

Sumário 7 – Moléculas Poliatômicas 1

BeH_2 , BH_3 , CH_4 , NH_3 e H_2O

Hidretos dos Elementos do 2º Período da T. P.

Teoria do Enlace de Valência - Hibridação de orbitais atômicas

Conceito de Orbital Híbrida

Hibridações sp , sp_2 e sp_3 (BeH_2 , BH_3 e CH_4)

Geometria Molecular. Minimização da Repulsão dos Pares de Electrões (NH_3 e H_2O)

Pares Não-Ligantes

Momento Dipolar

Teoria: Capítulo 4

Problemas: 4.9 a 4.12

Hibridação sp: Molécula de **BeH₂**

H-Be-H (molécula linear)

TOM-CLOA: 4 orbitais moleculares resultantes da interferência de 2 orbitais do Be (2s e 2p_x) e das orbitais 1s dos 2 átomos de H

$$\Phi_i = c_{i1} \varphi_{2s} (\text{Be}) + c_{i2} \varphi_{2p_x} (\text{Be}) + c_{i3} \varphi_{1s} (\text{H}_1) + c_{i4} \varphi_{1s} (\text{H}_2)$$

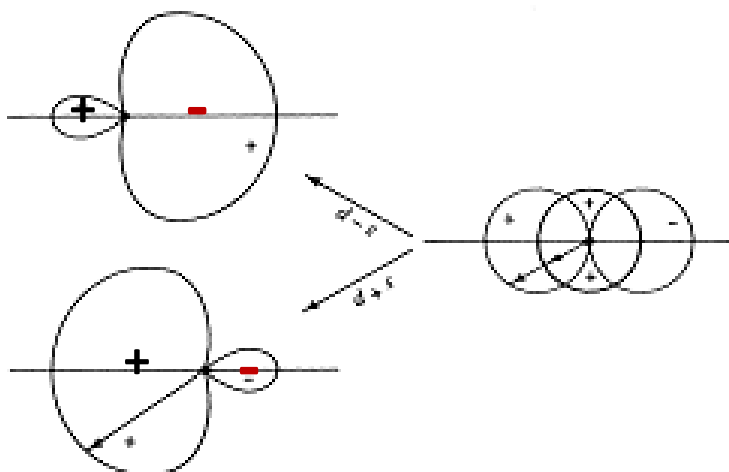
$i = 1, 2, 3 \text{ e } 4$

Teoria do Enlace de Valência (TEV):

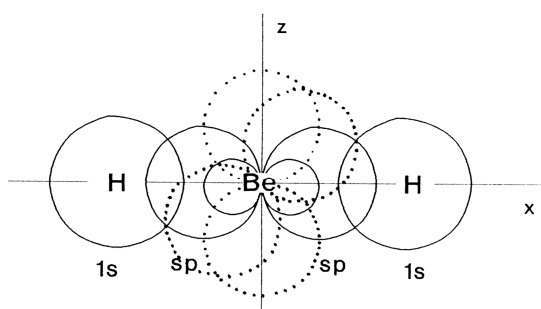
a) hibridação

$$\Phi_{sp+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{2s} + \psi_{2p} \}$$

$$\Phi_{sp-} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{2s} - \psi_{2p} \}$$

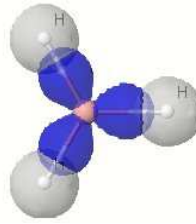


b) ligações: combinação de cada uma das sp do Be com a 1s de cada um dos átomos de H. Orbitais 2p_y e 2p_z vazias (tracejado).



Hibridação sp_2 : Molécula de BH_3

triangular plana



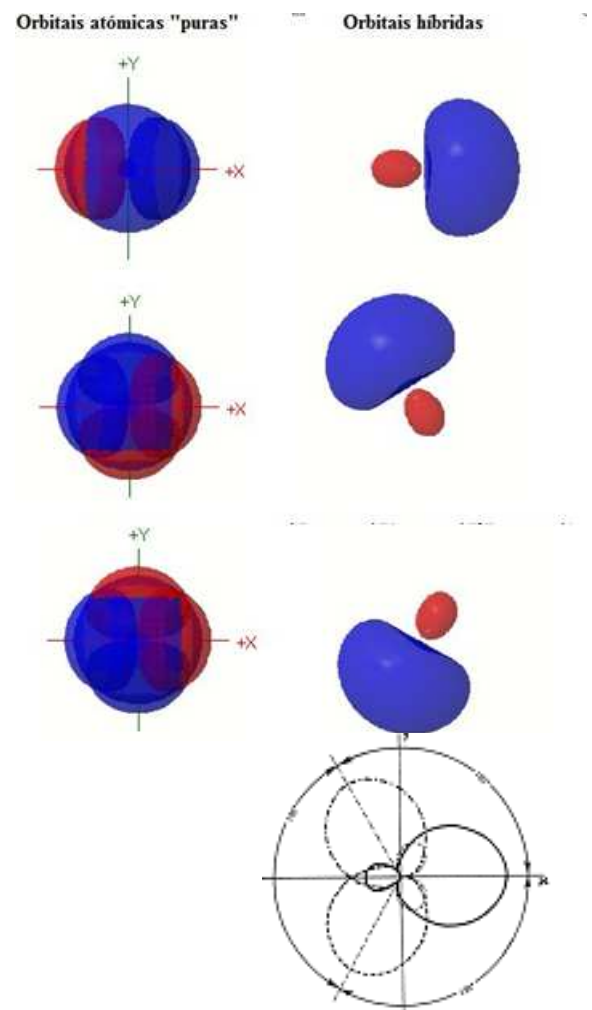
$$\psi_i = c_{i1} \phi_{2s}(B) + c_{i2} \phi_{2p_x}(B) + c_{i3} \phi_{2p_y}(B) + c_{i4} \phi_{1s}H_{(1)} + c_{i5} \phi_{1s}H_{(2)} + c_{i6} \phi_{1s}H_{(3)}$$

a) hibridação

$$\Phi^1_{sp_2}(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x} + 0 \times \psi_{2p_y}$$

$$\Phi^2_{sp_2}(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y}$$

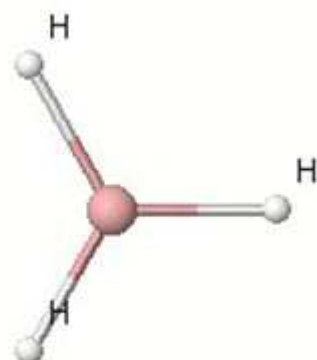
$$\Phi^3_{sp_2}(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y}$$



b) ligações: combinação de cada uma das 3 orbitais sp_2 do B com a orbital $1s$ de cada um dos átomos de H. Orbital $2p_z$ vazia.

Três ligações σ

Ângulos de ligação 120°

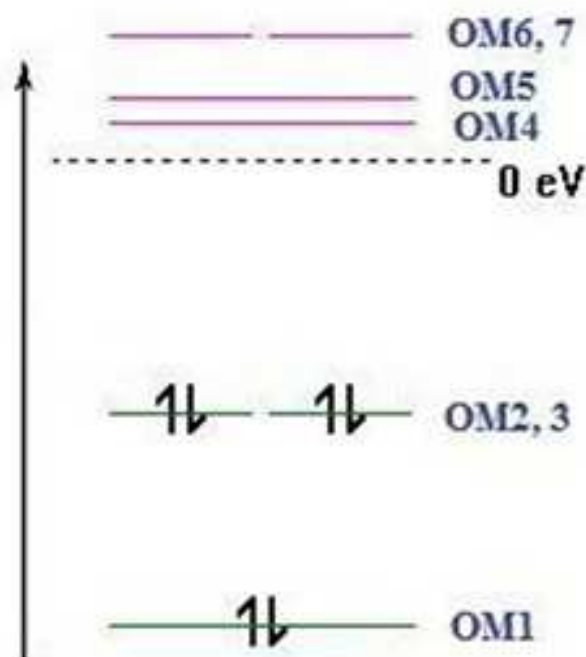


Desvantagens da TEV

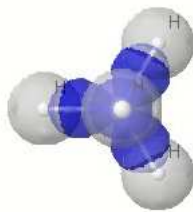
TEV - As 3 ligações B-H têm a mesma energia, e as respectivas orbitais moleculares também, o que é incorrecto.

TOM - As 3 ligações B-H têm a mesma energia mas as respectivas orbitais moleculares não: Uma orbital de menor energia (OM1) e duas degeneradas (OM2 e OM3).

