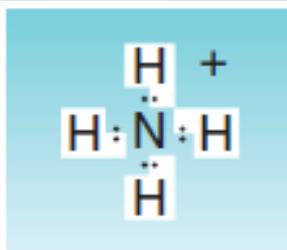
2. Carga Formal: como calcular

- Muitas estruturas de Lewis estão incompletas antes de decidirmos se qualquer de seus átomos tem uma carga formal. Calcular a carga formal de um átomo em uma estrutura de Lewis é simplesmente um método de contabilizar os seus elétrons de valência.
 - 1) Examinamos cada átomo, e usando o período da tabela, determinamos quantos elétrons de valência ele teria se ele fosse um átomo não ligado a qualquer outro átomo. Este é igual ao número do grupo do átomo na tabela periódica. Para o **H** este número é igual a **1**, para o **C** **4**, para o **N** **5** e para o **O** **6**.
 - 2) Nós examinamos cada átomo e assinalamos os elétrons de valência do seguinte modo:
 - **Carga formal** = n° de e^{-} de valência – $\frac{1}{2}$ n° de e^{-} ligantes – n° de e^{-} não ligantes.

ou **F = Z – $\frac{1}{2}$ S – U** , onde **F** é a carga formal, **Z** é o número do grupo do átomo, **S** é igual ao número de elétrons ligantes e **U** é o número de elétrons não ligantes.

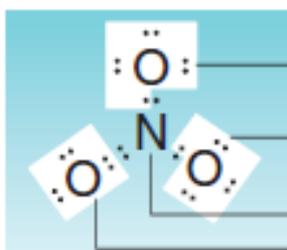
2. Carga Formal: exemplos

- Exemplos:



For hydrogen:	valence electrons of free atom	=	1
	subtract assigned electrons	=	-1
	Formal charge on each hydrogen	=	0
For nitrogen:	valence electrons of free atom	=	5
	subtract assigned electrons	=	-(1/2)8
	Formal charge on nitrogen	=	+1

Overall charge on ion = 4(0) + 1 = +1

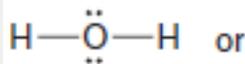


Formal charge = 6 - (1/2)2 - 6 = -1

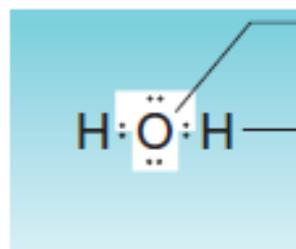
Formal charge = 5 - (1/2)8 = +1

Formal charge = 6 - (1/2)4 - 4 = 0

Charge on ion = 2(-1) + 1 + 0 = -1



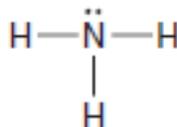
or



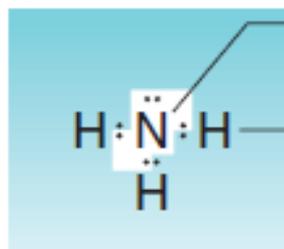
Formal charge = 6 - (1/2)4 - 4 = 0

Formal charge = 1 - (1/2)2 = 0

Charge on molecule = 0 + 2(0) = 0



or



Formal charge = 5 - (1/2)6 - 2 = 0

Formal charge = 1 - (1/2)2 = 0

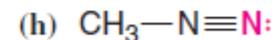
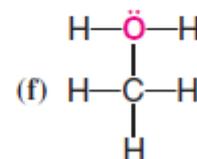
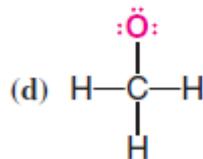
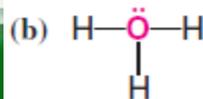
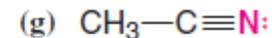
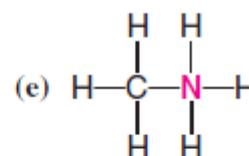
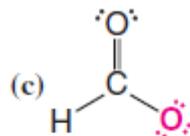
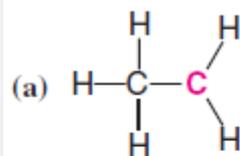
Charge on molecule = 0 + 3(0) = 0

