A. Gil Santos FCT/UNL

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada
e
M.I. em Eng. Química e Bioquímica

A. Gil Santos FCT/UNL

Aula 8

Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Vimos antes que os eletrões nos átomos estão organizados em níveis bem definidos, como função do número quântico principal (n).
  - Vimos também que a diferença de energia entre orbitais pertencentes a níveis diferentes é muito elevada.
  - Isto significa que a distância média ao núcleo, entre orbitais em níveis diferentes, é também muito diferente.
  - Veja-se, por exemplo, o caso do átomo de fósforo (P: $15e^-$).

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

Estrutura molecular

Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

Núcleo

Estrutura molecular

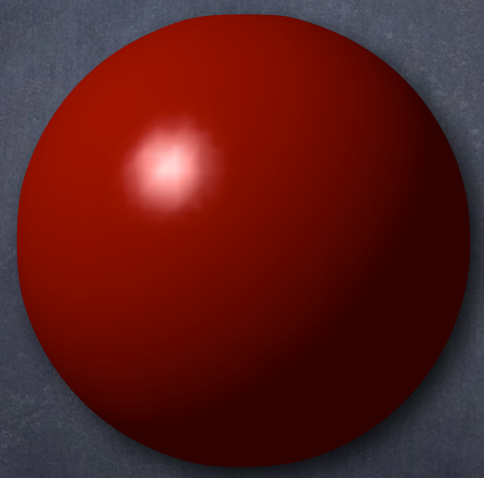
Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