Energia das orbitais moleculares do BH_3



Hibridação sp_3 : Molécula de CH_4



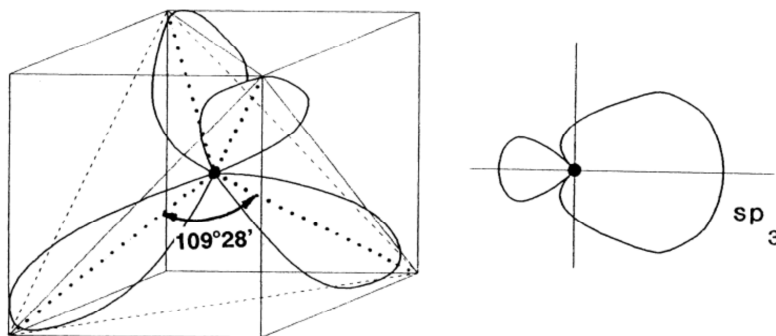
TOM-CLOA

$$\psi_i = c_{i1} \phi_{2s}(C) + c_{i2} \phi_{2p_x}(C) + c_{i3} \phi_{2p_y}(C) + c_{i4} \phi_{2p_z}(C) + \\ + c_{i5} \phi_{1s}(H_1) + c_{i6} \phi_{1s}(H_2) + c_{i7} \phi_{1s}(H_3) + c_{i8} \phi_{1s}(H_4)$$

$$i = 1, 2, 3 \text{ e } 4$$

TEV

a) hibridação - 4 orbitais híbridas sp_3



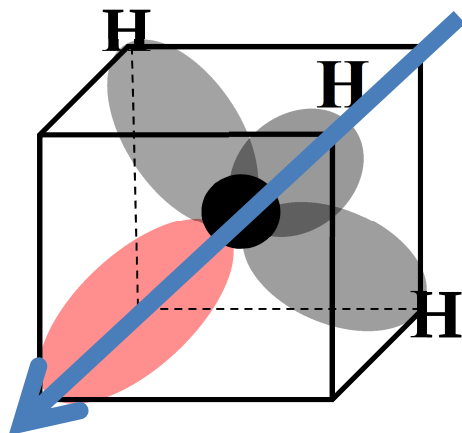
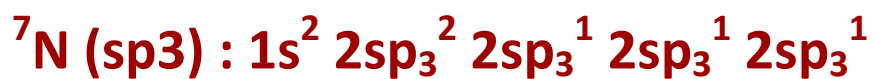
b) ligações: combinação de cada uma das 4 orbitais sp_3 do C com a orbital $1s$ de cada um dos átomos de H.

Quatro ligações σ

Ângulos de ligação: $109,47^\circ$

Momento dipolar nulo ($\mu = 0 \text{ D}$)

Molécula de NH_3



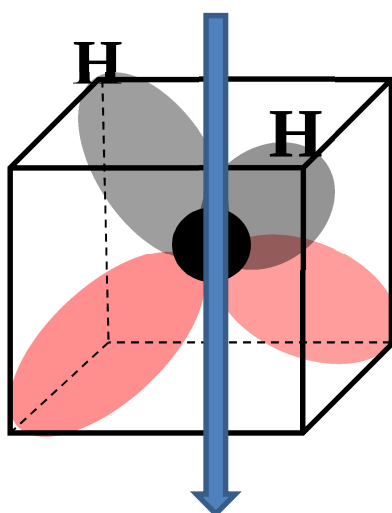
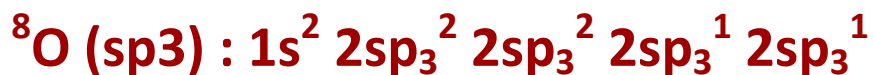
3 ligações σ

1 par eletrónico não partilhado

Ângulos de ligação: $107,8^\circ$

Momento dipolar $\neq 0$ ($\mu = 1,47 \text{ D}$)

Molécula de H_2O



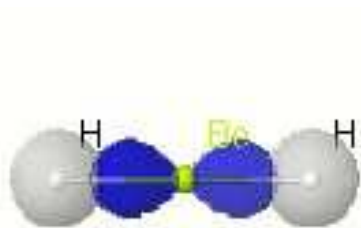
2 ligações σ

2 pares eletrónicos não partilhados

Ângulo de ligação: $104,5^\circ$

Momento dipolar $\neq 0$ ($\mu = 1,85 \text{ D}$)

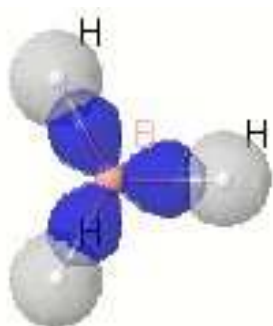
Geometrias Moleculares



linear

180°

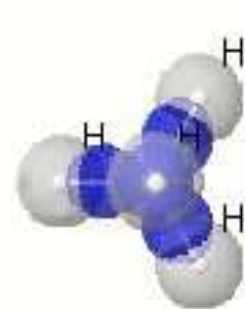
sp



triangular plana

120°

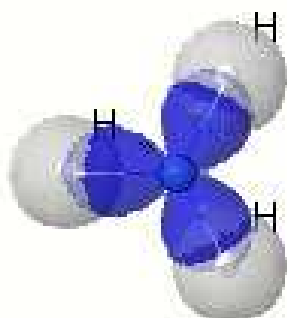
sp_2



tetraédrica

$109,5^\circ$

sp_3



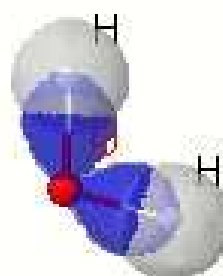
Par de electroes do N

NH_3

piramidal

107°

sp_3



Pares de electroes do O

H_2O

angular

$104^\circ 20'$

sp_3

RMRPE

REGRA DA MINIMIZAÇÃO DA REPULSÃO ENTRE PARES ELECTRÓNICOS

A geometria molecular de menor energia é aquela que minimiza a repulsão entre os pares electrónicos de valência

Número de Ligações	C	N	O	F
1	sp	sp	sp ₂	sp ₃
2	sp	sp ₂	sp ₃	
3	sp ₂	sp ₃	sp ₃	
4	sp ₃	sp ₃	sp ₃	

NH_4^+ - tetraédrico

H_3O^+ - tetraédrico

Sumário 8 – Moléculas Poliatômicas 2

Hidrocarbonetos: Alcanos, Alcenos e Alcinos

- Estrutura Molecular, Tipos e Ângulos de Ligação
- Noções de Nomenclatura
- Momento Dipolar

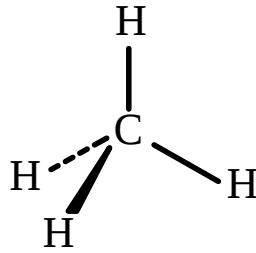
Grupos Funcionais: Álcool, Éter, Aldeído, Cetona, Ácido, Éster, Amina e Amida

- Estrutura Molecular, Tipos e Ângulos de Ligação, Pares Isolados
- Noções de Nomenclatura
- Momento Dipolar

