

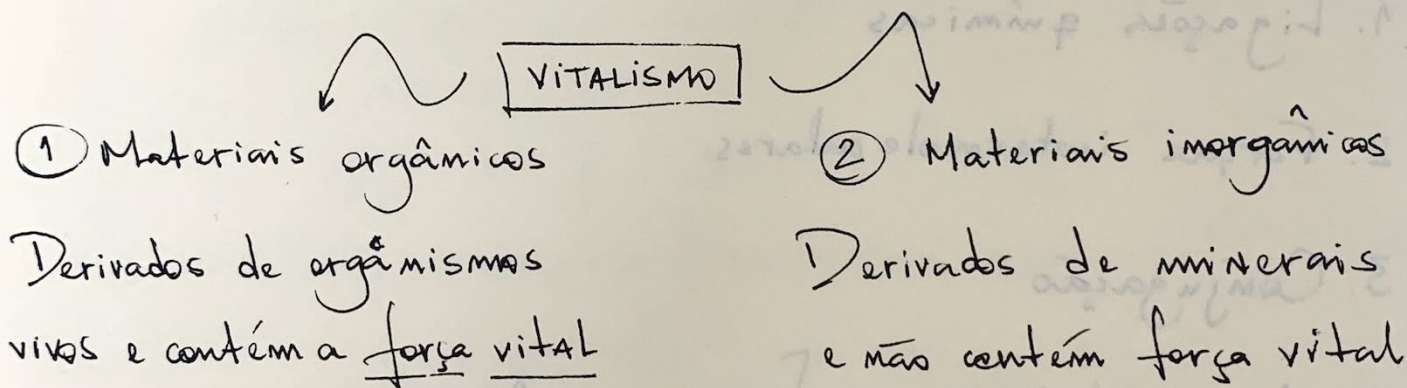
22) Qual a importância da química orgânica?

→ Distinção entre diferentes tipos de materiais

"Viver de raízes, folhas e frutos. Mas, não se pode comer terra".

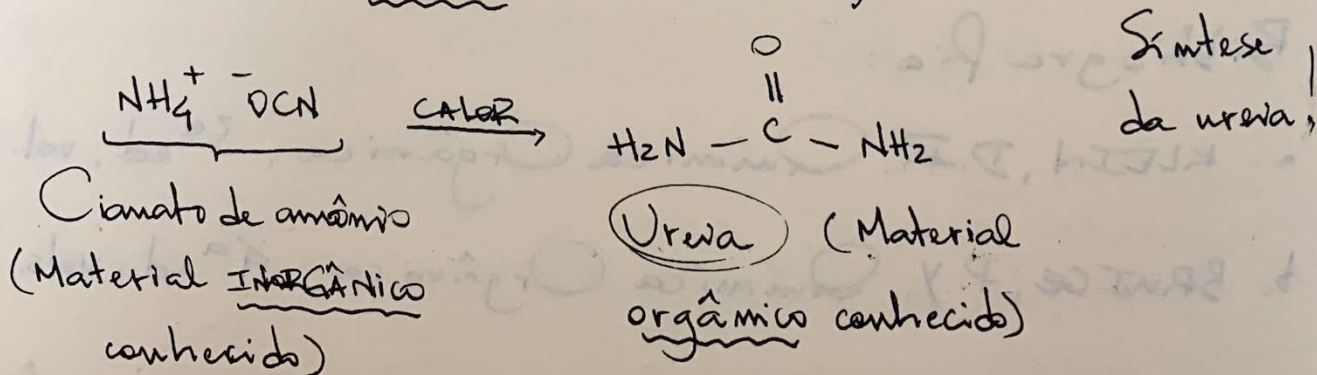
"Pode se aquecer queimando galhos, mas, não se pode queimar rochas"

→ + Boyle, Dalton, Lavoisier
• 1807: Jöns Jakob Berzelius (1779 - 1848)



→ Substâncias orgânicas não seriam replicáveis em laboratório, pois não havia como criar a força vital

• 1828: Friedrich Wöhler (1800 - 1882)



⇒ Pela 1ª vez, um material orgânico tinha sido produzido em laboratório, sem qualquer tipo de força vital!

↳ Química Orgânica: compostos de C!

Natureza

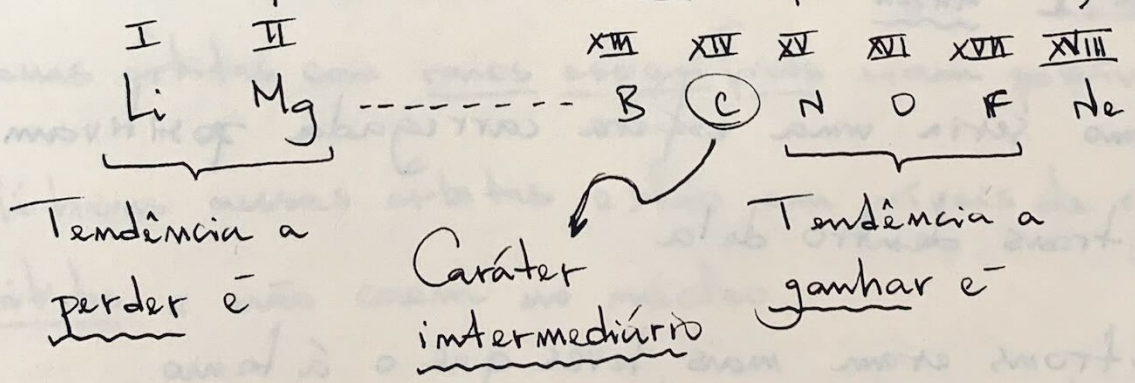
Sintéticos

- Proteínas
- Lipídios
- Vitaminas
- Carboidratos
- DNA/RNA
- Algodão
- Seda
- Petróleo
- Óleo
- Gás Natural

- Fármacos
- Nylon
- Poliéster
- Plástico
- Borracha*
- SuperBonder
- Teflon
- Kevlar

~ 16 milhões de compostos orgânicos

↳ Caráter especial do carbono (família XIV)



Módulo 1: Ligações químicas (Cap. 1 - Bruice e Klein)

1.1


↳ Ligações químicas e Química Orgânica: estudo do comportamento dos elétrons

↳ História relacionada ao modelo atômico

24) \rightarrow 1808: John Dalton (1766 - 1844)

Elétron?!

