

- Introdução

Os elementos mais importantes para a química orgânica são **C, H, N e O**. Estes elementos estão nos dois primeiros períodos da tabela periódica e os seus elétrons estão distribuídos próximos ao núcleo. Cada camada de elétrons está associada a certa quantidade de energia, quanto mais próximo ao núcleo está o elétron, menor a sua energia e mais difícil de removê-lo em uma reação química.

Elétrons (e^-) localizados na primeira camada (1s) terão menor energia (**E**), diz-se que a primeira camada é a de menor **E**, enquanto que na segunda camada (2s) os elétrons terão maior **E** que na primeira e menor **E** que na terceira camada.

- Orbital Atômico

Não podemos determinar precisamente a posição de um e^- em relação ao núcleo, mas podemos localizá-lo. Cada camada eletrônica é subdividida em orbitais atômicos

Orbital: É a região de máxima probabilidade de encontrar o e^- (95%).

Densidade Eletrônica: Outro termo que descreve a probabilidade de encontrar o e^- maior densidade eletrônica, maior a probabilidade.

A primeira camada eletrônica é composta de um único orbital, tem a forma esférica (1s). A segunda camada, de maior energia que a primeira e mais afastada do núcleo, contém um orbital 2s (esférico) e três orbitais p.

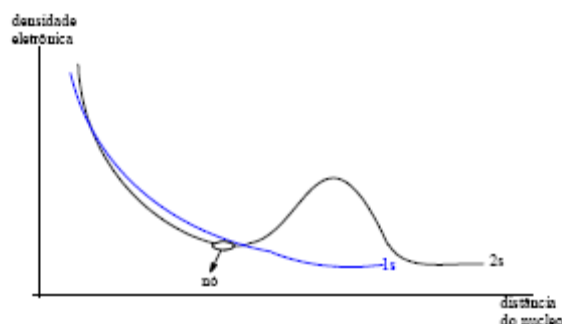
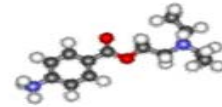


Gráfico da *densidade e^- X distância* para os orbitais 1s e 2s não têm superfícies definidas, mas a densidade aumenta - diminui, resulta que a densidade de 1s e 2s se sobrepõe. O orbital 2s indica duas regiões de alta densidade separada por um ponto zero, que é chamado nó, nesta região a probabilidade de encontrar o e^- (no caso e^- 2s) é muito pequena.

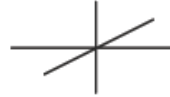
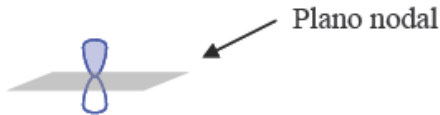


Os orbitais 2p (3 orb p = $p_x + p_y + p_z$) estão na segunda camada energética, portanto mais afastados que o orbital esférico 2s, logo mais energético.

Orbital Molecular



Os orbitais p tem a forma de lóbulos, dois lóbulos separados por um nó (plano nodal que passa no núcleo). A densidade eletrônica acima do plano é oposta a inferior.



Indicar os tres
ângulos diedros

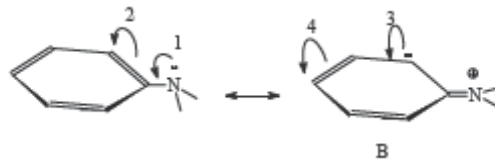
O orbital s é não direcional, ou seja, é o mesmo visto de qualquer direção. O orbital p assume ângulo reto entre si o que leva a um maior afastamento entre eles.

Como os 3 orbitais são equivalentes em forma e equivalentes do núcleo, eles tem a mesma energia. Orbitais que tem a mesma E são chamados Orbitais degenerados. (como exemplo os 3 orbitais 2p)

Vamos abordar como as ligações covalentes são produzidas a partir dos orbitais moleculares.

Teoria do orbital molecular: É a descrição matemática de orbitais, sua energia e sua interação. A teoria de valência da repulsão do par de elétrons (VSEPR), está baseado que os e de valência se repelem, o que se utiliza para explicar ângulos de ligação e geometria molecular. A teoria de ligação de valência é usada para descrever estruturas e as interações entre as ligações covalentes.