2. Carga Formal: sumário

TABLE 1.3 A Summary of Formal Charges

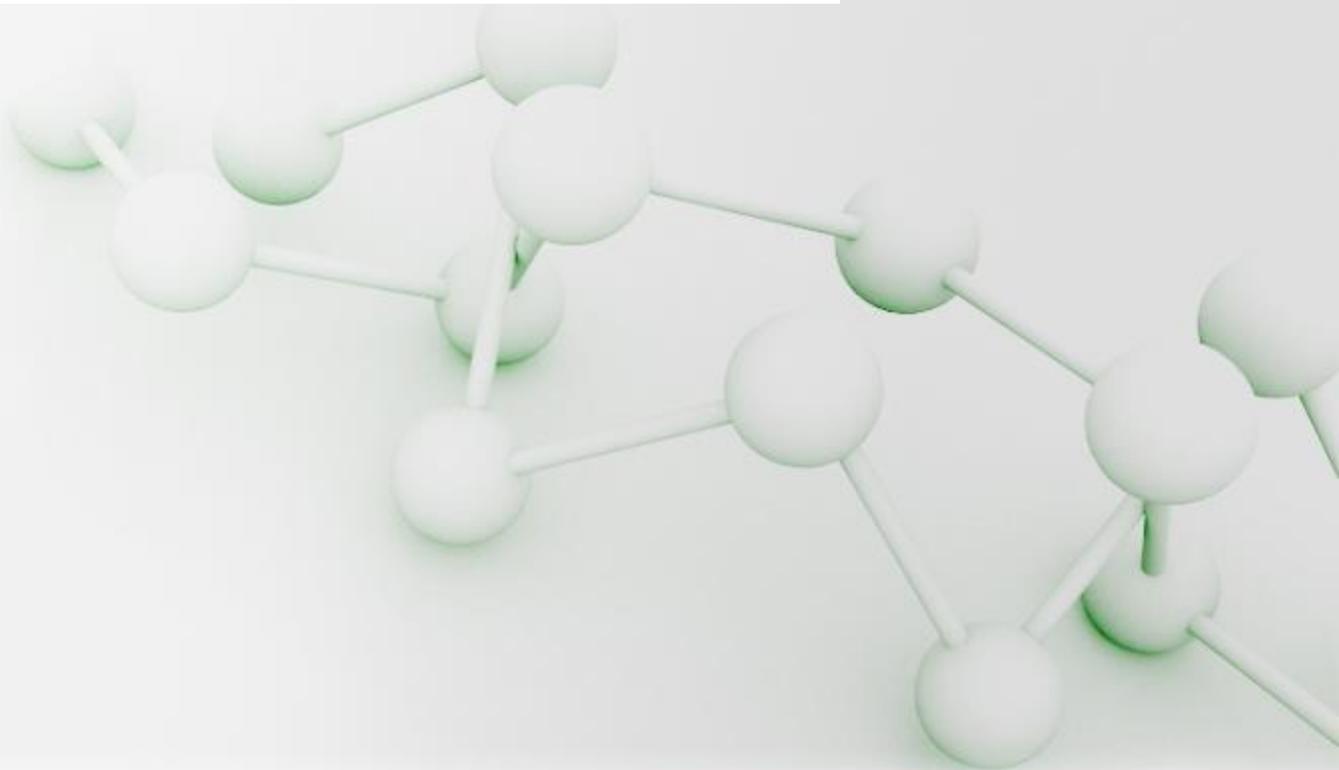
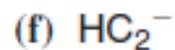
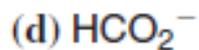
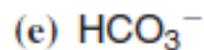
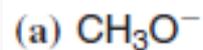
Group	Formal Charge of +1	Formal Charge of 0	Formal Charge of -1
IIIA			
IVA			
VA			
VIA			
VIIA			

- Assinalar as cargas formais para os átomos coloridos em cada uma das estruturas a seguir:



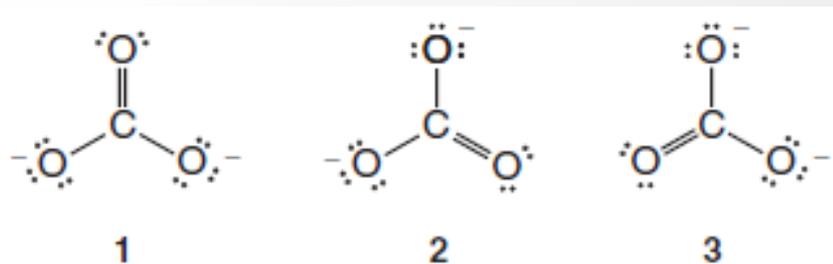
2. Carga Formal: exercícios

- Escrever as estruturas de Lewis para cada um dos íons, e assinalar a carga formal negativa no átomo correto:

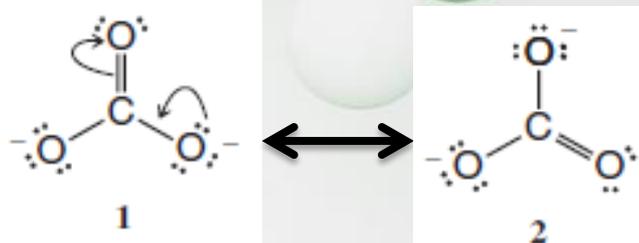


3. Estruturas de ressonância

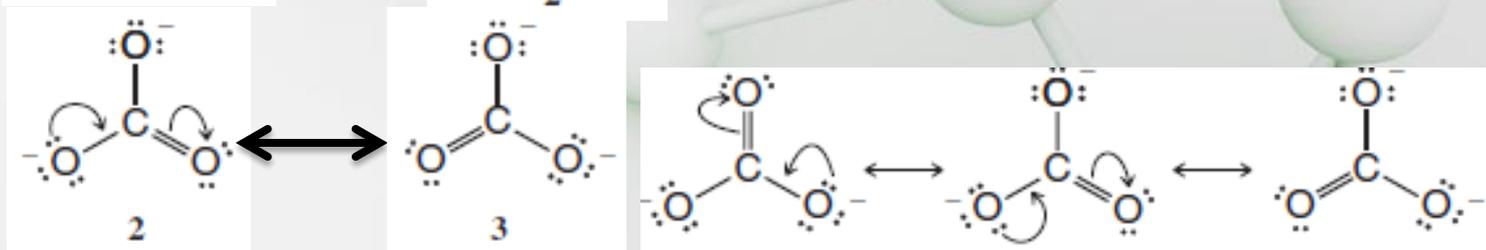
- Muitas vezes mais do que uma estrutura de Lewis equivalente pode ser escrita para uma molécula ou íon. Consideremos, por exemplo, o íon carbonato (CO_3^{2-}). Nós podemos escrever três diferentes, contudo equivalentes estruturas de ressonância, 1-3:



- 1) Passo:



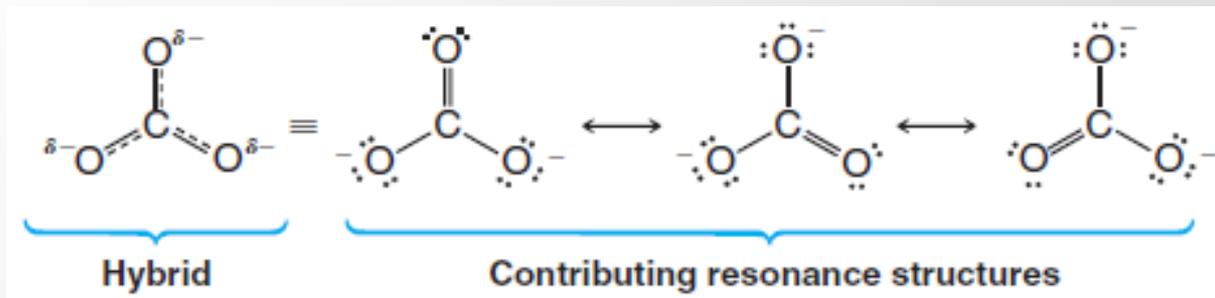
- 2) Passo:



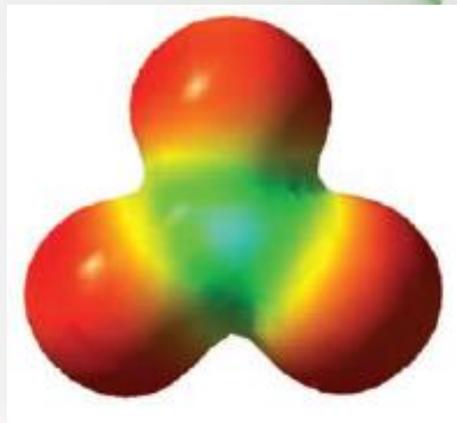
- Ligação C-O no íon CO_3^{2-} : **1,28Å**; Ligação C-O simples: **1,43Å**; Ligação C-O dupla: **1,20Å**