Orbital 1s

Estrutura molecular

Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

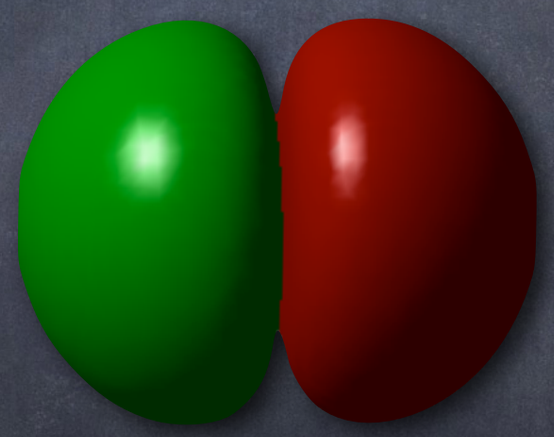
Orbital 2s



Estrutura molecular

Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

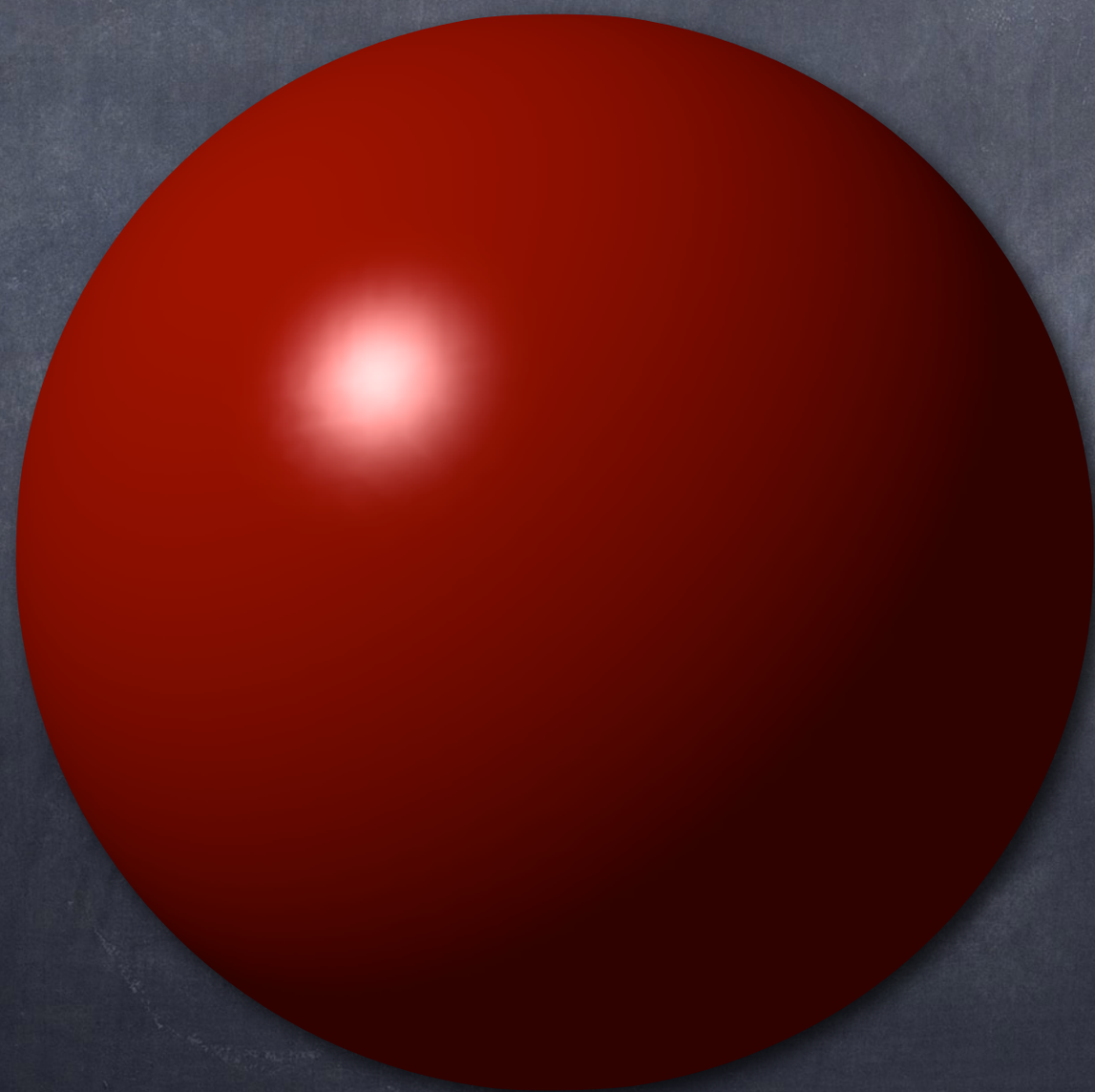
Orbital 2p



Estrutura molecular

Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