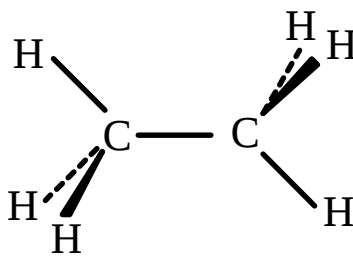
HIDROCARBONETOS

Alcanos

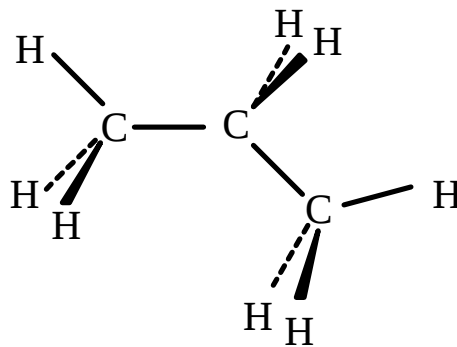
Metano



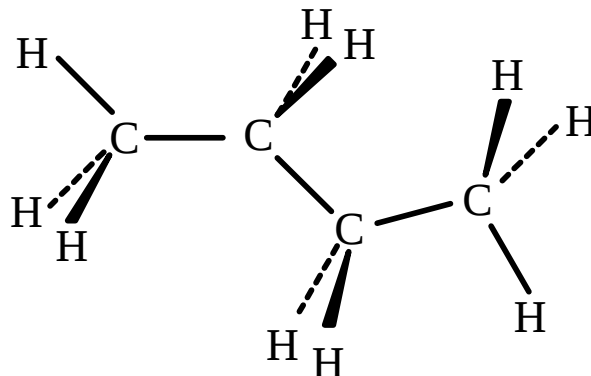
Etano



Propano

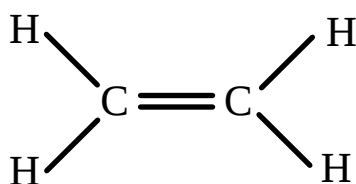


Butano

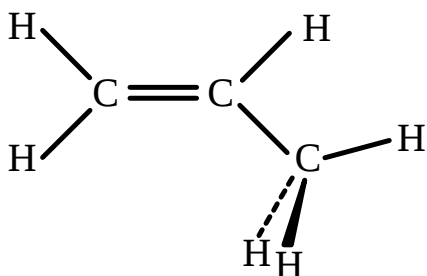


Alcenos

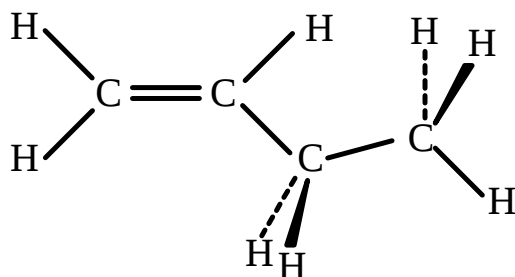
Eteno



Propeno

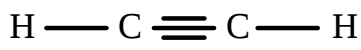


1-buteno

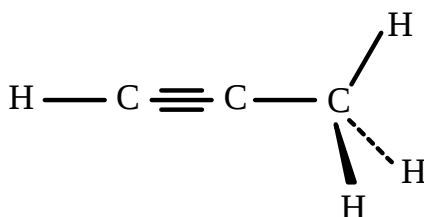


Alcinos

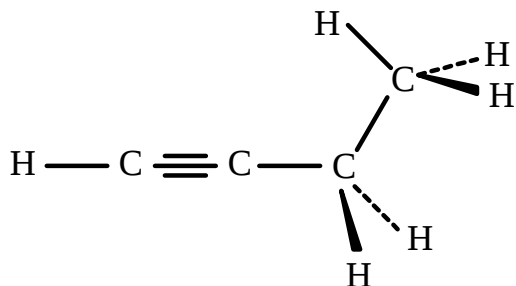
Etino



Propino

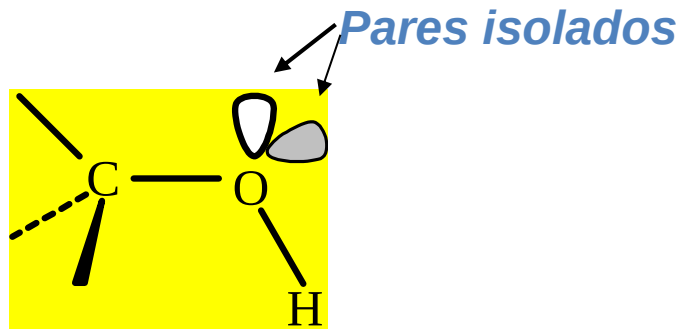


1-Butino

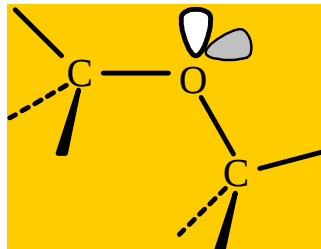


GRUPOS FUNCIONAIS

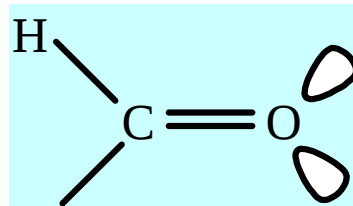
Álcool



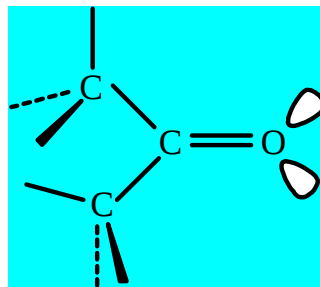
Éter



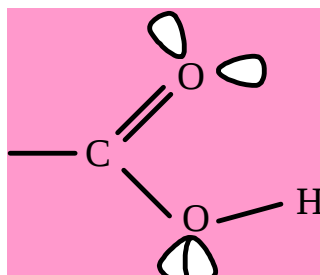
Aldeído



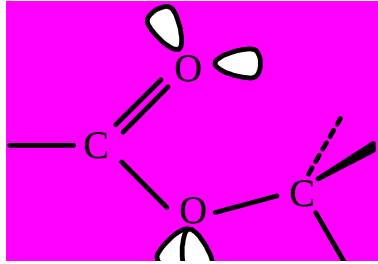
Cetona



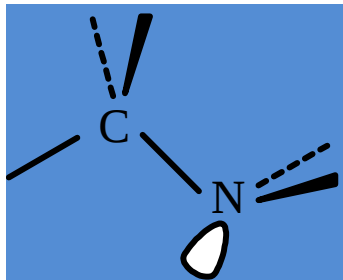
Ácido



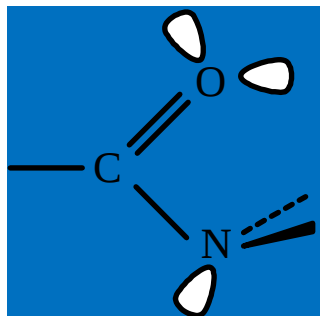
Éster



Amina



Amida



Problemas Poliatômicas

Descreva as estruturas das seguintes moléculas, indicando hibridações dos átomos, pares de electrões não partilhados, ângulos de ligação e tipos de ligação.



Sumário 9 - Revisão Integrada

Dualismo onda-corpúsculo

Estrutura do átomo

Propriedades periódicas

Moléculas diatômicas homonucleares

Moléculas diatômicas heteronucleares

Sumário 10 – Moléculas Poliatômicas 3

Orbitais Moleculares Deslocalizadas π e σ

- Polienos conjugados
- Benzeno e polienos cíclicos conjugados
- Grafenos
- Grafite

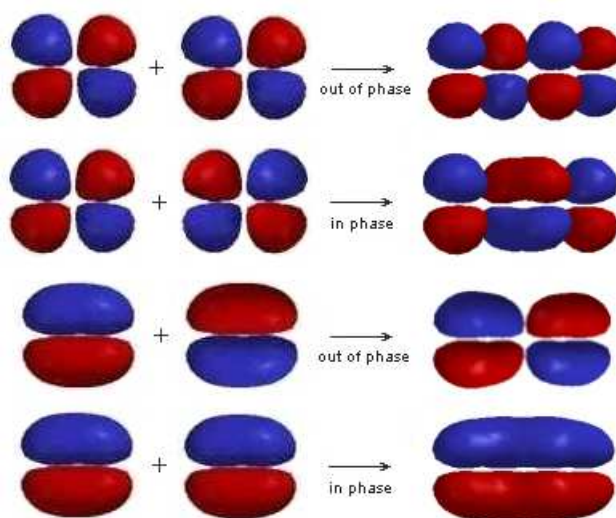
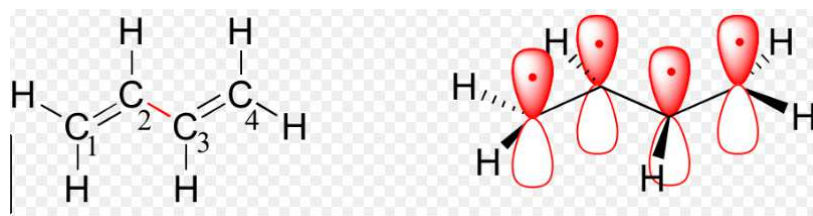
Cristais do 14º Grupo da Tabela Periódica

- Diamante
- Silício, Germânio, Estanho e Chumbo

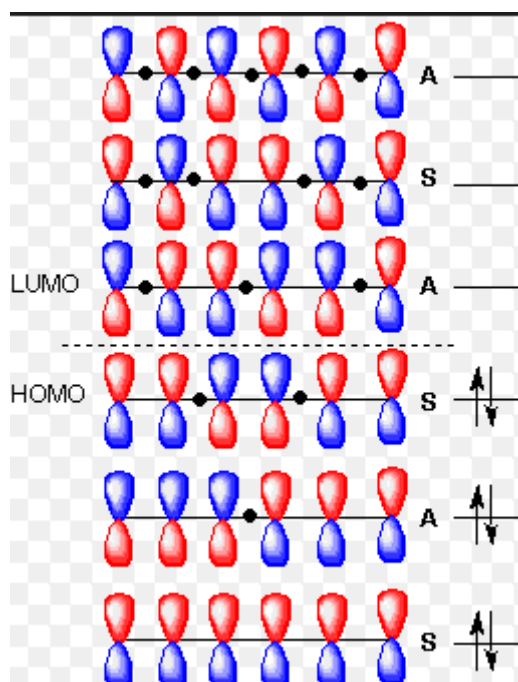
Sílica (SiO_2)