3. Estruturas de ressonância: híbrido de ressonância

- Representação do híbrido de ressonância para o íon carbonato:

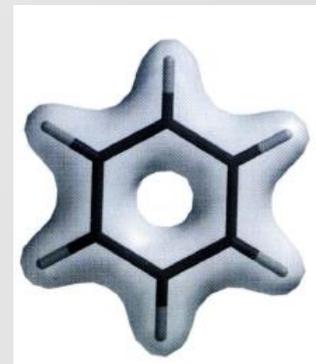
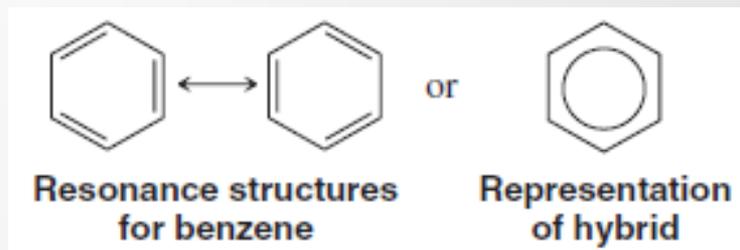


- Mapa de potencial eletrostático do íon carbonato:



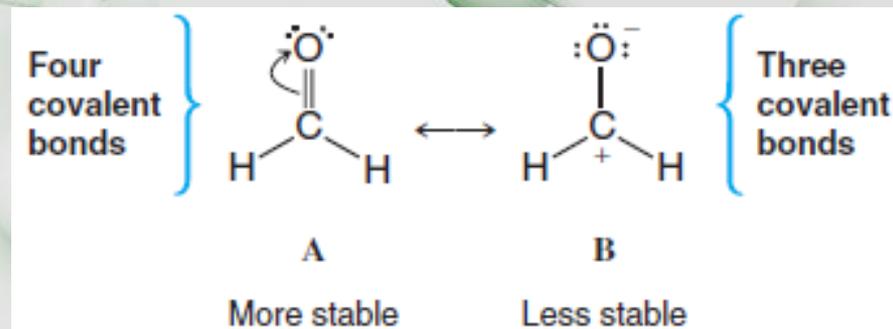
3.1. Como escrever estruturas de ressonância

- O benzeno é altamente estabilizado por ressonância porque ele é um híbrido de duas formas equivalentes como mostrado abaixo:



- Uma estrutura mais estável é aquela que tem maior contribuição para o híbrido de ressonância por si só.
- Como nós decidimos se uma estrutura de ressonância é mais estável do que a outra?

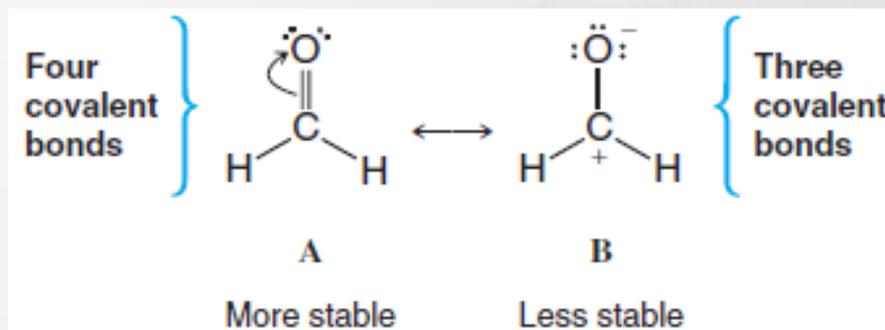
- 1) Quanto mais ligações covalentes uma estrutura tem, mais estável ela é. Consideremos as estruturas de ressonância do formaldeído:



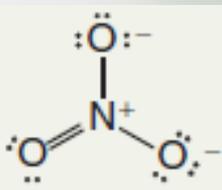
- A estrutura **A** tem mais ligações covalentes do que a **B**, e portanto, tem uma maior contribuição para o híbrido de ressonância. O híbrido se parece mais com A do que com B.

3.1. Como escrever estruturas de ressonância

- A separação de carga diminui a estabilidade. É preciso energia para separar cargas opostas, e portanto, uma estrutura com cargas separadas é menos estável. Portanto, a estrutura **B** é o contribuinte menos estável.
- Estruturas nas quais todos os átomos tem a camada de valência completa, isto é, tem configuração de gás nobre, são mais estáveis. Na estrutura **B**, o carbono tem somente seis elétrons, enquanto em **A** tem oito.