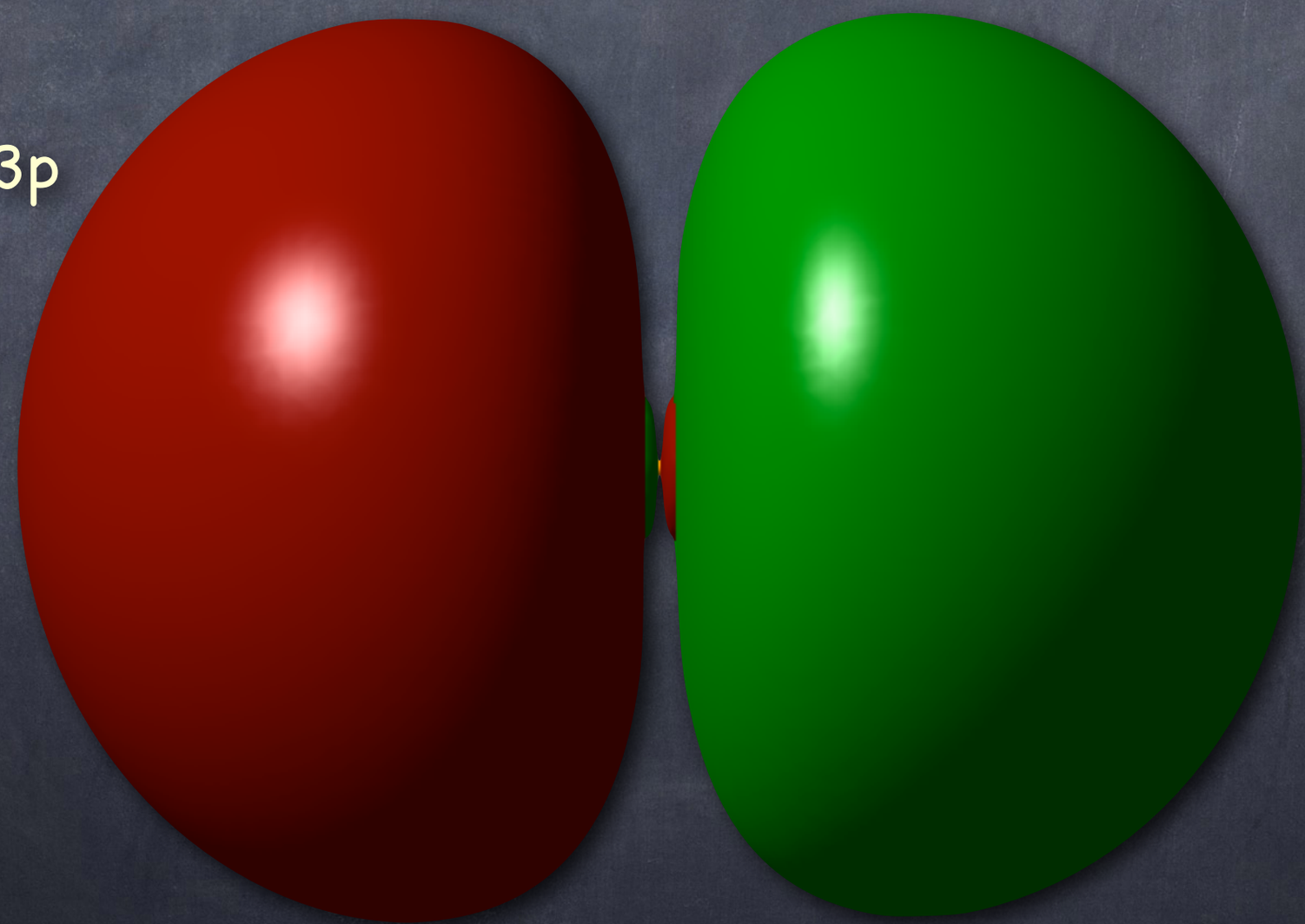
Orbital 3s



Estrutura molecular

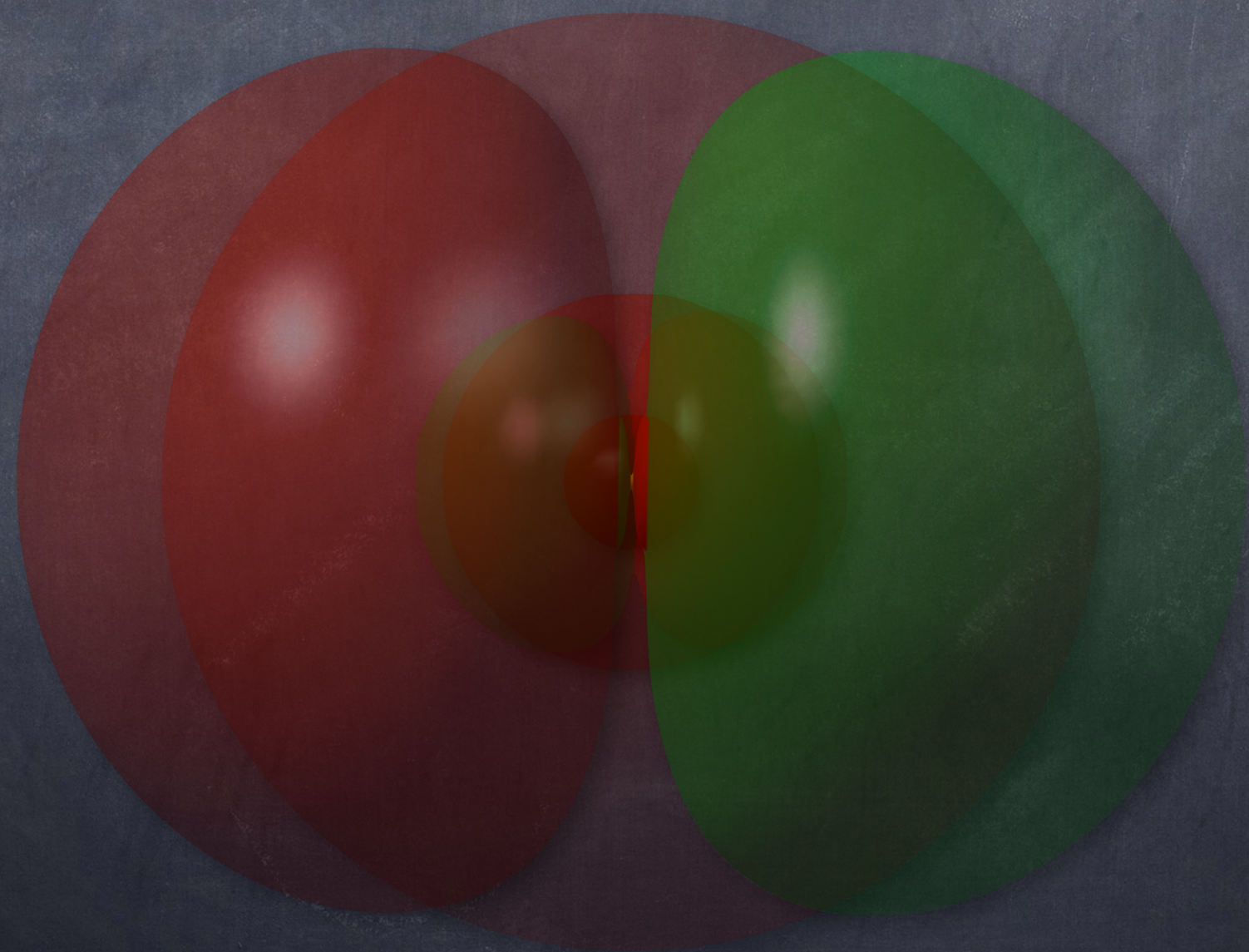
Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

Orbital 3p



Estrutura molecular

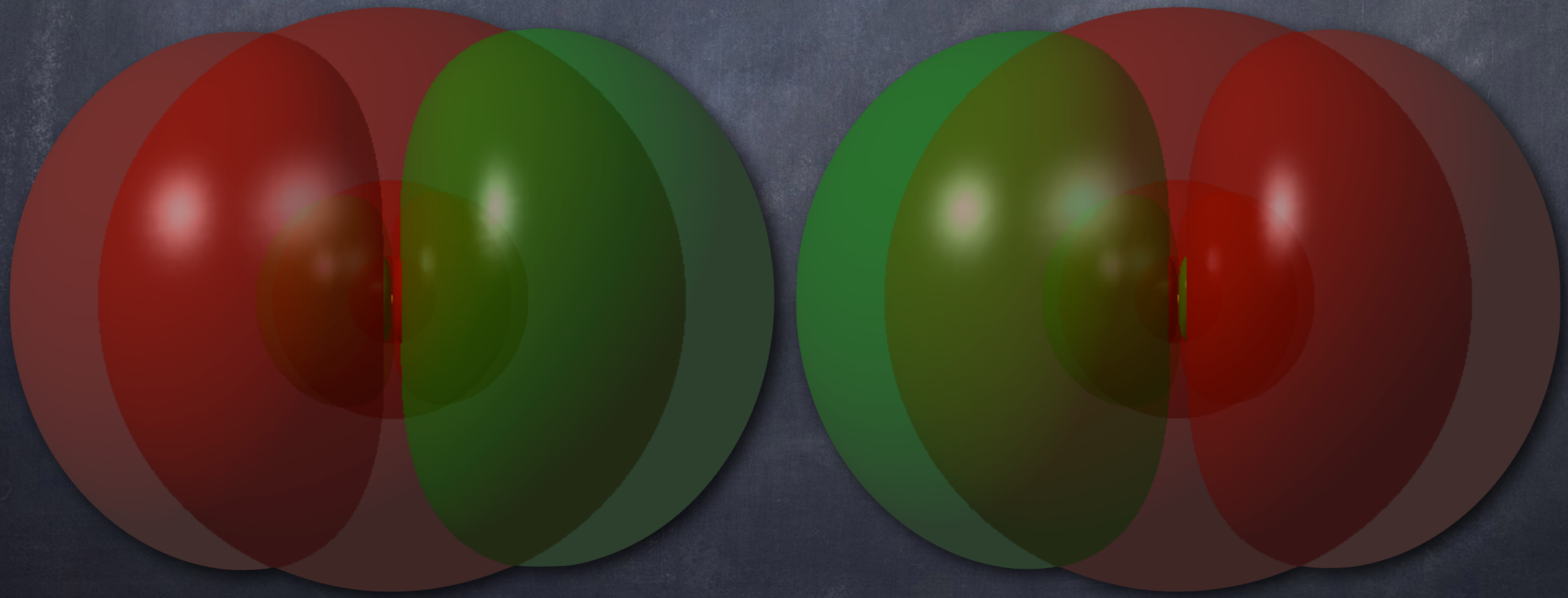
Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$