Deslocalização π

Butadieno - 4 OM π deslocalizadas

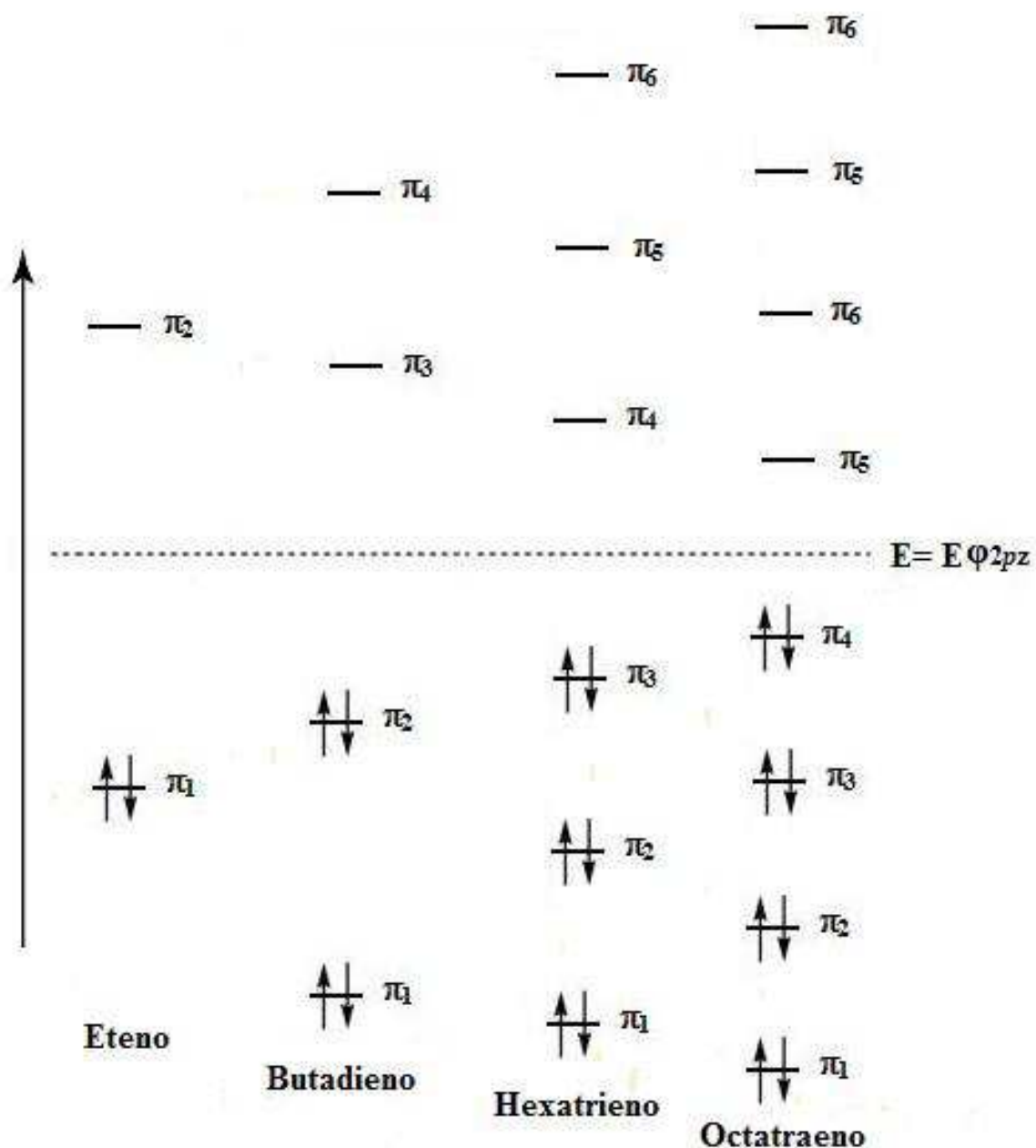


Hexatrieno - 6 OM π deslocalizadas



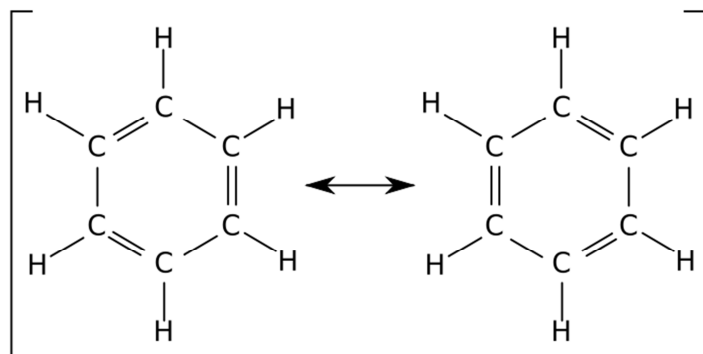
Polienos conjugados

Diagrama de energias das orbitais moleculares π para o eteno, 1,3-butadieno, 1,3,5-hexatrieno e 1,3,5,7-octatetraeno.



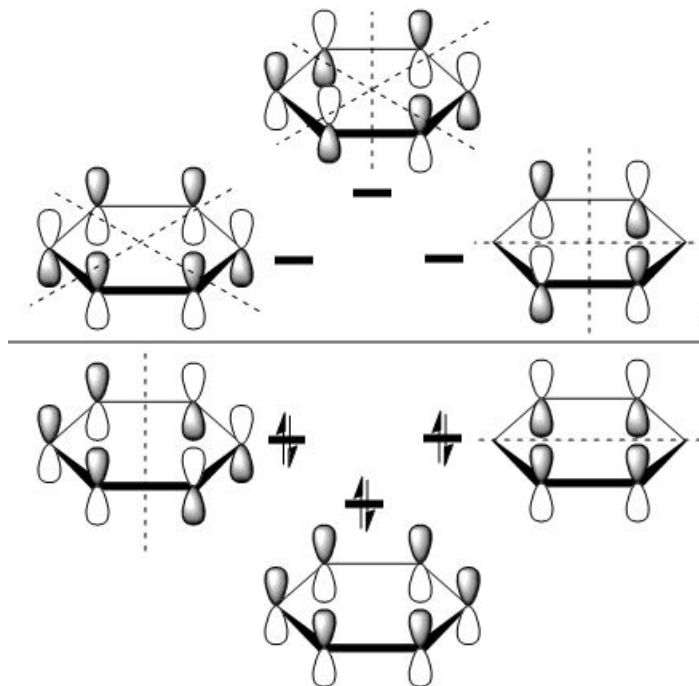
Polienos cíclicos conjugados

Benzeno (C_6H_6)

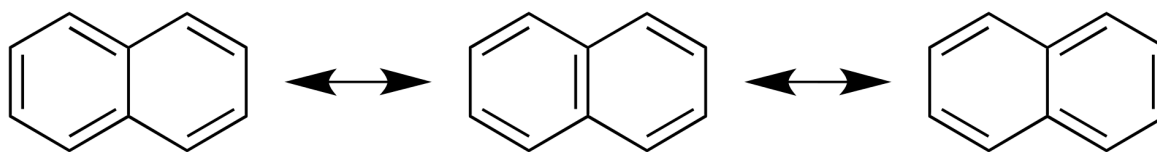


Estruturas de Kekulé para o benzeno

Orbitais moleculares π do benzeno

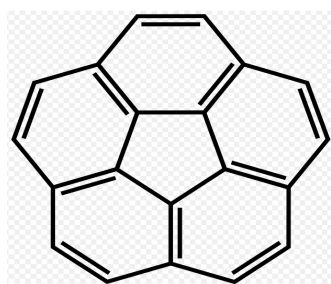
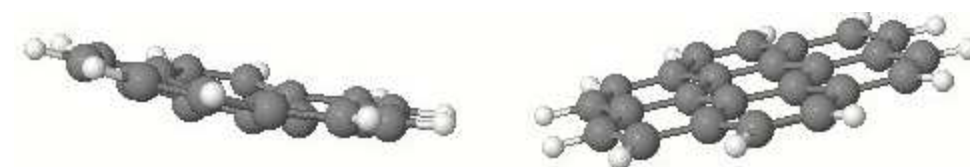
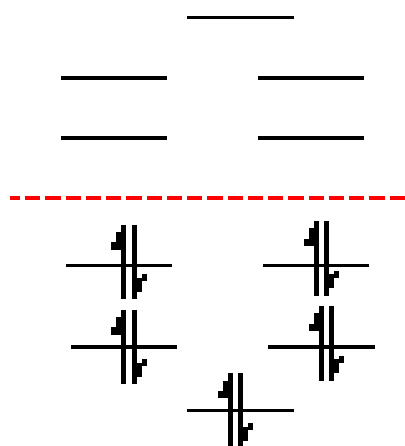