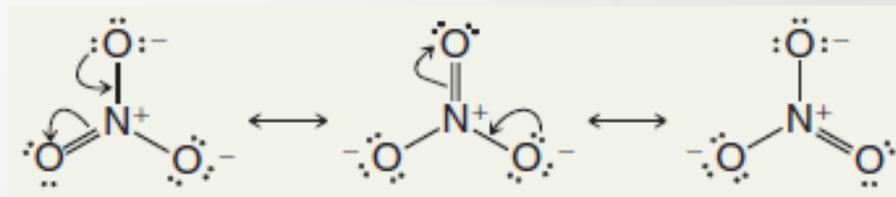
- A seguinte estrutura é uma forma de escrever a estrutura do íon nitrato:



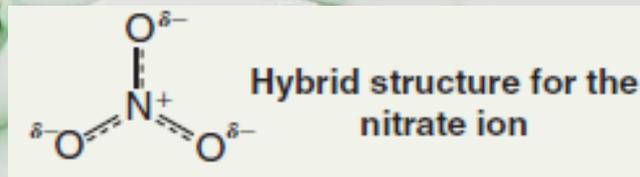
3.1. Como escrever estruturas de ressonância

- Contudo, considerável evidência física indica que todas as ligações nitrogênio-oxigênio são todas equivalentes e que elas tem o mesmo comprimento, uma distância entre aquela esperada para uma ligação simples N–O e uma ligação dupla N=O. Explique isto em termos da estrutura de ressonância.

Resposta:



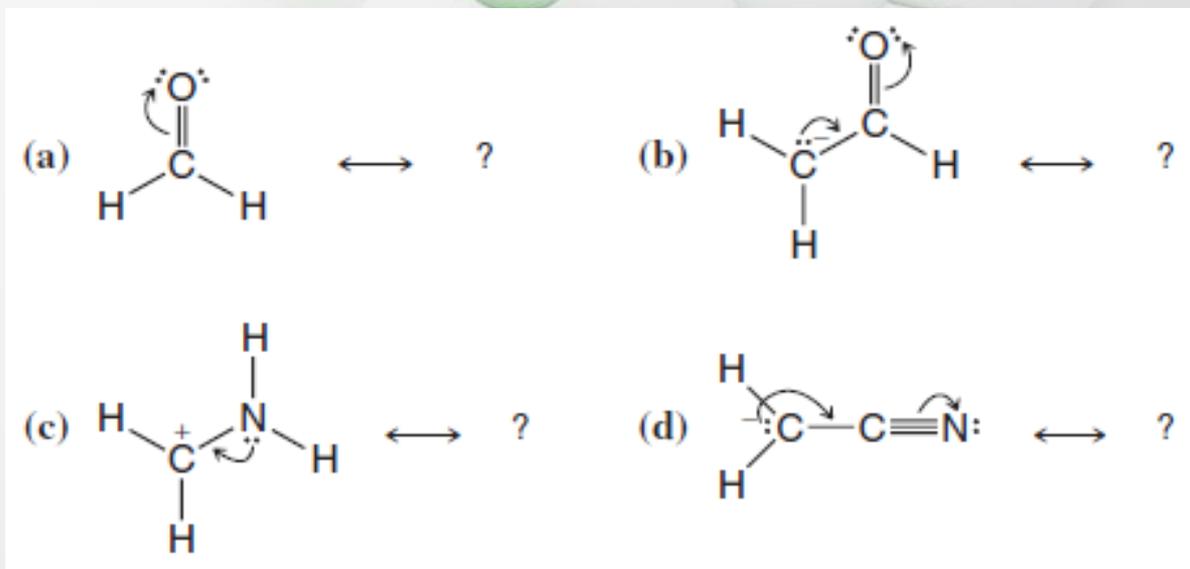
- Híbrido de ressonância para o íon nitrato:



- » Cada átomo de oxigênio tem **2/3** da carga negativa representada pelo símbolo δ^- .