(Slide)


Modelo da bola de bilhar \rightarrow 

- Átomo indivisível, mínimo sólido e sem partícula menores
- Cada elemento tem seu próprio átomo
- Reações e ligações: rearranjo dessas esferas

\rightarrow 1899: J. J. Thomson (1856 - 1940)

Elétron!

(Slide)

Modelo do pudim de passas \rightarrow 

- Principal avanço: Elétron \rightarrow partícula com carga negativa e MASSA
- Átomo seria uma esfera carregada positivamente com elétrons dentro dela
- Elétrons eram mais leves que o átomo

\rightarrow 1911: Ernest Rutherford (1867 - 1934)

(Slide)

Elétrons e núcleo!

Modelo planetário \rightarrow



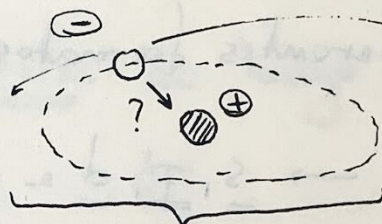
• Descoberta do núcleo atômico, responsável por grande parte da massa, em um volume pequeno

• O núcleo seria rodeado por elétrons

• Núcleo atômico teria prótons e nêutrons
⊕ Chadwick, 1932

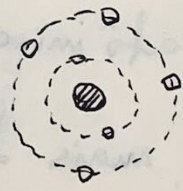
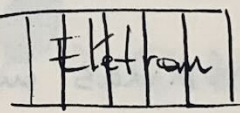
→ 1913: Niels Bohr (1885 - 1962) e a física quântica

Ⓛ Número crescente de fenômenos não conseguiam ser explicados pela física clássica de Newton e Maxwell.

Outro problema:  Como o elétron não "cai" na direção do núcleo?

(Slide)

Rutherford

Modelo de órbitas circulares →  

• Apenas órbitas com raios específicos eram possíveis

• Elétrons nessas órbitas estão em níveis de energia permitidos e não caem no núcleo

• Elétrons transitam entre os níveis, absorvendo ou emitindo energia (luz!)

→ 1925: de Broglie, Heisenberg, Schrödinger, Born
(1892 - 1987) (1901 - 1976) (1887 - 1961) (1882 - 1970)

26

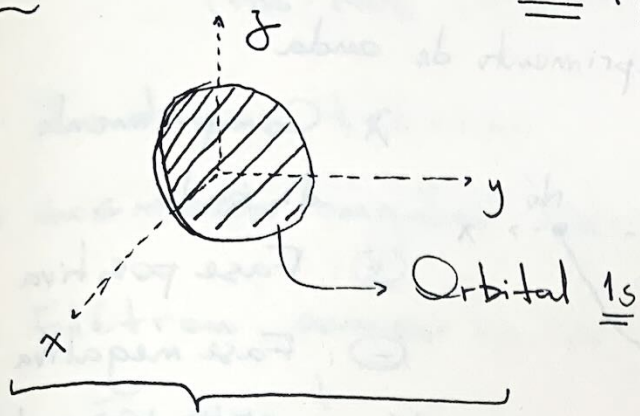
Modelo probabilístico \rightarrow



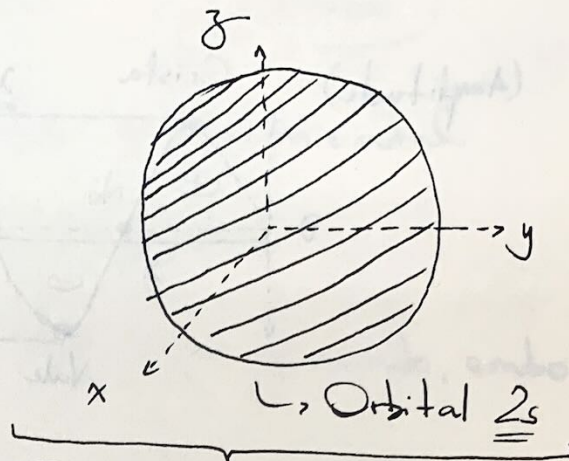
Elétron?

- Elétron se comporta como partícula e ONDA e não é possível saber, exatamente, onde ele está
 - Só podemos saber determinadas regiões do espaço nas quais um elétron com dada energia tem altas chances de estar
 - Essas regiões são os orbitais atômicos
 - Orbitais de diferentes formatos têm diferentes "nomes" (letras) \rightarrow s, p, d e f
 - Orbitais atômicos podem estar em camadas mais próximas ou mais distantes do núcleo (Tabela Periódica), representadas por números \rightarrow 1s, 2s, 3s, 4s ...
 - Ou seja, orbitais atômicos são diferentes regiões nas quais o elétron com aquela energia tem as maiores chances de ser encontrado.
- \rightarrow Cada tipo de orbital atômico (s, p, d, f) representa uma diferente região no espaço.
- \hookrightarrow Q.O.: foco nos orbitais s e p

a.) Orbital s: Esférico



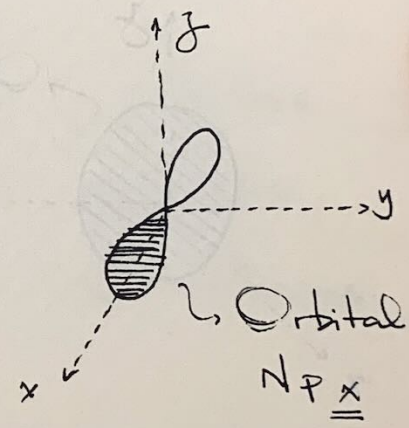
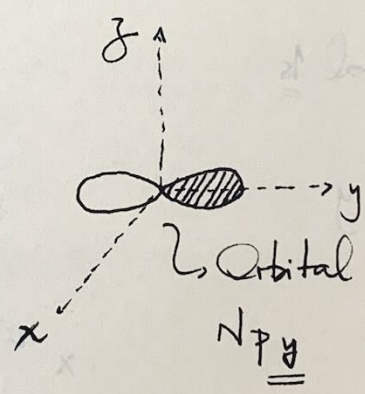
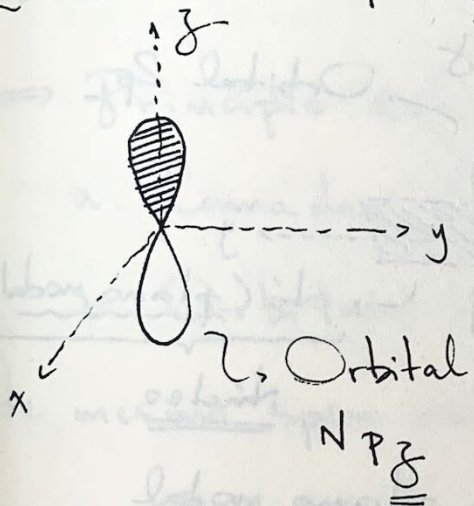
1s → 2s



90% a 95% de chance de o elétron estar nessa região esférica.