Estrutura molecular

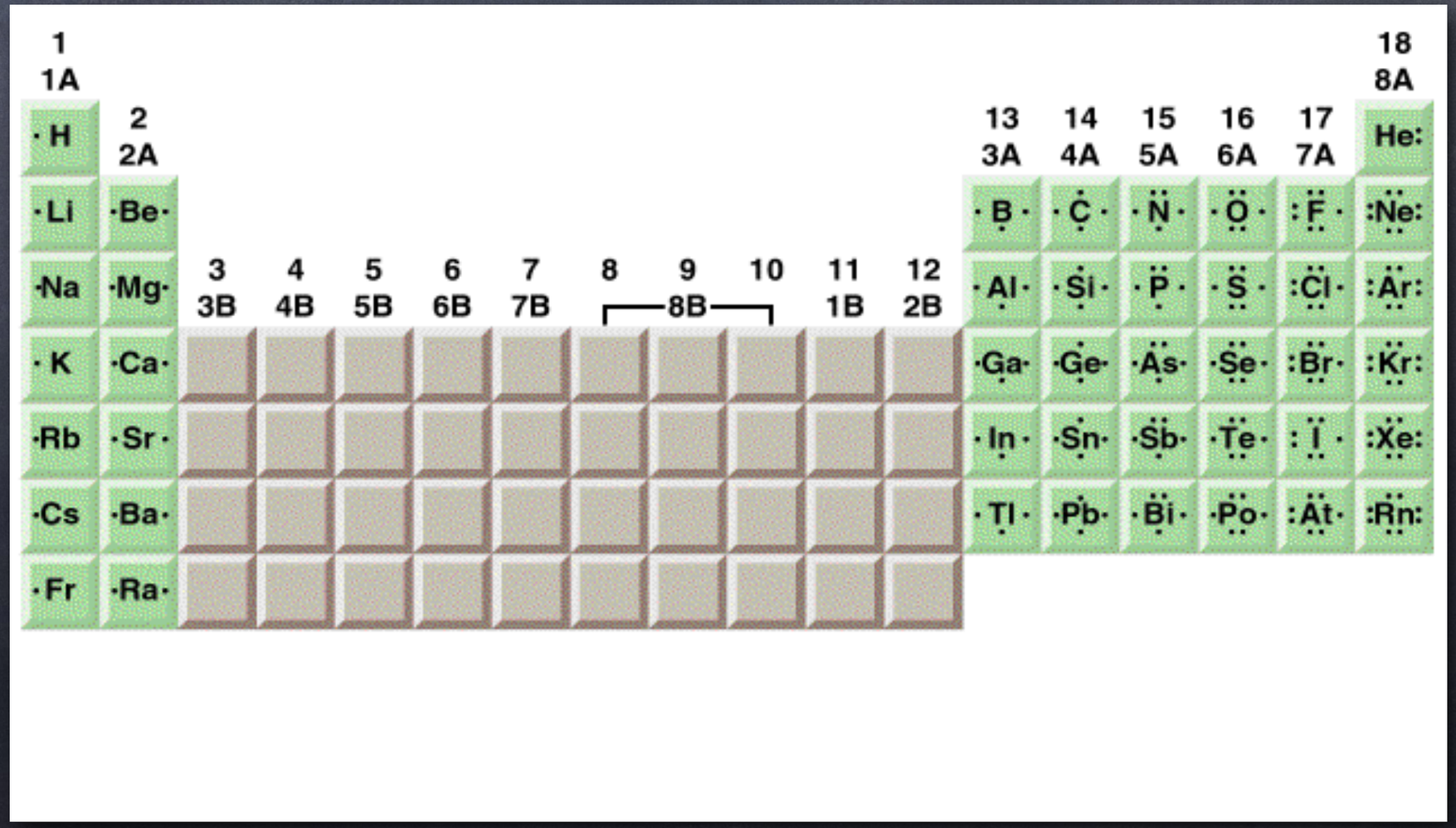
Fósforo (P - 15e⁻): $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2\ 3s^2\ 3p^1\ 3p^1\ 3p^1$

É evidente que a aproximação de dois átomos de P não permite a sobreposição das orbitais dos níveis 1 e 2, porque isso implicaria uma enorme repulsão inter-eletrónica das camadas de valência.



Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Para os outros elementos, como vimos antes:



Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Ilustrámos com o átomo de fósforo, mas a situação é idêntica para todos os outros elementos.
  - Ou seja, quando os átomos se ligam entre si para formarem moléculas, a quase totalidade da diminuição energética observada, deve-se à interacção dos eletrões de valência com os núcleos.
  - Assim sendo, alguns químicos propuseram uma série de regras, baseadas apenas na utilização dos eletrões de valência dos átomos, que permitem prever, em muitos casos, a geometria molecular.
  - O conjunto dessas regras designa-se por método da Repulsão dos Pares Eletrónicos da Camada de Valência (RPECV), e baseia-se no formalismo de Lewis para descrever a configuração eletrónica.

Valence-Shell Eletron-Pair Repulsion method (VSEPR).