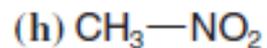
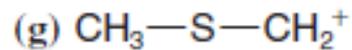
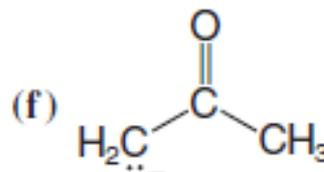
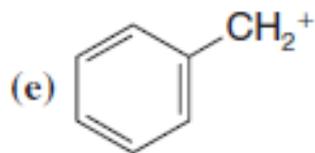
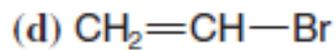
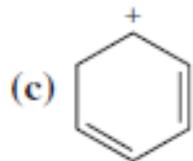
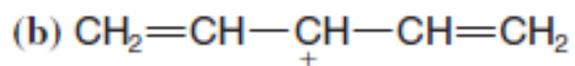
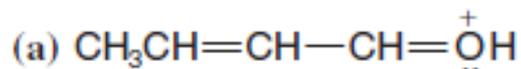
3.2. Exercícios

- (a) Escreva as duas estruturas de ressonância para o íon formato HCO_2^- (note que os átomos de hidrogênio e o oxigênio estão ligados ao carbono). (b) Explique o que estas estruturas predizem para os comprimentos da ligação C–O do íon formato. (c) para a carga elétrica nos átomos de oxigênio.
- Escreva as estruturas de ressonância que resultariam do deslocamento de elétrons indicado pelas setas. Inclua as cargas formais nos átomos se necessário.



3.2. Exercícios

- Escreva as estruturas dos contribuintes de ressonância e do híbrido de ressonância dos seguintes:



4. Geometria Molecular: Modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV)

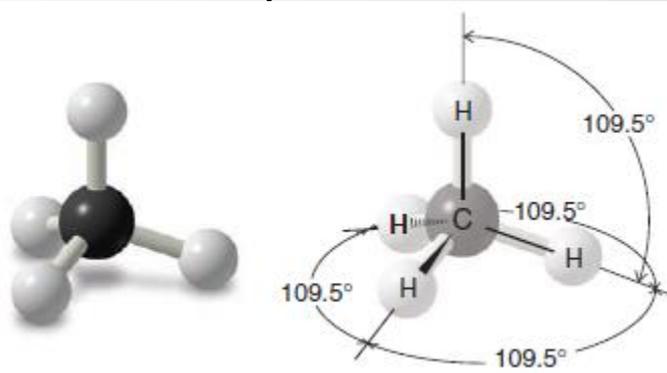
- Nós podemos prever o arranjo dos átomos em moléculas e íons na base de uma ideia simples chamada de teoria de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência.
 - 1) Nós consideramos as moléculas ou íons nos quais o átomo central está covalentemente ligado a dois ou mais átomos ou grupos;
 - 2) Nós consideramos todos os pares de elétrons de valência do átomo central – ambos aqueles que estão compartilhados em ligações covalentes e aqueles que não estão compartilhados;
 - Devido a um par de elétrons repelir o outro, os pares de elétrons da camada de valência tendem a ficar o mais afastados possível. A repulsão entre os pares não ligantes é geralmente maior do que a dos pares ligantes;
 - Nós chegamos a uma geometria da molécula considerando todos os pares de elétrons, ligantes e não ligantes, mas nós descrevemos a forma da molécula ou íon se referindo a posição dos núcleos ou átomos e não pelas posições dos pares de elétrons.

4. Geometria Molecular: Modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV)

- Consideremos os seguintes exemplos:

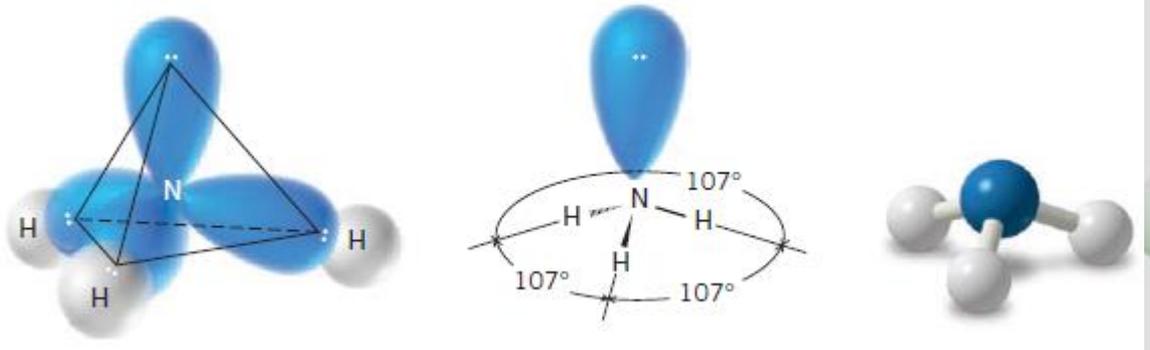
- Metano (CH_4):