Valence bond



leia a indicação das setas e escreva abaixo da figura

VSEPR



Indicar graficamente ao lado como caracterizar a teoria VSEPR

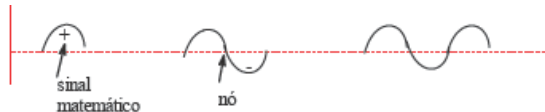
Propriedades da onda:

Fio (corda) : seu batimento apresenta movimento em uma só direção

Batida bumbo : " " " duas direções

Elétron : " " " três direções

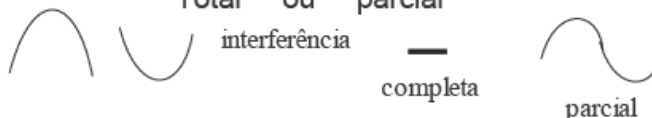
Amplitude



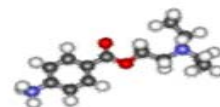
Ondas em fase

Reforço que pode ser Total ou parcial

Ondas fora de fase



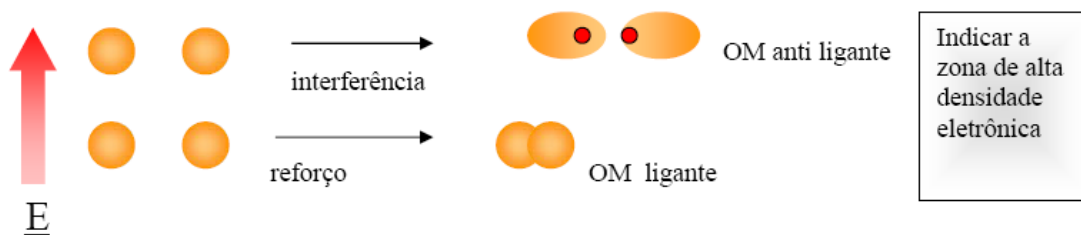
Cada orbital atômico de um átomo tem uma função de onda com amplitude + ou - (1s). Se o orbital tiver ambas ele terá um nó 2s, 2p.



Um orbital atômico pode se sobrepor ao orbital atômico de outro átomo. As funções de onda dos orbitais envolvidos são adicionadas juntas. Estes cálculos são referidos como: LCAO – *linear combination of atomic orbital*.

Quando os orbitais que se sobrepõem estão em fase, há um reforço e temos um Orbital Molecular Ligante.

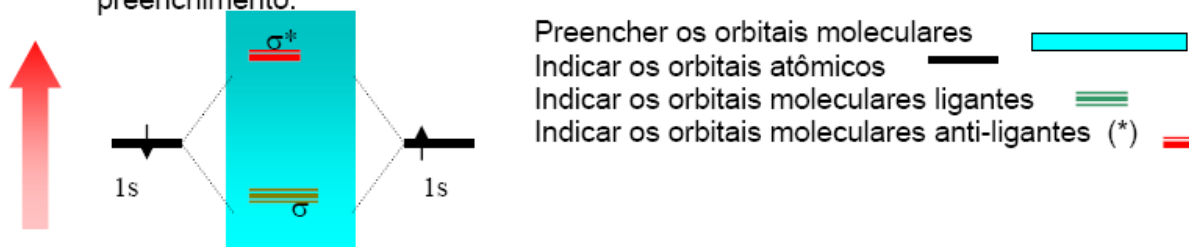
Se as interações entre os orbitais atômicos estiverem fora de fase, temos interferência, há um nó entre os núcleos – Orbital Molecular Antiligante.

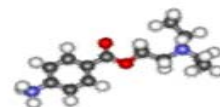


Estado fundamental: os e^- estão nos orbitais moleculares de menor energia. Quando uma molécula no estado fundamental absorve energia, promove e^- de um orbital de menor E para um de maior e passará a ser Estado Excitado.

Orbital Molecular

- 1- Orbital atômico ou orbital Molecular pode ter no máximo 2 elétrons desde que tenham spins opostos.
- 2- O numero de OM é igual ao número de orbitais atômicos que o gerou
- 3- No preenchimento de OM com elétrons os orbitais de menor Energia são preenchidos primeiros. Os orbitais degenerados (igual E) cada um ganha um elétron, após todos os orbitais degenerados semi-preenchidos inicia-se o preenchimento.