Quanto maior a camada (1, 2, 3...), mais longe do núcleo e maior o volume.

b.) Orbital p: Halteres ao longo dos eixos

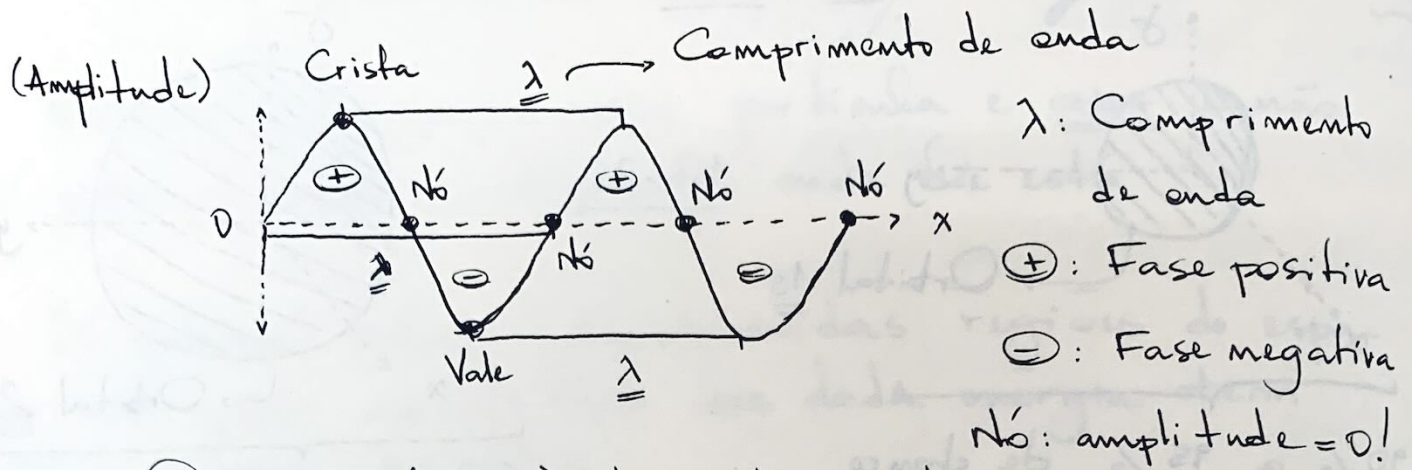


Enquanto existe apenas um "tipo" de orbital s, por ser esférico, cada direcionalidade do p produz um tipo diferente

Orbitais Np_x , Np_y e Np_z são indistinguíveis energeticamente, sendo DEGENERADOS.

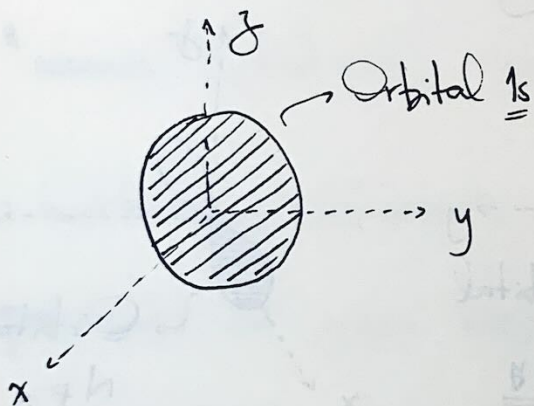
Parte hachurada e vazia: fases do orbital
↳ partícula ≡ onda!

28) REVISÃO: Mecânica ondulatória

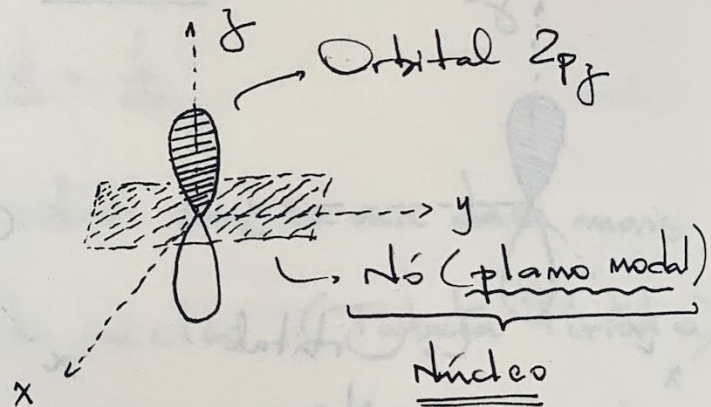


→ O sinal (FASE) da onda muda sempre que passa por um Nó.

• Para orbitais, o raciocínio é o mesmo:



- Não tem nós!
- Apenas uma fase



- Tem um plano nodal
- A fase inverte ao passar pelo plano nodal.

! A troca de fase NÃO É uma troca de carga!

Um orbital atômico não tem carga e apenas o elétron é negativo.

O elétron NÃO É negativo em uma região e positivo na outra; ele é sempre negativo.