Estrutura molecular

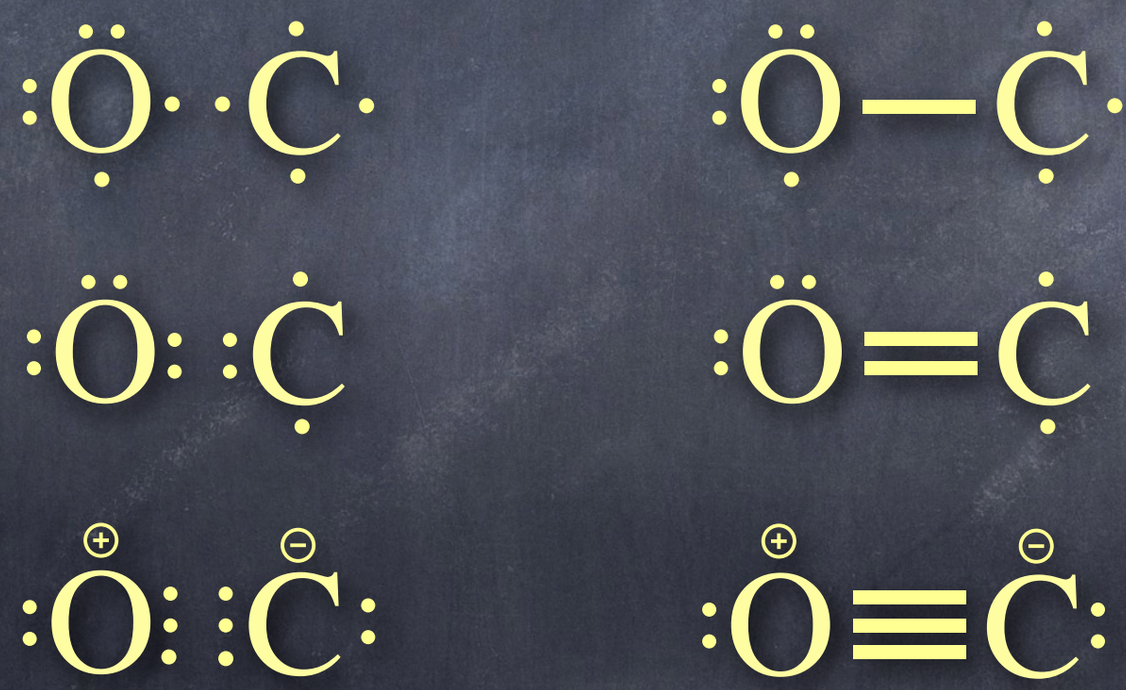
- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - A camada de valência dos elementos (por exemplo carbono, azoto, oxigénio), pode representar-se, segundo a notação de Lewis, como:

Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Os átomos ligam-se entre si por partilha de eletrões.
  - Uma ligação entre dois átomos é formada por dois eletrões.
  - Por exemplo, podemos representar a ligação do oxigénio ao carbono:

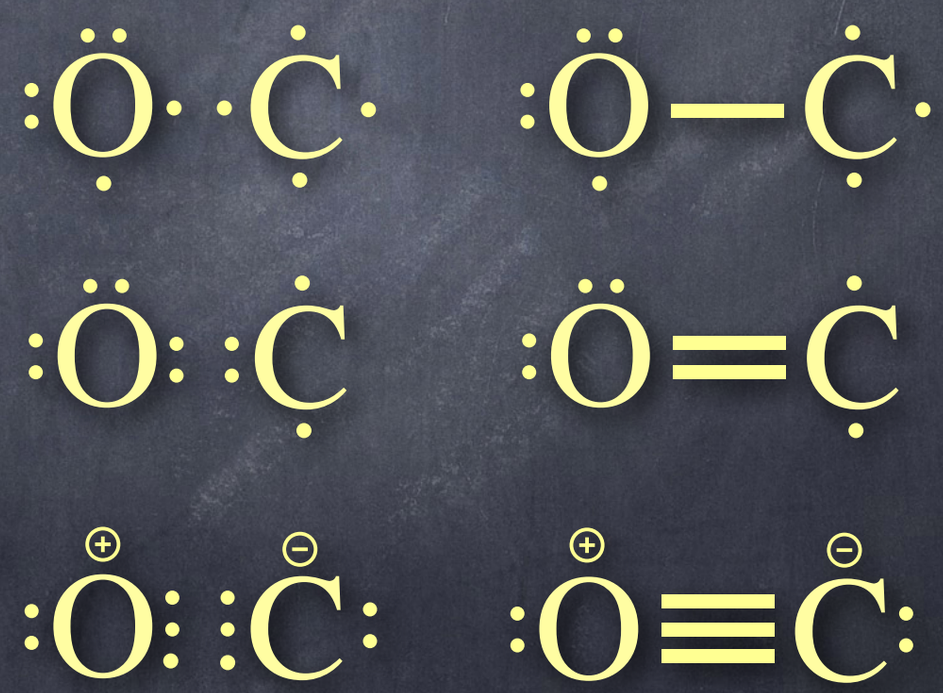
Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Podemos criar mais ligações entre estes dois átomos:



Estrutura molecular

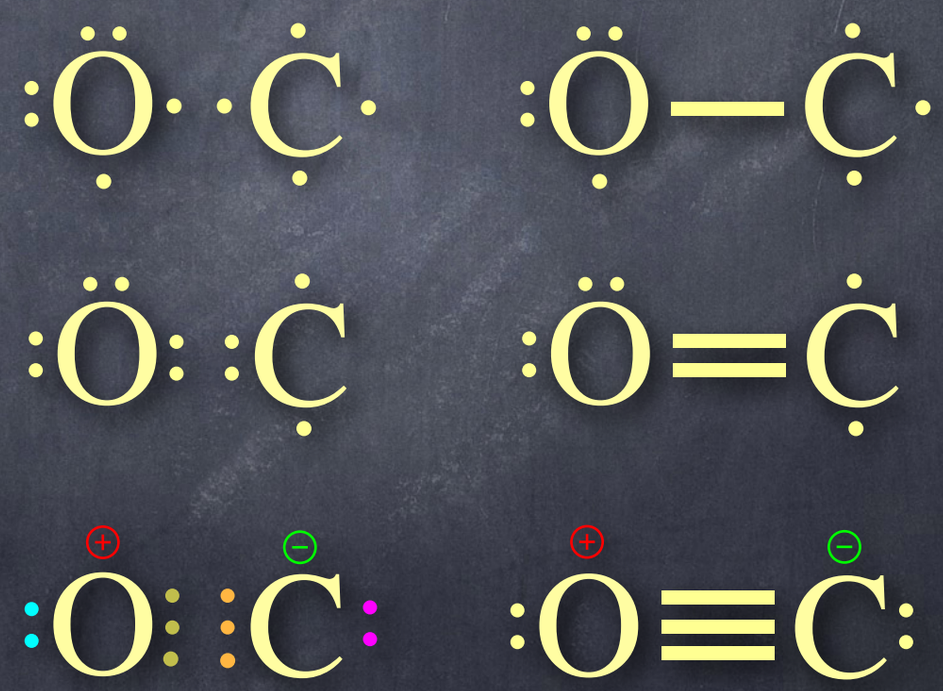
- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Podemos criar mais ligações entre estes dois átomos:
  - No entanto, algumas estruturas obrigam à existência de cargas formais sobre os átomos.



  - As cargas formais são calculadas somando os eletrões atribuídos a um determinado átomo com metade do número de eletrões envolvidos nas ligações químicas em que esse átomo participa, e subtraíndo o resultado ao número de eletrões de valência do átomo neutro.

Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Podemos criar mais ligações entre estes dois átomos:
  - Por exemplo, na última configuração (ao lado, em baixo), o átomo de oxigénio possui dois eletrões e partilha seis. Metade dos eletrões partilhados (3), mais os dois eletrões próprios origina o número 5. Como o número de eletrões de valência do átomo de oxigénio neutro é 6, então terá carga formal +1 (6-5 = +1).
  - Raciocinio análogo permite calcular a carga formal -1 para o átomo de carbono (4-5 = -1).

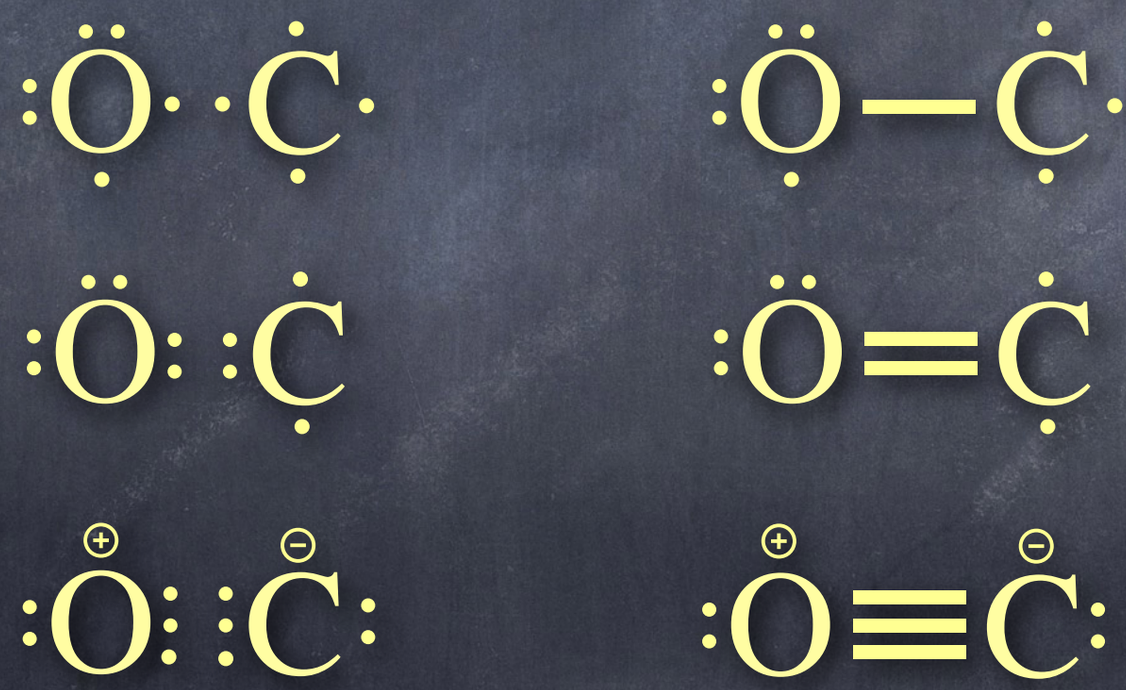


$$6-(2+3)=+1$$

$$4-(2+3)=-1$$

Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Podemos criar mais ligações entre estes dois átomos:



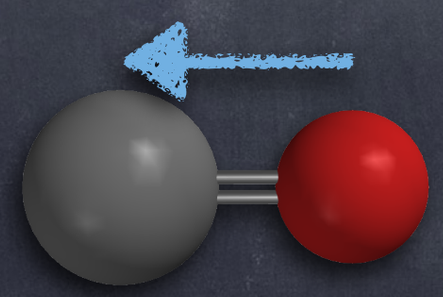
  - Será que todas estas estruturas são possíveis? E poderemos escrever outras com mais ligações entre os dois átomos?