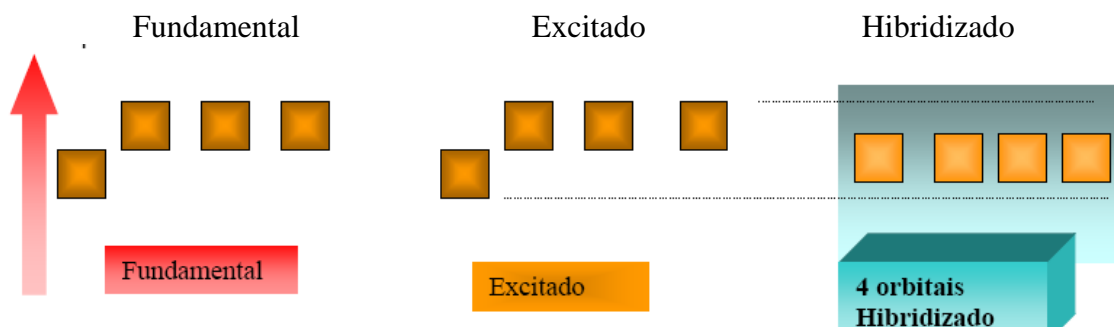




HIBRIDIZAÇÃO

Hibridização do Carbono.

Diagrama de Orbitais – colocar os elétrons e comparar a energia e a geometria adquirida em cada caso



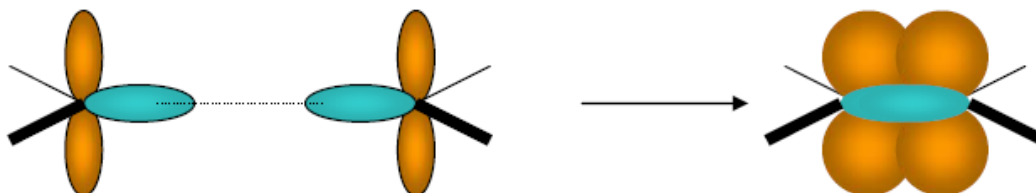
Fazer Diagrama para hibridização sp^2

Fazer Diagrama para hibridização sp^3

Fazer Diagrama para o Nitrogênio (cuidar Energia dos e⁻ não ligantes)

Fazer Diagrama para o Oxigênio (cuidar Energia dos e⁻ não ligantes)

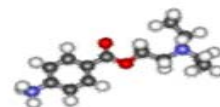
Ligação do Etileno



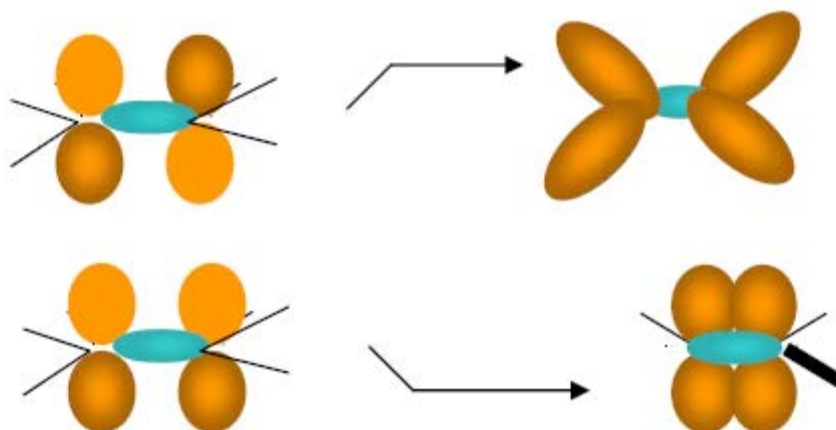
Ligação σ - Formado pela interpenetração de orbitais atômicos, segundo um mesmo eixo, (de frente) é simétrica, cilíndrica.

Ligação π - Formado pela interpenetração de orbitais atômicos paralelos entre si, tem um nó. - fases diferentes acima e abaixo do plano perpendicular ao plano da ligação π .