→ 1925: Stern, Dirac e Pauli
 (1888-1969) (1902-1984) (1900-1958)

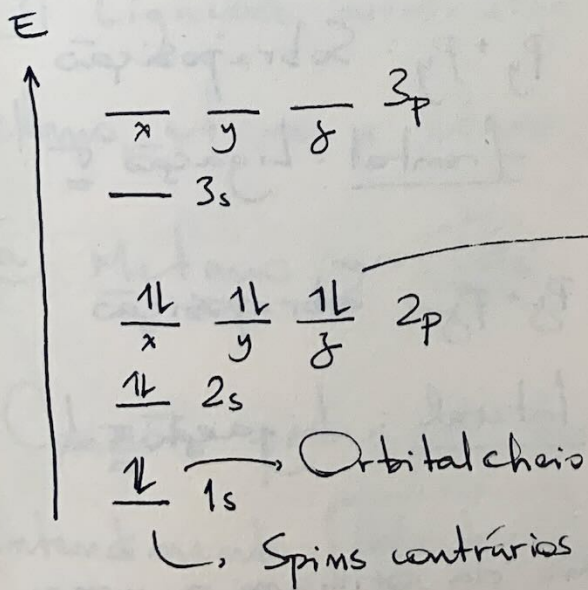
elétron

- Indícios teóricos e comprovação experimental do momento angular intrínseco do elétron.
- Elétron comporta-se como se estivesse girando, embora não gire!
- Momento angular intrínseco: spin ($+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$)
- Cada orbital pode conter até 2 elétrons, com spins contrários.

⇒ Princípio Auf-bau de preenchimento de orbitais

- Camadas (1,2,3...) são preenchidas primeiro
- Orbitais degenerados: preenchidos com elétrons de mesmo spin antes de emparelhar

c. Orbital com até 2 elétrons com spins contrários



Elétrons desemparelhados em todos antes de emparelhar

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots$

Distribuição eletrônica de Linus Pauling

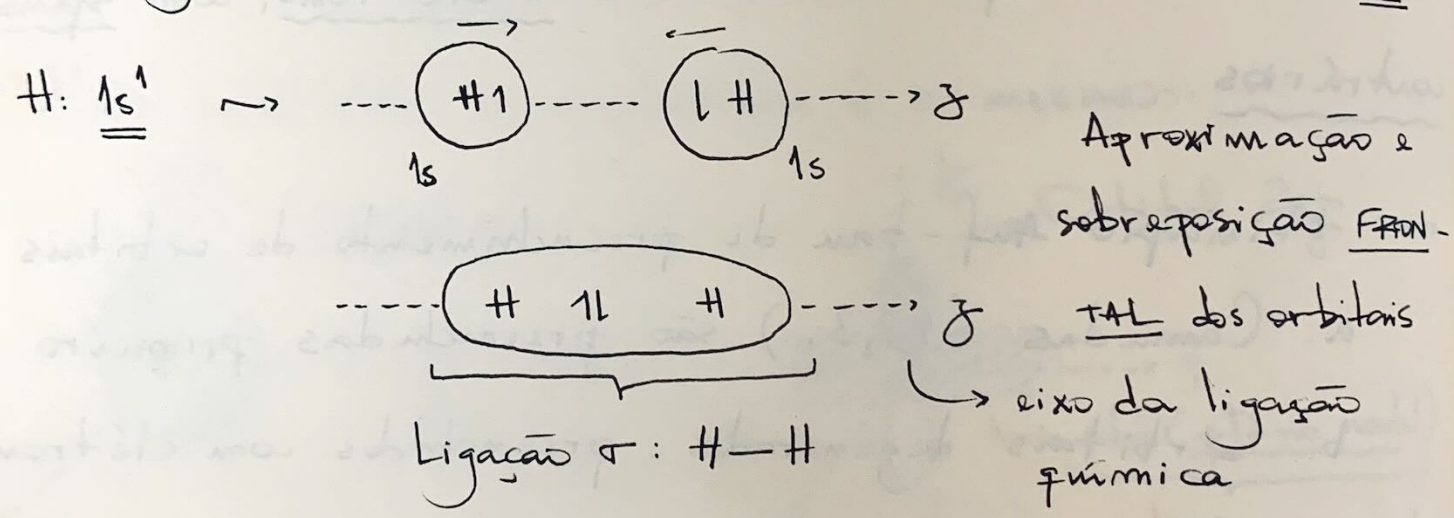
30) \rightarrow Como isso ajuda a entender a ligação química?

1.2) Ligações σ (sigma) e π (pi)

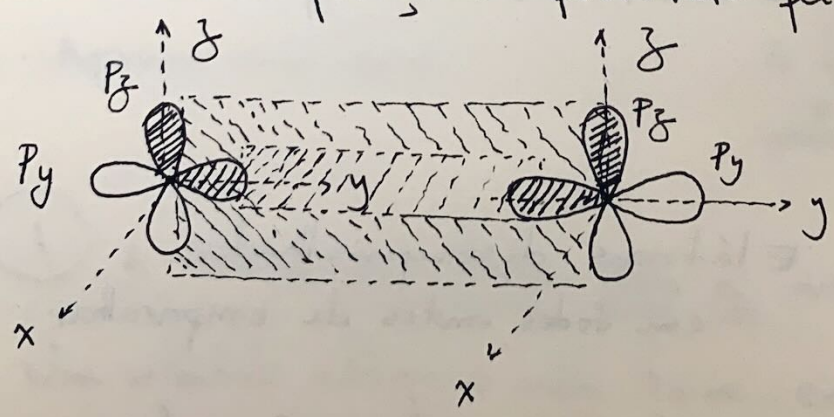
Ligações químicas covalentes são estabelecidas pela sobreposição de orbitais atômicos

O tipo da ligação (σ/π) é determinada pela DIREÇÃO dos orbitais

EX.: Ligação química entre dois átomos de H \rightarrow H₂



EX.: Sobreposições possíveis para orbitais p:



$p_y + p_y$: Sobreposição frontal: Ligação σ !