Estrutura molecular

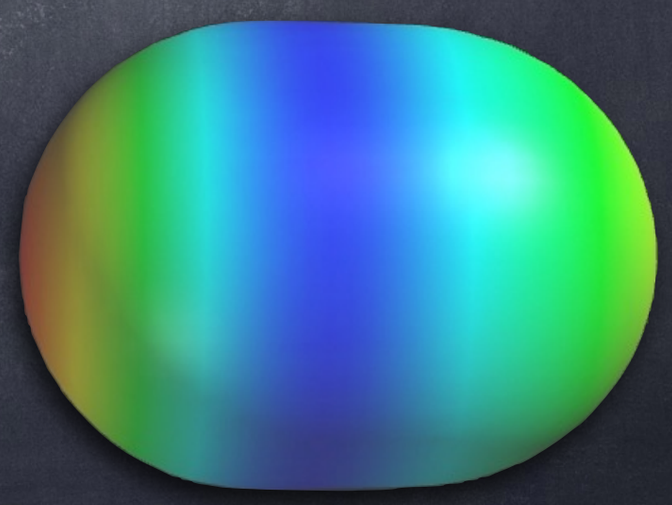
- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Os átomos ligam-se entre si por partilha de eletrões.
  - Uma ligação entre dois átomos é formada por dois eletrões.
  - Os elementos do segundo período apenas podem possuir oito eletrões na camada de valência (**regra do octeto**). Esta será a configuração eletrónica do neon (Ne).
  - Assim, o monóxido de carbono pode possuir um máximo de 3 ligações entre os dois átomos. Esta configuração permite que ambos os átomos tenham oito eletrões de valência.

Estrutura molecular

- Formalismo para a previsão de estruturas moleculares.
  - Assim, o monóxido de carbono pode possuir um máximo de 3 ligações entre os dois átomos. Esta configuração permite que ambos os átomos tenham oito eletrões de valência.
  - Agora já podem compreender o momento dipolar inesperado com que se depararam antes!



$\mu = 0.14$



Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - regras gerais.
  - Desenhar o esqueleto estrutural do composto evidenciando os átomos que estão ligados uns aos outros. Colocar o elemento menos eletronegativo no centro.
  - Contar o número total de eletrões de valência presentes. Adicionar 1 por cada carga negativa na molécula. Subtrair 1 por cada carga positiva.
  - Formar ligações até que todos os átomos (C, N, O e F) possuam oito eletrões de valência.
  - Em regra, uma estrutura de Lewis na qual não existam cargas formais é preferível a uma estrutura na qual estejam presentes cargas formais. No entanto, há muitos casos em que a regra do octeto obriga à existência de cargas formais (um exemplo é a molécula de CO, como vimos anteriormente).

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - regras gerais.
  - Quanto maior o número de ligações, mais estável é a estrutura. Mas atenção à regra do octeto. No caso dos elementos do 3º período, que não obedecem à regra do octeto, se a criação de ligações originar cargas formais fortes, então será mais provável a estrutura com menor número de ligações.
  - Estruturas de Lewis com cargas formais elevadas são menos prováveis do que aquelas com cargas formais baixas.
  - Entre estruturas de Lewis com distribuições semelhantes de cargas formais, a estrutura mais provável é aquela em que as cargas formais negativas estejam localizadas nos átomos mais eletronegativos.
  - Estruturas com ângulos inferiores a 90º são instáveis.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para a molécula de dióxido de carbono.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações químicas existentes na molécula.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para a molécula de água.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações químicas existentes na molécula.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para a molécula de amoníaco.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações químicas existentes na molécula.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para a molécula de ácido carbónico.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações químicas existentes na molécula.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para a molécula de ácido sulfúrico.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações químicas existentes na molécula.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).

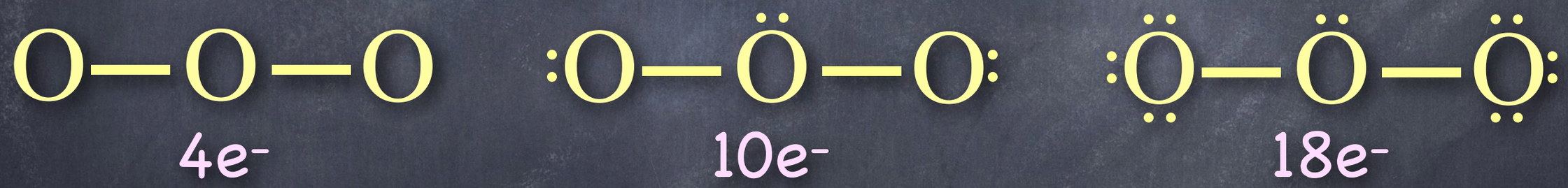
Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).

O—O—O

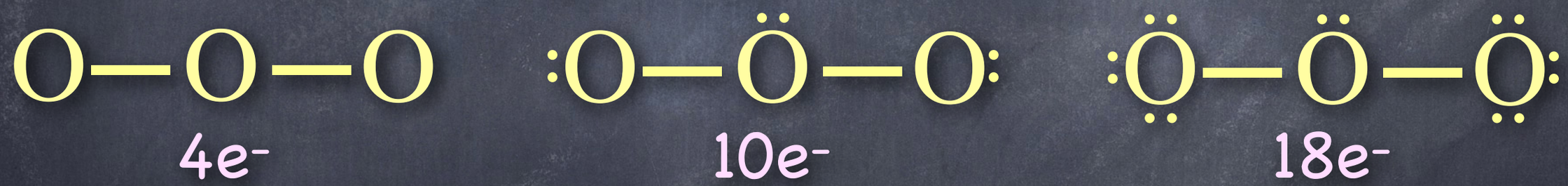
Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).