Outros polienos cíclicos conjugados

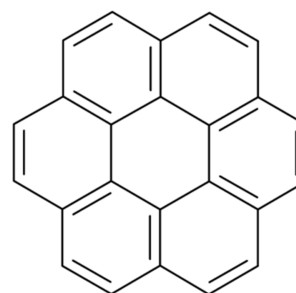


naftaleno, $C_{10}H_8$

As 10 orbitais moleculares π do naftaleno

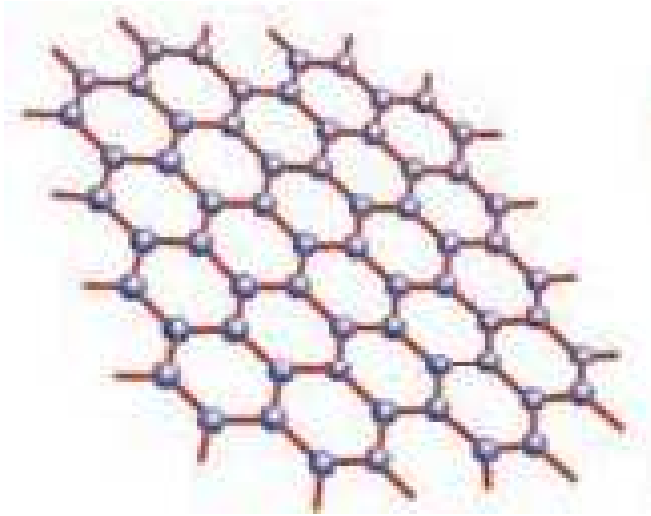


coranuleno, $C_{20}H_{10}$

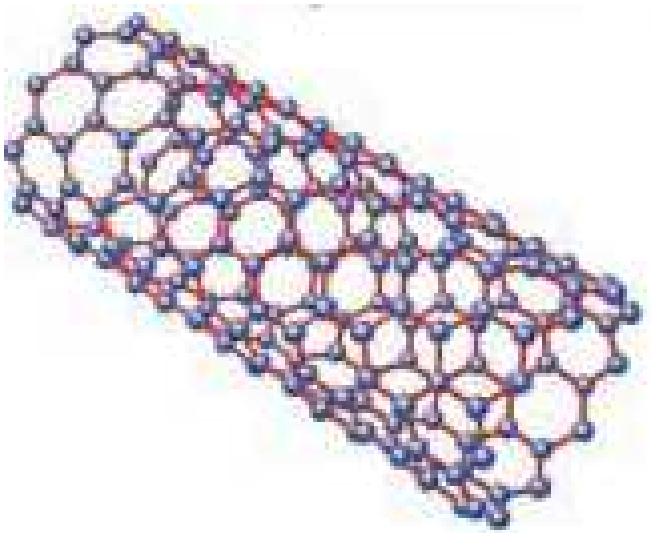


coroneno, $C_{24}H_{12}$

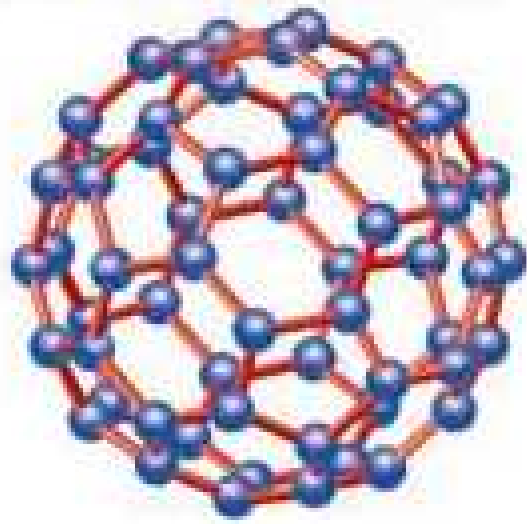
Grafenos



Grafeno



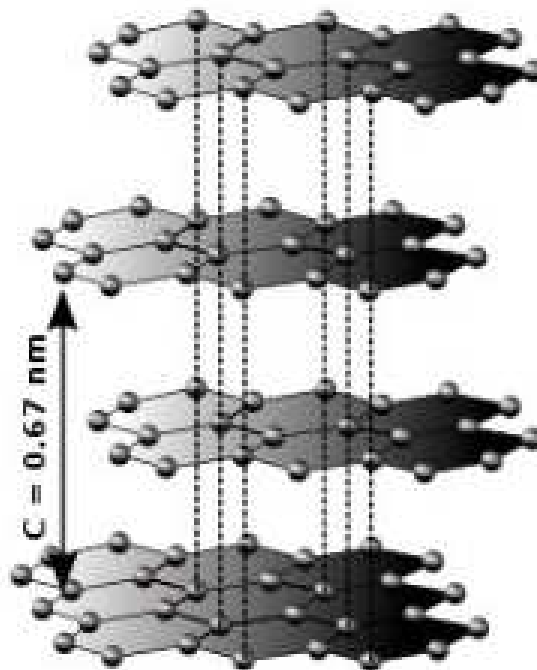
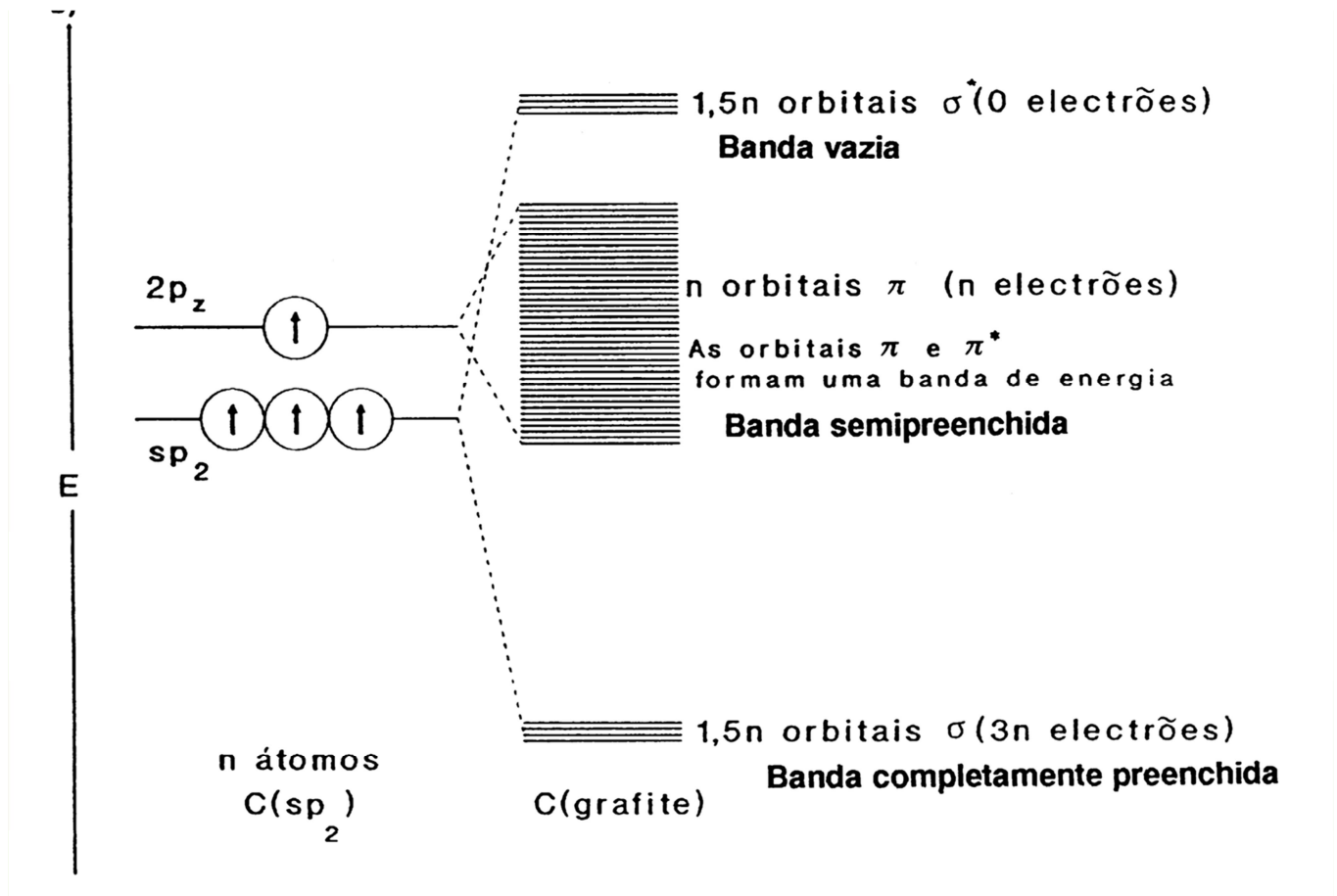
Nanotubo de carbono