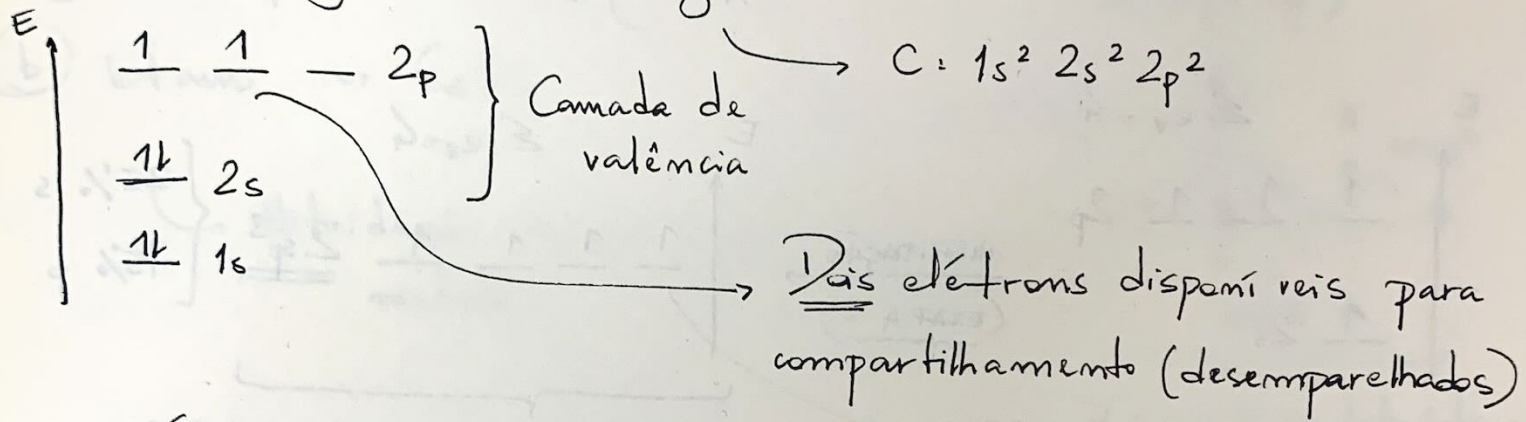
$p_z + p_z$: Sobreposição lateral: Ligação π !

\Rightarrow A sobreposição lateral de orbitais dá origem a uma ligação π .

• Por ser uma sobreposição menos eficaz que a frontal, uma ligação π entre dois átomos é mais fraca que uma ligação σ entre os mesmos átomos.

• Orbitais s NÃO GERAM ligações π , pois a sobreposição sempre é frontal.

Pergunta: Considere a configuração eletrônica do carbono e seu diagrama de energia:



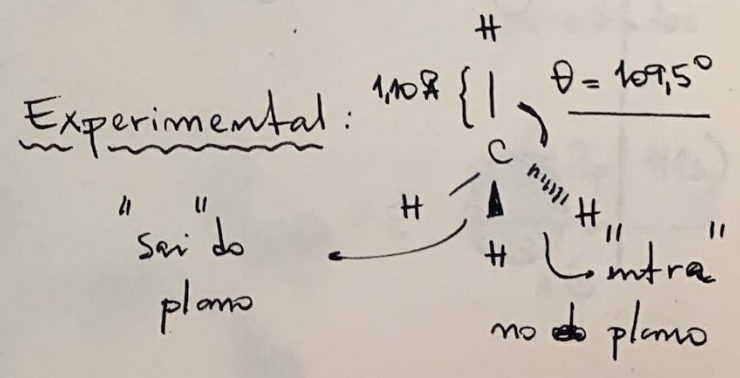
~ Se o carbono possui apenas 2 elétrons desemparelhados na camada de valência, como ele faz 4 ligações no metano (CH_4), por exemplo?

1.3 Ligações covalentes e geometria molecular do metano, etano, eteno e etino.

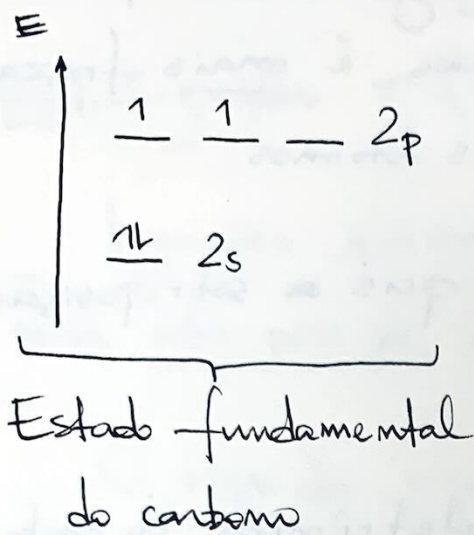
a) Metano ~> CH_4

Conceito principal para o

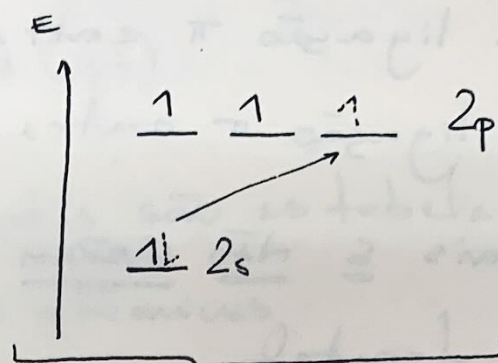
entendimento: **Hibridação**



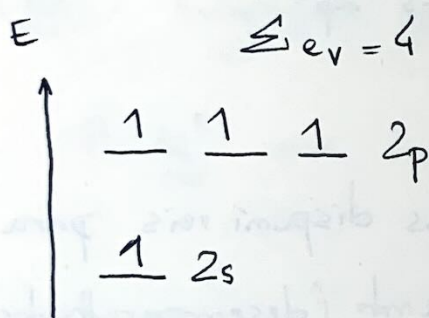
32) Hibridação de orbitais atômicos:



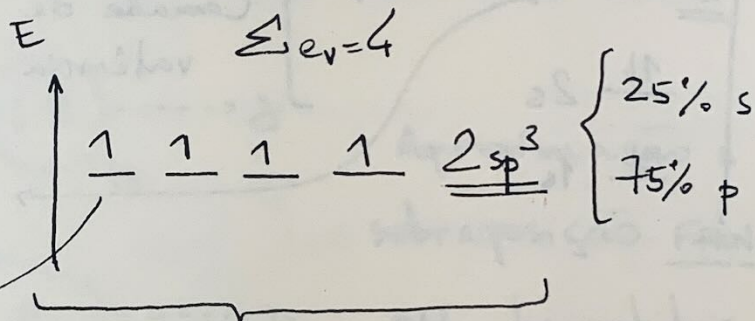
PROMOÇÃO
(ETAPA 1)



- 4 elétrons desemparelhados
- Orbitais com E diferentes
- ligações com comprimentos iguais