Estrutura molecular

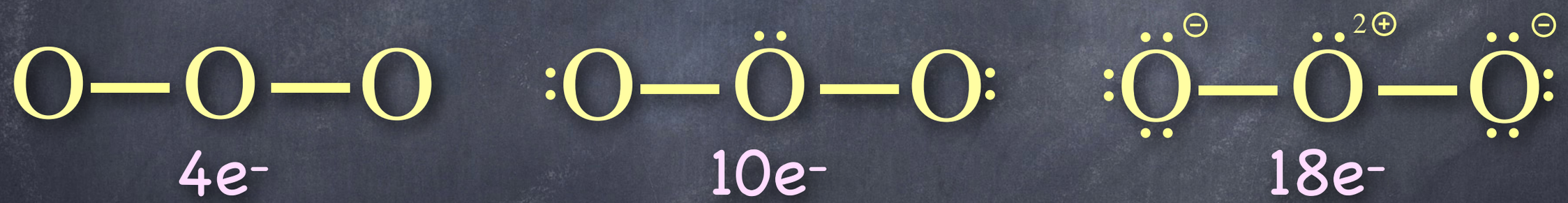
- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).



Cargas formais?

Estrutura molecular

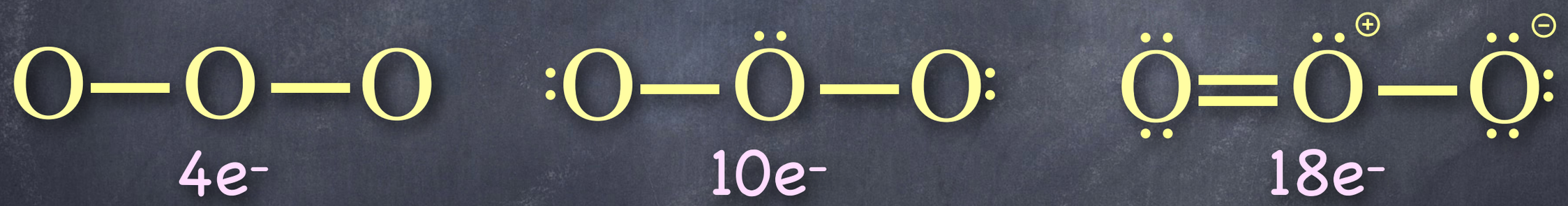
- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).



Regra do octeto?

Estrutura molecular

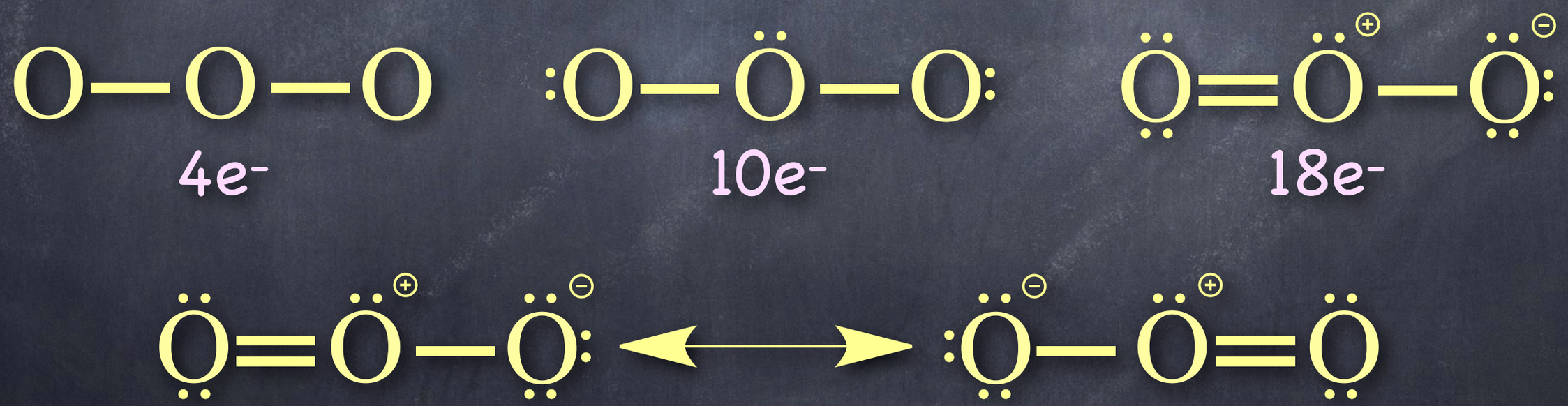
- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).



Estrutura única?

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).



Duas estruturas equivalentes. Qual delas existe?

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Moléculas descritas por várias estruturas de Lewis equivalentes.
    - Molécula de ozono (O_3).

Duas estruturas equivalentes. Qual delas existe?

De facto, nenhuma delas existe. Só existe o híbrido de ressonância resultante da combinação das duas estruturas.

Qual a ordem de ligação das duas ligações existentes na molécula?

E qual a carga formal em cada um dos átomos?

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para o ião carbonato.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações existentes no ião molecular.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para o ião hidrogenocarbonato.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações existentes no ião molecular.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para o ião nitrato.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações existentes no ião molecular.

Estrutura molecular

- Formalismo de Lewis para a previsão de configurações eletrónicas moleculares - exemplos.
  - Desenhe todas as estruturas de Lewis possíveis para o ião sulfato.
  - Determine qual (ou quais) é a estrutura mais provável.
  - Determine a ordem de ligação de todas as ligações existentes no ião molecular.