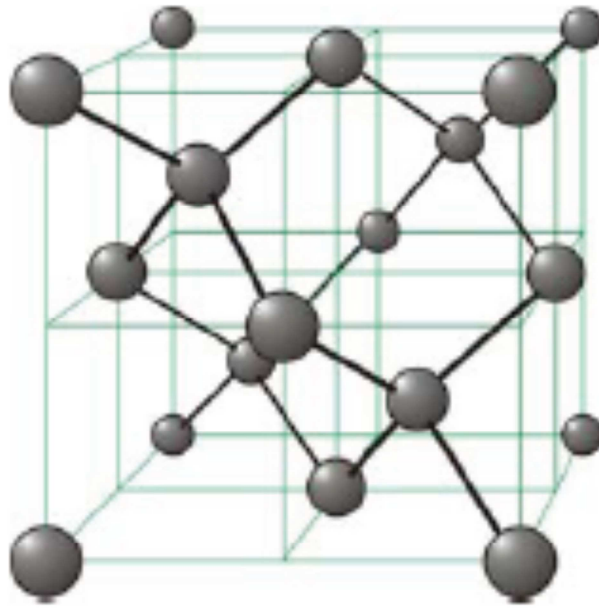
C₆₀

Grafite

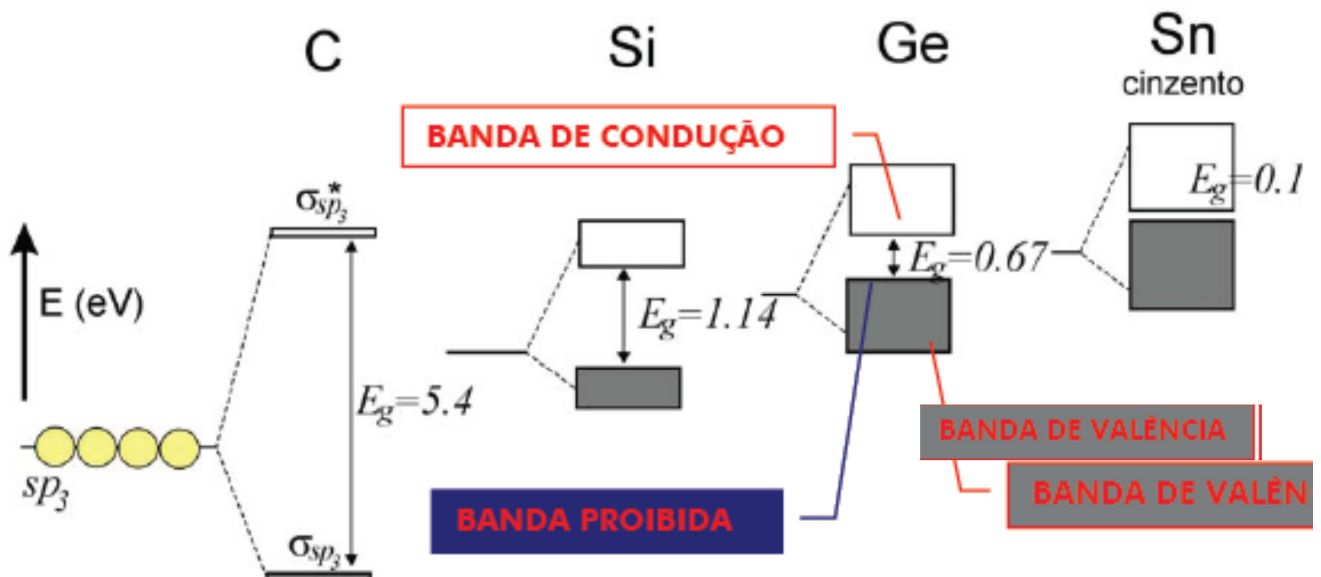
Diagrama de bandas de uma folha de grafite



Cristais Covalentes

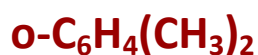


Estrutura do Diamante, $C(sp_3)$



Problemas

Descreva as estruturas das seguintes moléculas, indicando hibridações dos átomos, pares de electrões não partilhados, ângulos de ligação e tipos de ligação formada. Indique nos casos apropriados, a existência de orbitais deslocalizadas.



Sumário 11 – Forças Intermoleculares

Forças de Van der Waals

- Interações de Keesom (dip. permanente.-d. permanente.)
 - Factores condicionantes: μ , r , T
- Interações de Debye (dip. permanente.-d. induz.)
 - Factores condicionantes: μ , r , α
- Interações de London (dip. inst.-d. inst.)
 - Factores condicionantes: α , r
- Importância relativa das Forças de van der Waals

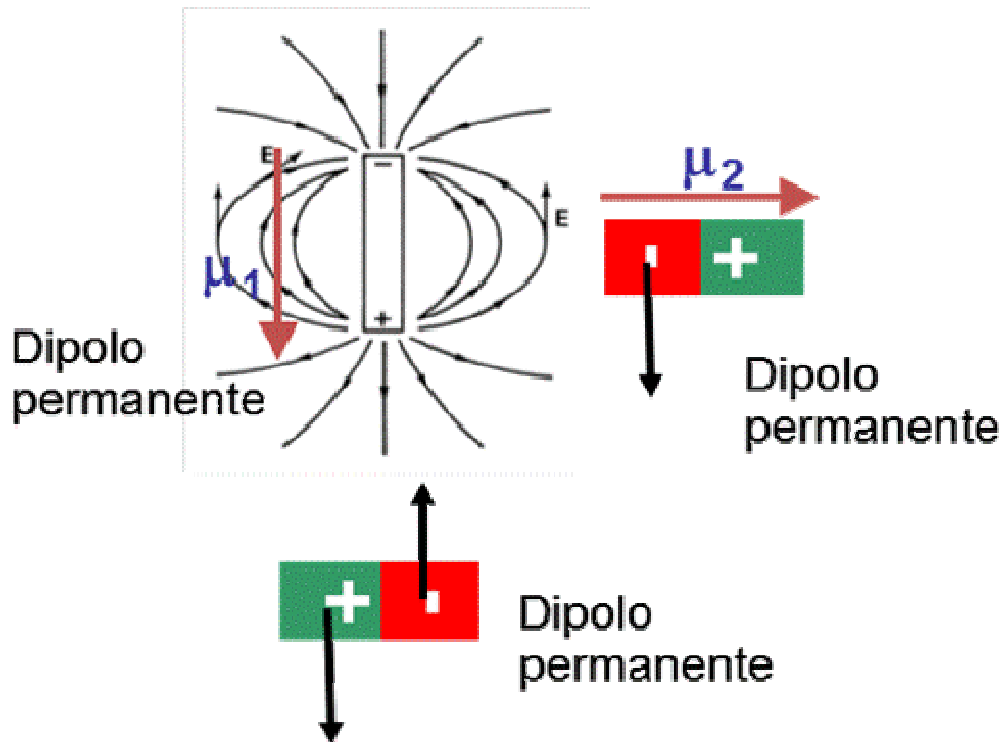
Ligação de Hidrogénio

Propriedades dos Compostos Moleculares

- Temperaturas de fusão e de ebulição
- Miscibilidade e solubilidade
- Viscosidade
- Tensão superficial

1. INTERAÇÕES DE KEESOM

Interação dipolo permanente-dipolo permanente

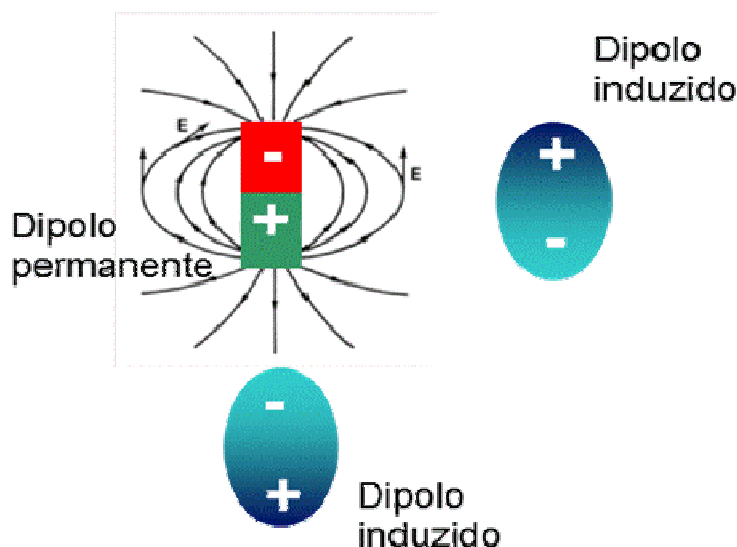


$$E_K = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{2}{3k_B T} \times \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6}$$