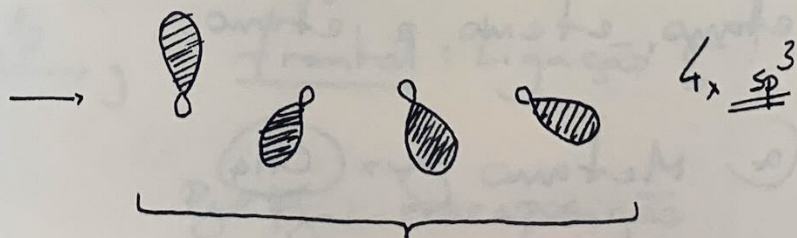
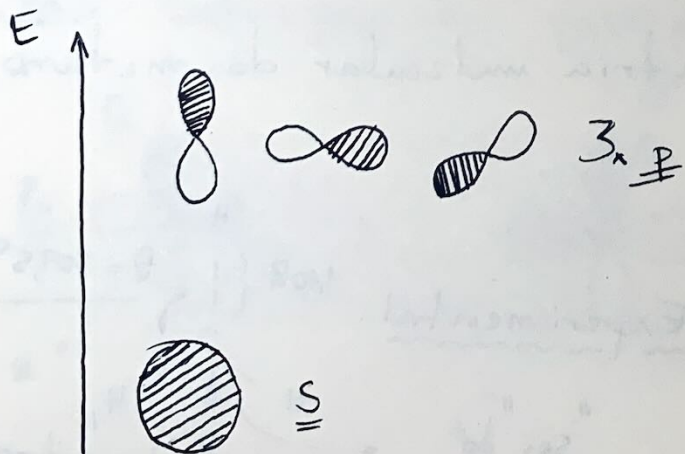
HIBRIDAÇÃO
(ETAPA 2)



Energia intermediária!

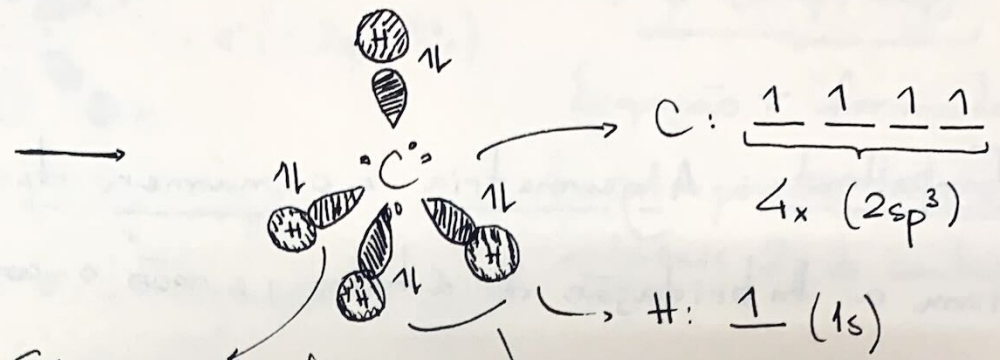
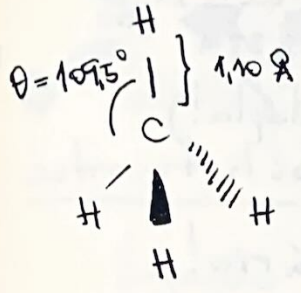
- 4 orbitais híbridos (do tipo sp^3) iguais

→ Geometricamente, como fica? (Slide)



Para minimizar a repulsão, os 4 orbitais adotam uma estrutura tetraédrica (CH_4)

→ Então, as ligações químicas do CH_4 são descritas:



Sobreposição frontal

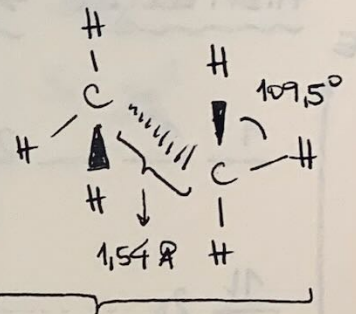
$\sigma (C 2sp^3, H 1s) \times 4$

$\theta = 109,5^\circ$
(Ângulo entre orbitais do tipo sp^3)

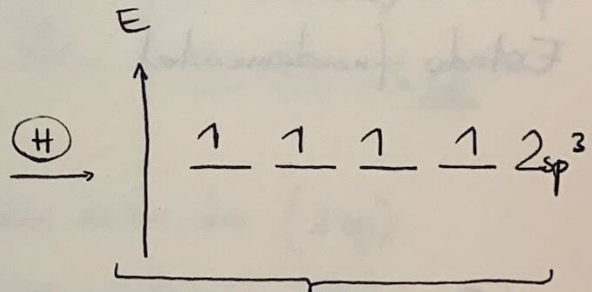
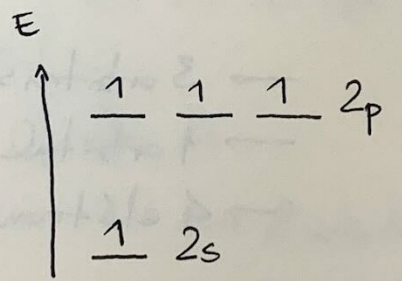
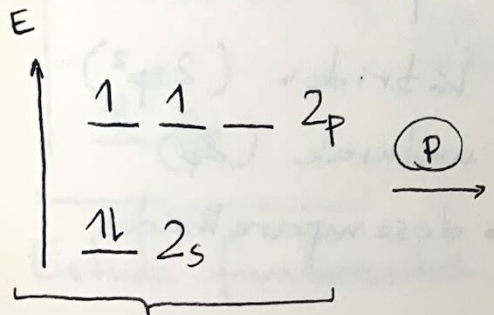
(b) Etano $\approx C_2H_6$

Experimental:

↳ Hibridação similar a do metano.