Geometria tetraédrica



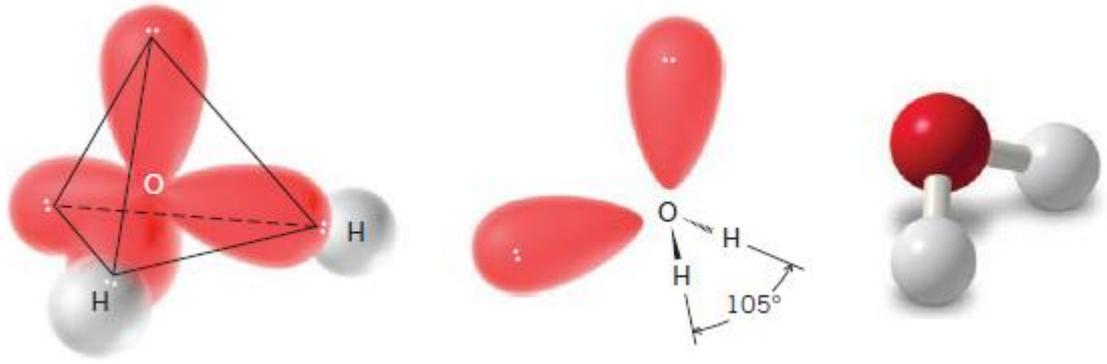
- Amônio (NH_3):

Geometria trigonal piramidal



- Água (H_2O):

Geometria angular

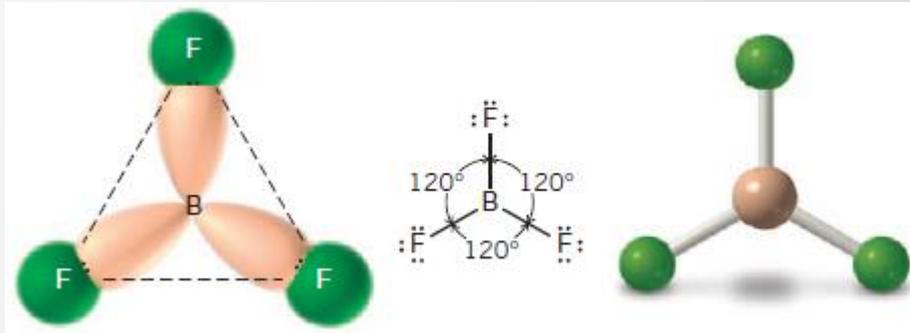


4. Geometria Molecular: Modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV)

- Consideremos os seguintes exemplos:

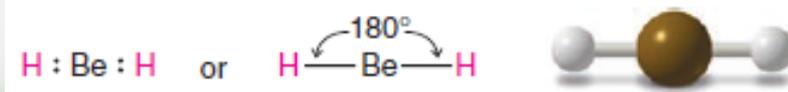
- Trifluoreto de boro (BF_3):

Geometria trigonal planar

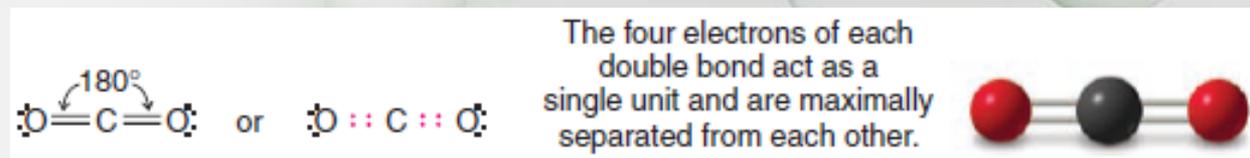


- Hidreto de berílio (BeH_2):