E_K depende: momento dipolar, μ
distância intermolecular, r
temperatura, T

2. INTERACÇÕES DE DEBYE

Dipolo permanente-dipolo induzido



$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

α - polarizabilidade

Gas raro	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Número de electrões	2	10	18	36	54
$\alpha (\text{\AA}^3)$	0,203	0,392	1,63	2,46	4,01

$$E_D = - \frac{\alpha_i \cdot \mu_j^2 + \alpha_j \cdot \mu_i^2}{r^6}$$

3. INTERACÇÕES DE LONDON

Dipolo instantâneo-dipolo instantâneo

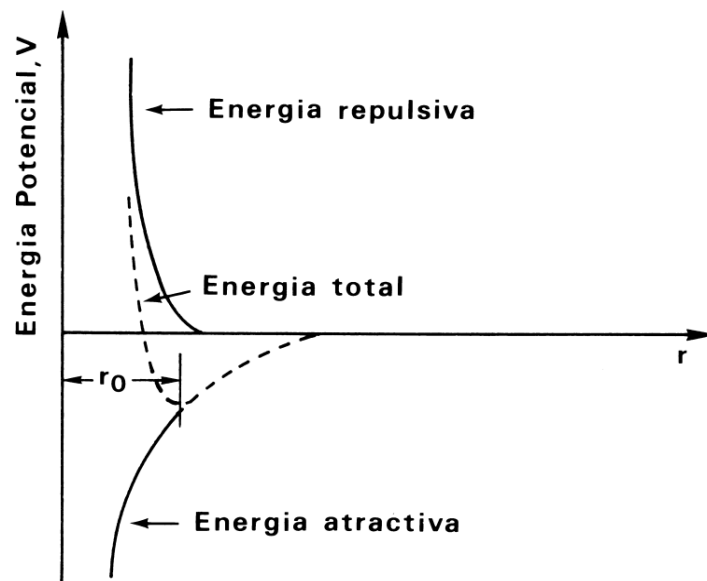
$$E_L = - \frac{3E_{i1}E_{i2}}{2(E_{i1} + E_{i2})} \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}$$

4. Energia de Van der Waals

$$E_p(\text{attract.}) = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2 \right] = -\frac{a}{r^6}$$

$$E_p(\text{repuls.}) = \frac{b}{r^n}$$

$$E_{vw} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^n}$$



r_0 -raio de Van der Waals, r_{vw}

Raios de Van der Waals e covalentes para o Hidrogénio, Azoto e Oxigénio ($r_{\text{VW}} \gg r_{\text{cov}}$).

	H	N	O
$r_{\text{VW}} (\text{\AA})$	1.0	1.5	1.4
$r_{\text{cov}} (\text{\AA})$	0.30	0.70	0.66

Importância relativa das forças de Van der Waals

Composto	μ (D)	α ($\text{\AA}^3$)	E_{Keesom} (kcal/mol)	E_{Debye} (kcal/mol)	E_{London} (kcal/mol)	E_{Total} (kcal/mol)
Ar	0	1.63	-0.000	-0.000	-2.03	-2.03
CO	0.12	1.99	-0.0011	-0.002	-2.09	-2.09
HI	0.38	5.40	-0.006	-0.027	-6.18	-6.21
HBr	0.78	3.58	-0.164	-0.120	-5.24	-5.52
HCl	1.03	2.63	-0.79	-0.24	-4.02	-5.05
NH ₃	1.50	2.21	-3.18	-0.37	-3.52	-7.07
H ₂ O	1.84	1.48	-8.69	-0.44	-2.15	-11.30

Conclusões:

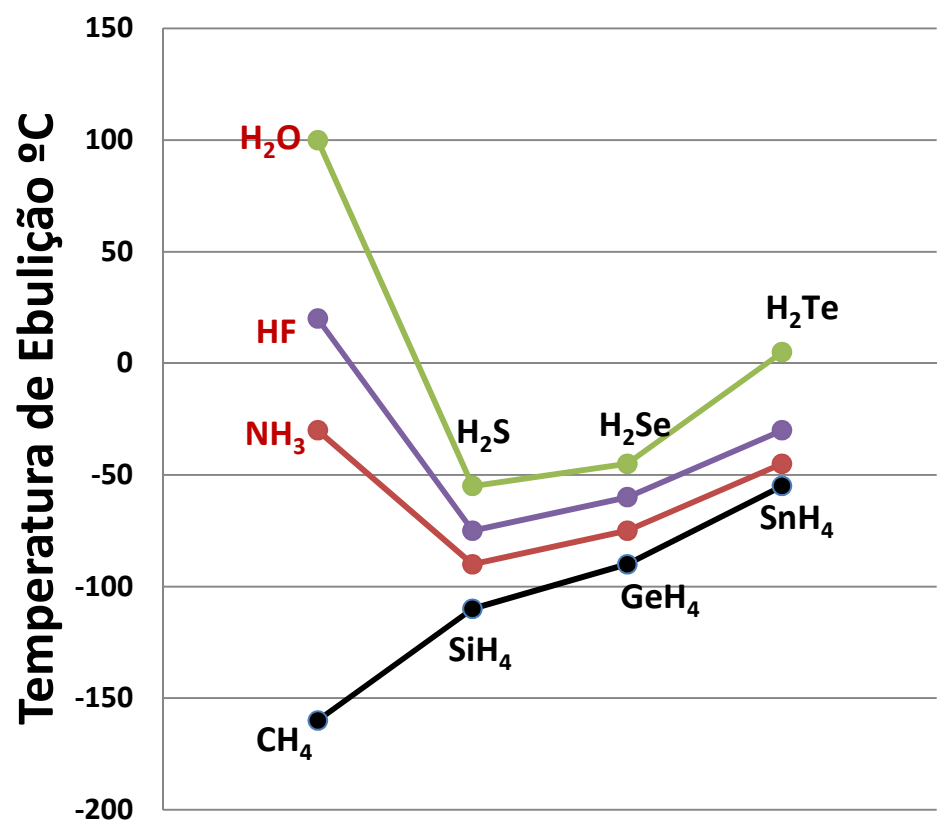
1. Interações de **Debye** têm em geral **pouca importância**.
2. Interações de **Keesom** são dominantes para moléculas de **momento dipolar elevado e polarizabilidade baixa**.

DICLOROBENZENOS

	α ($\text{\AA}^3$)	μ (D)	T_{eb} ($^{\circ}\text{C}$)
	15	2.50	180.5
	15	1.72	173
	15	0	174

3. Interações de London são dominantes para moléculas de grande polarizabilidade, mesmo tendo momento dipolar elevado.

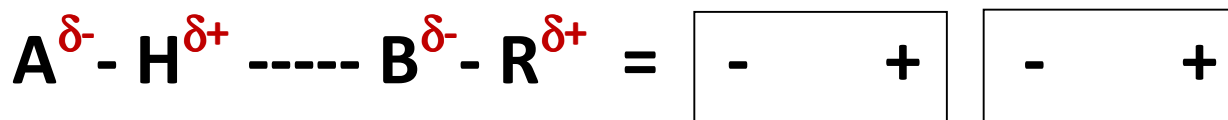
Ligação de Hidrogénio



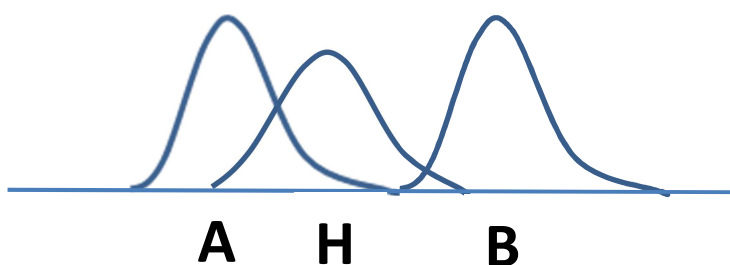
Composto		$\alpha(\text{\AA}^3)$	μ (D)	T_{eb} (°C)
O H₂C — CH₂	Óxido de etileno	4.95	1,89	10.6
C ₂ H ₅ OH	Etanol	4,95	1,69	79
C ₂ H ₅ F	Fluoroetano	4.96	1,94	-37,6
CH ₃ OH	Metanol	3,29	1,70	64,6

Teorias da Ligação de Hidrogénio

1. Teoria electrostática (Pauling: Keesom forte)



2. TOM aplicada à Ligação de H (carácter covalente)



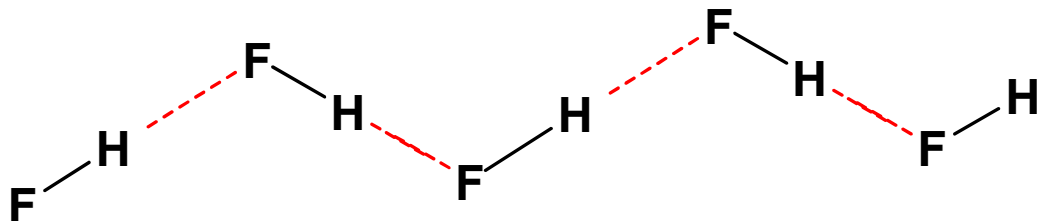
ENERGIA DA LIGAÇÃO DE HIDROGÉNIO

Ligação	Energia (kJ / mol)
O-H --- O	25
O-H --- N	20
N-H --- O	10
N-H --- N	25
N-H --- F	20
F-H --- F	30