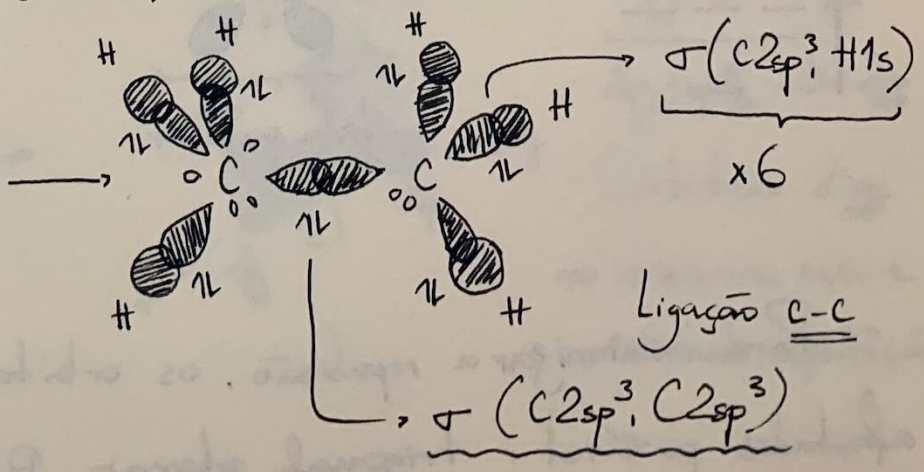


Geometrias tetraédricas



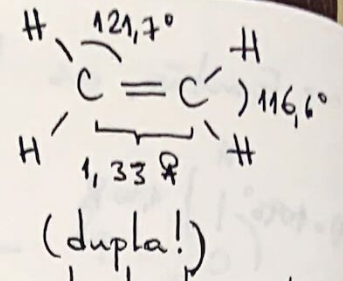
Geometricamente:

(Slide)



34 (C) Eteno \rightarrow C_2H_4

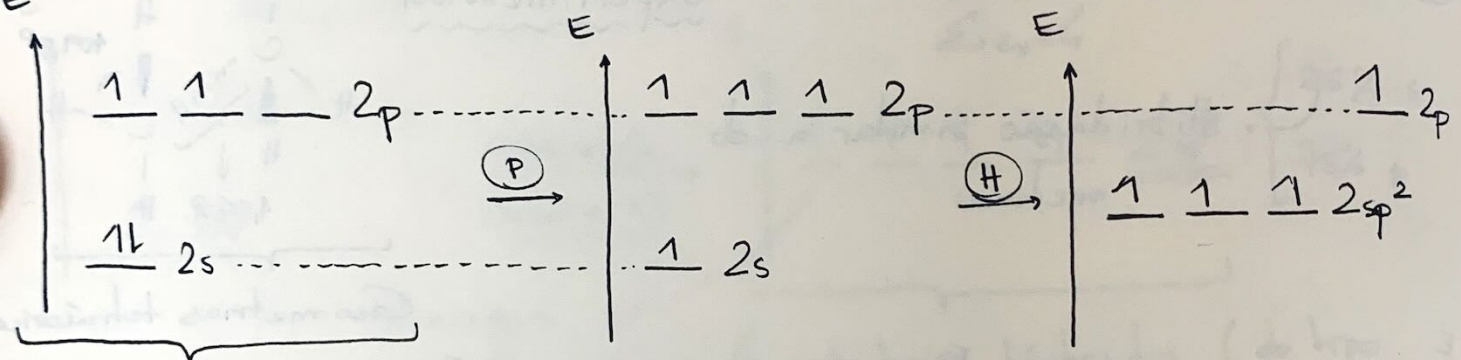
Experimental:



Importante: A geometria e o número de substituintes ditam a hibridação do átomo, e não o contrário!

EX.: $CH_4 \rightarrow$ 4 substituintes: tetraédrico \therefore $4 \times sp^3$
 $C_2H_4 \rightarrow$ 3 substituintes: trigonal planar \therefore $3 \times sp^2$

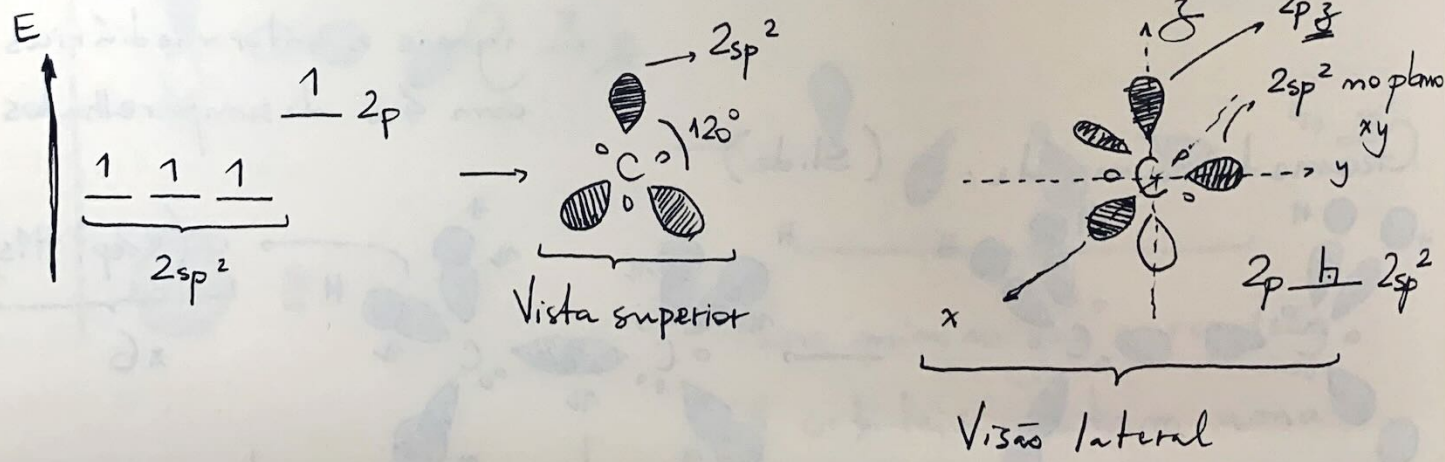
Hibridação similar:



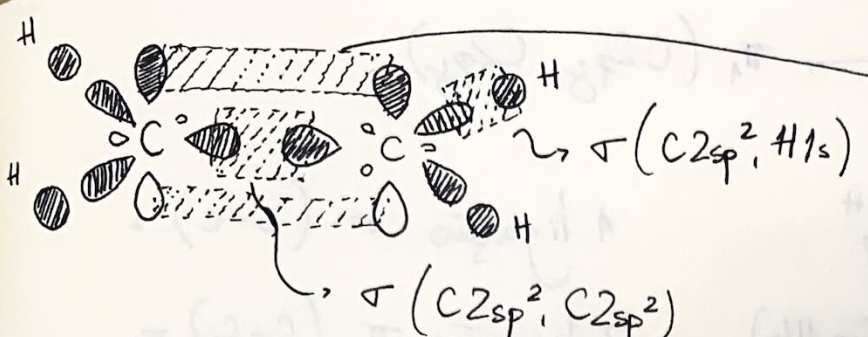
Estado fundamental

- \rightarrow 3 orbitais híbridos ($2sp^2$)
- \rightarrow 1 orbital natural ($2p$)
- \rightarrow 4 elétrons desemparelhados