Geometria linear

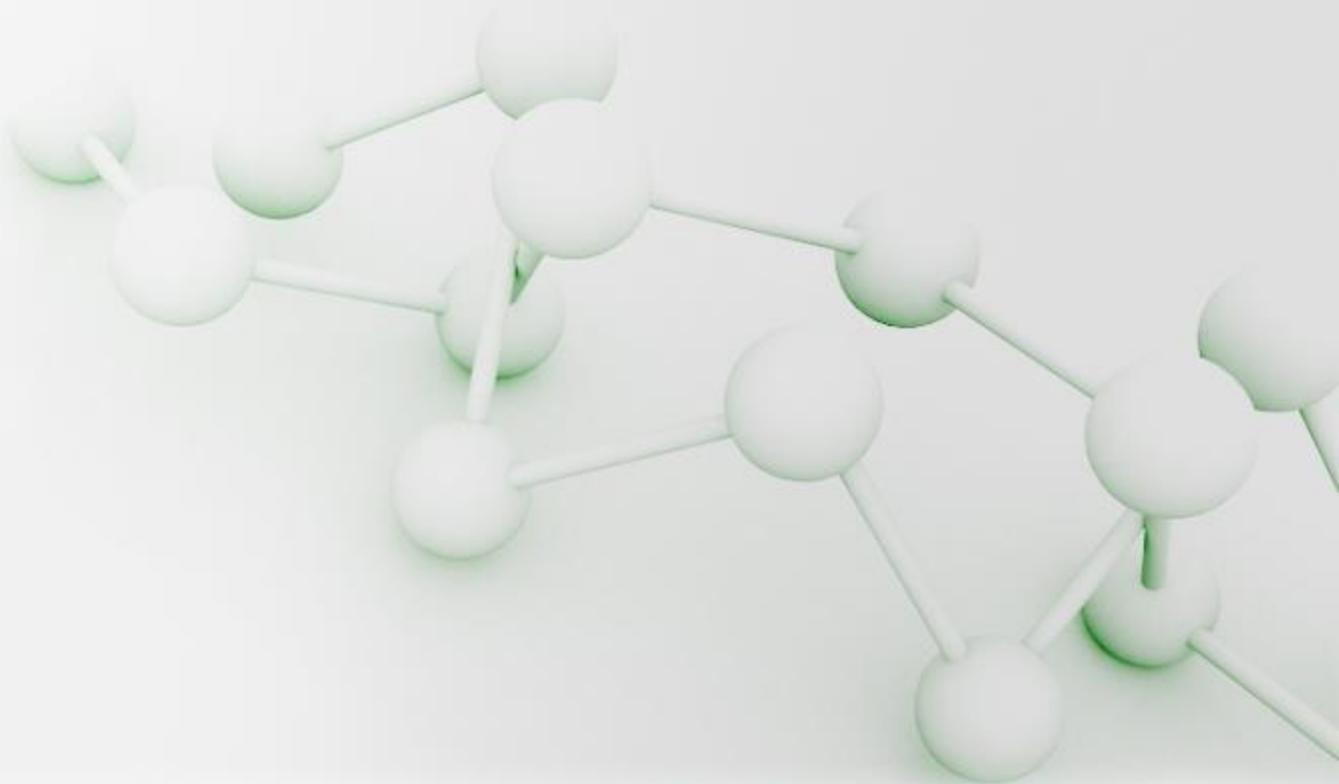
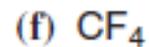
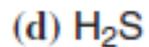
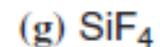
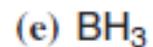


- Dióxido de carbono (CO_2): **linear**



4. Geometria Molecular: Modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV)

- Exercício: Use a teoria RPECV para prever a geometria de cada uma das moléculas ou íons:



4. Geometria Molecular: Modelo de repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência (RPECV)

- As formas de várias moléculas e íons previstas pela teoria RPECV são mostradas na tabela abaixo. Nesta tabela nós temos também incluso o estado de hibridização do átomo central:

TABLE 1.4 Shapes of Molecules and Ions from VSEPR Theory

Number of Electron Pairs at Central Atom			Hybridization State of Central Atom	Shape of Molecule or Ion ^a	Examples
Bonding	Nonbonding	Total			
2	0	2	sp	Linear	BeH_2
3	0	3	sp^2	Trigonal planar	BF_3 , CH_3^+
4	0	4	sp^3	Tetrahedral	CH_4 , NH_4^+
3	1	4	$\sim sp^3$	Trigonal pyramidal	NH_3 , CH_3^-
2	2	4	$\sim sp^3$	Angular	H_2O