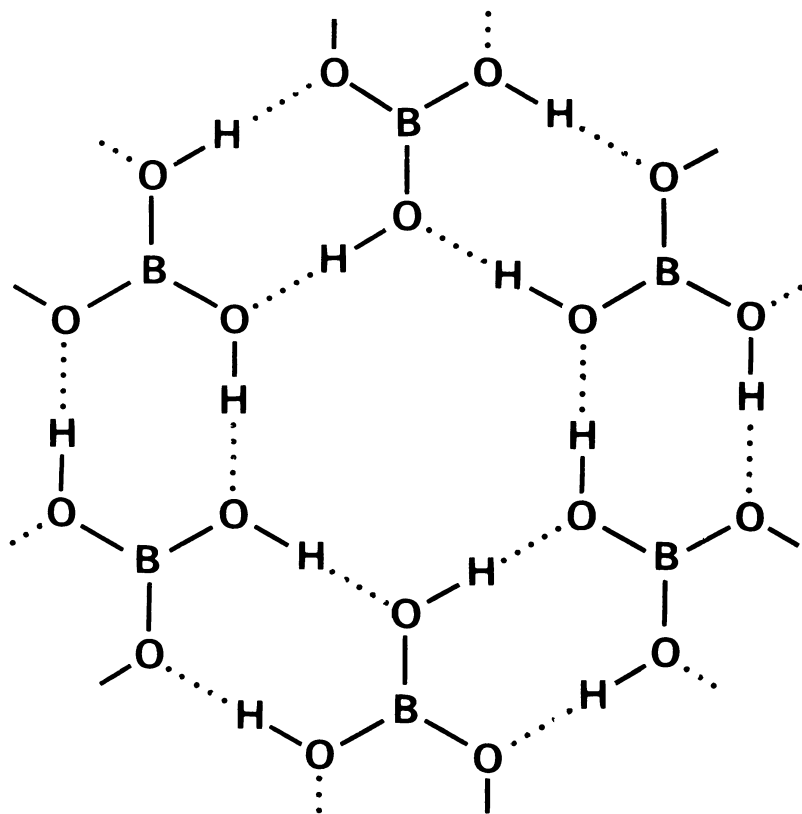
A Ligação de Hidrogénio é direcional

Espectroscopia de Raios X

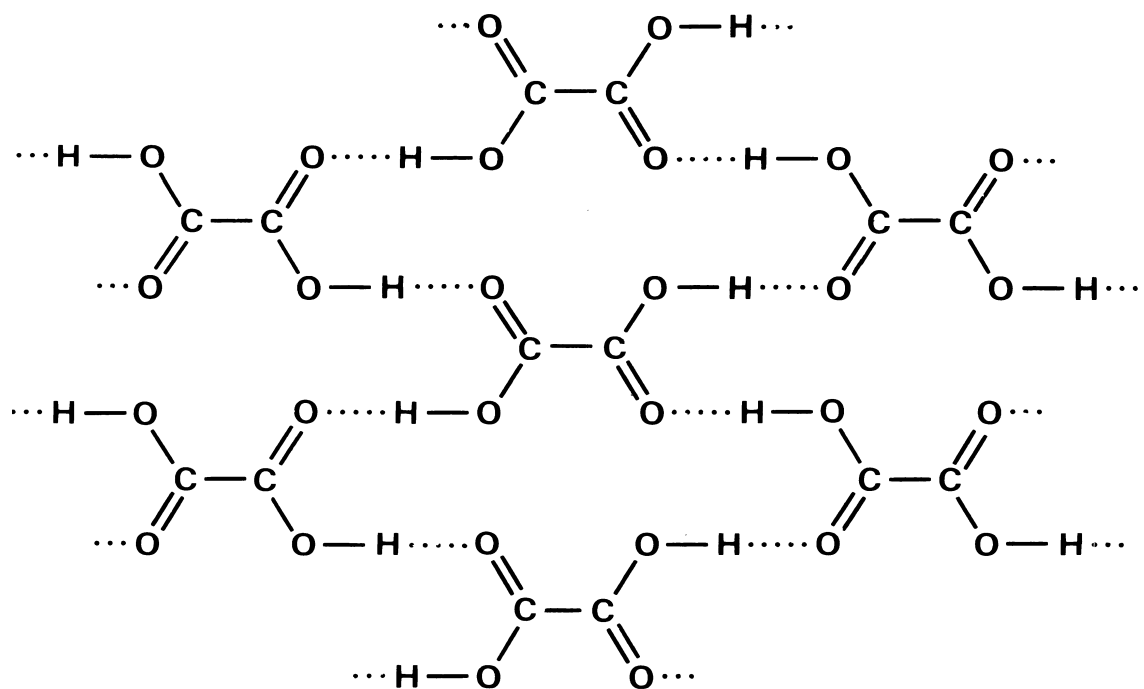
ÁCIDO FLUORÍDRICO (HF)



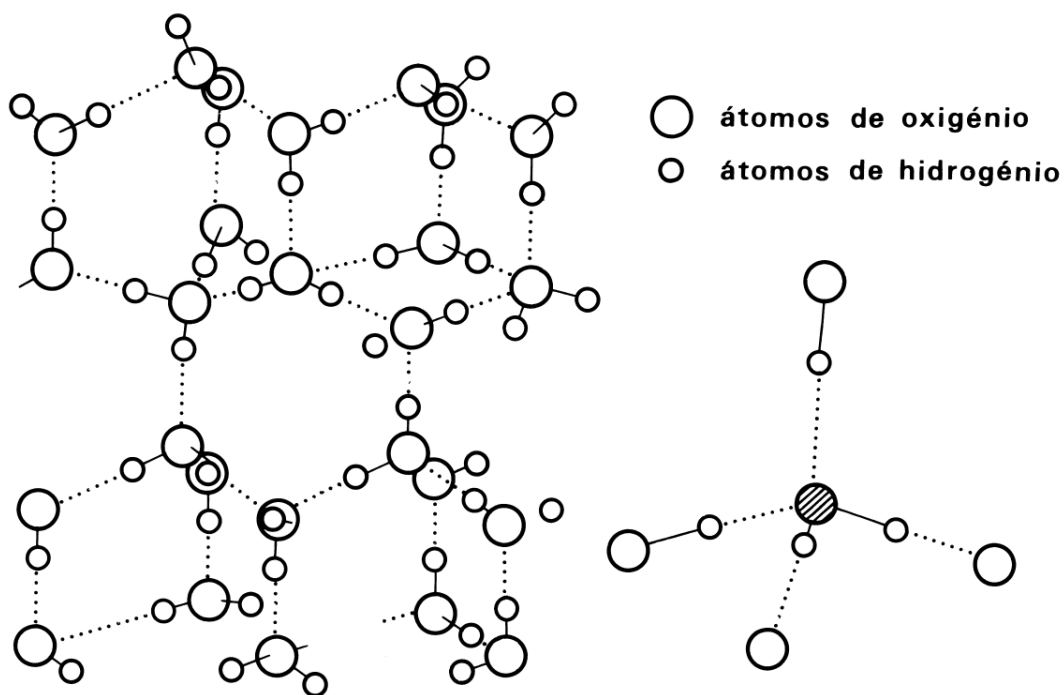
ÁCIDO BÓRICO (H_2BO_3)



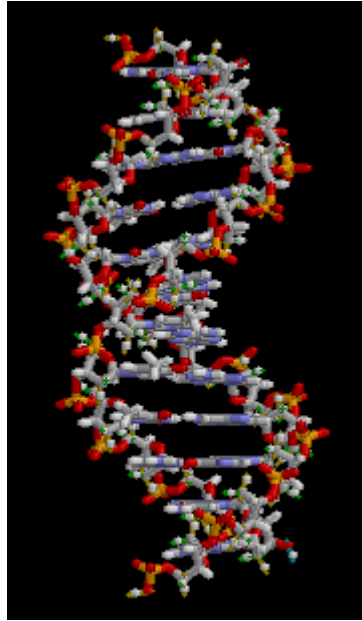
ÁCIDO OXÁLICO ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$)



GELO

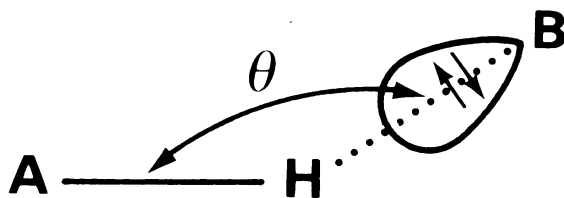


DNA



Conclusões:

1. As forças intermoleculares são anormalmente altas quando a molécula tem um **átomo de H** ligado a um dos 3 átomos mais electronegativos: **N, O ou F**.
2. O efeito é explicado pela presença de **LIGAÇÕES DE HIDROGÉNIO**.
3. O ângulo θ é $\approx 180^\circ$



Propriedades dos Compostos Moleculares

- Temperaturas de fusão e de ebulição
- Miscibilidade e solubilidade (**Trabalho 2**)
- Viscosidade
- Tensão superficial