Geometricamente: (Slide)



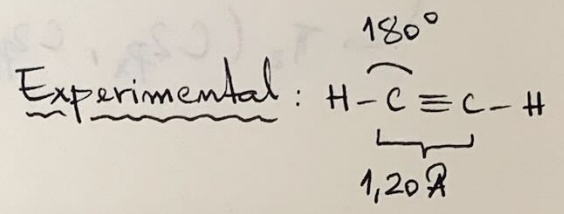
\rightarrow Para minimizar a repulsão, os orbitais sp^2 ficam o mais afastados possível: trigonal planar, $\theta \sim 120^\circ$



$\pi (C2p, C2p)$
 Ligação π formada pela sobreposição lateral dos orbitais 2p do carbono

Ligação $\sigma + \pi =$ ligação $C=C$!

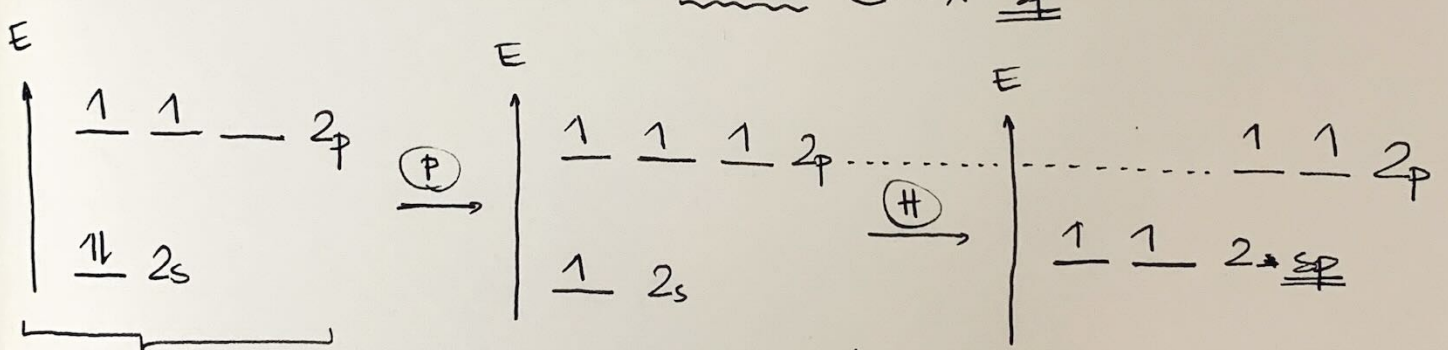
d. Etimo (acetileno) $\sim \rightarrow$ C_2H_2



$\rightarrow CH_4$: 4 substituintes: tetraédrico \odot $4 \times sp^3$

$\rightarrow C_2H_4$: 3 substituintes: trigonal planar \odot $3 \times sp^2$

$\rightarrow C_2H_2$: 2 substituintes: linear \odot $2 \times sp$

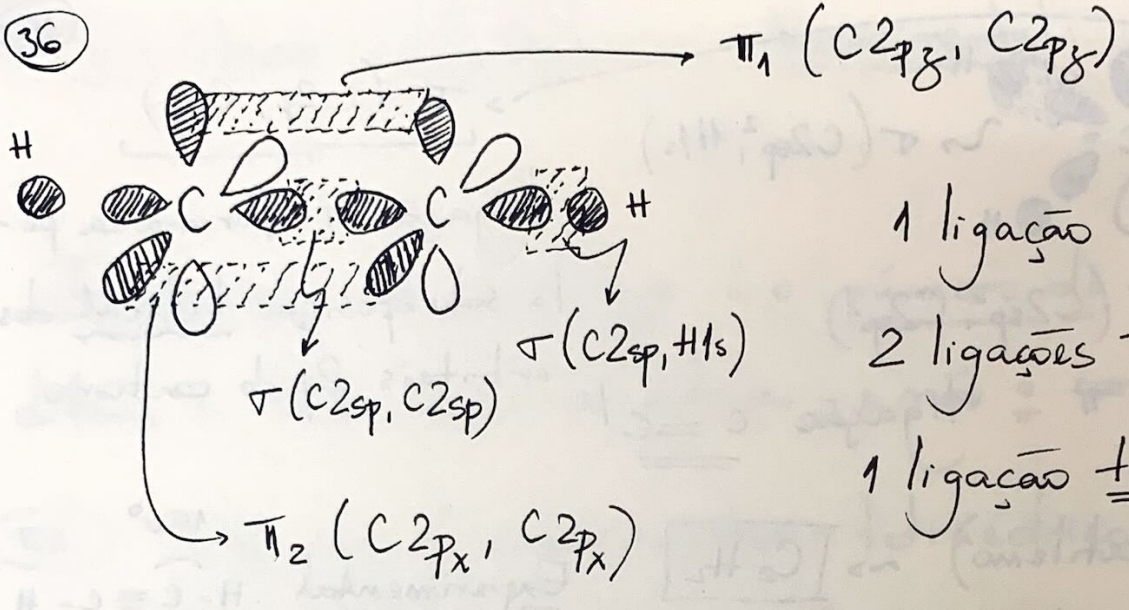


Estado fundamental

- \rightarrow 2 orbitais híbridos ($2sp$)
- \rightarrow 2 orbitais naturais ($2p$)
- \rightarrow 4 elétrons desemparelhados

Geometricamente: (slide/site)

$2p_z \perp 2p_x$
 $2p_y \perp 2p_x \perp 2p_z$
 Orbitais $2sp$ no mesmo eixo e a 180° de separação



- 1 ligação σ (C-C) +
- 2 ligações π (C-C) =
- 1 ligação tripla ($C \equiv C$)