A ligação π é mais fraca que a ligação σ , pouca interpenetração por ser paralela, tem mais Energia, mesmo porque o orbital 2p tem mais Energia que o sp^2 , os elétrons π , são mais polarizáveis que os sigmas..

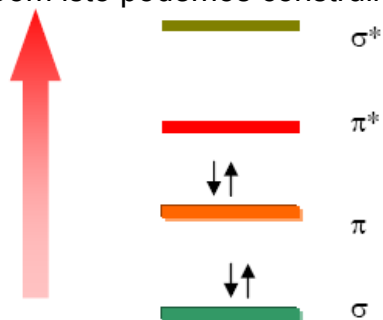


Aproximação de orbitais atômicos sp^2 formando o OM π (π)



Indicar os orbitais pi anti-ligante
Indicar os orbitais pi ligantes
Relacionar E dos OM

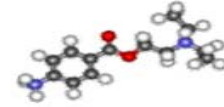
Com isto podemos construir o diagrama do OM para o Etileno



Um orbital 2s tem menor E que o 2p. Os elétrons do orbital 2s estão mais próximos ao núcleo que os elétrons 2p.

Quanto maior o caráter s do orbital menor a Energia

Ligação	hibridização	% caráter s	dist. C-C	dist. C-H
$C \equiv C$	sp	50	1,20	1,06
$C = C$	sp_2	33	1,34	1,08
$C - C$	sp_3	25	1,54	1,09



Energia – Luz – Ligação

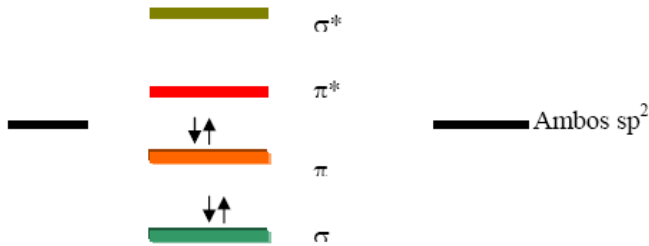
Orbital Molecular



Cálculo da Energia

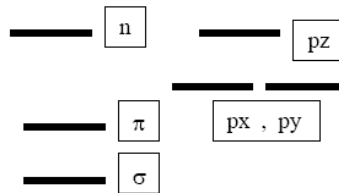
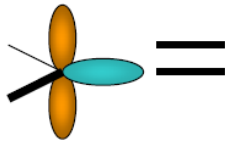
$$\lambda = \frac{h\nu}{\Delta E} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm}}{8 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

Quanto maior o *overlap* dos orbitais atômicos, mais abaixo se localiza no diagrama de Energia. Sigma (σ) é mais abaixo que π , menos energético, mais próximo ao núcleo (s).



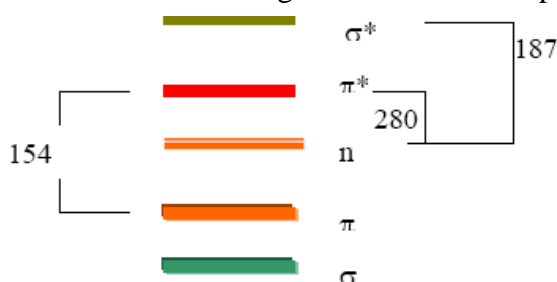
Desenhar os orbitais atômicos e Indicar no gráfico os orbitais antiligantes.

Quanto mais eletronegativo o núcleo mais baixa a E do orbital.

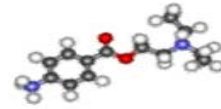


Elétrons não ligantes, elétrons n , não têm alterada a sua energia no diagrama de orbital molecular em relação ao orbital atômico.

Relacionar o diagrama OM com o espectro Ultravioleta.



Relacione comprimento de onda com Energia
Qual a transição estaria mais próxima do visível?
No diagrama da ligação C=O qual a transição está mais próxima ao visível? Quais os elétrons mais polarizáveis?



Exercícios (1)

Título..... Nomes:

Tempo resolução

1-Definir : Orbital
Nó (Plano nodal) Densidade eletrônica
Orbitais degenerados

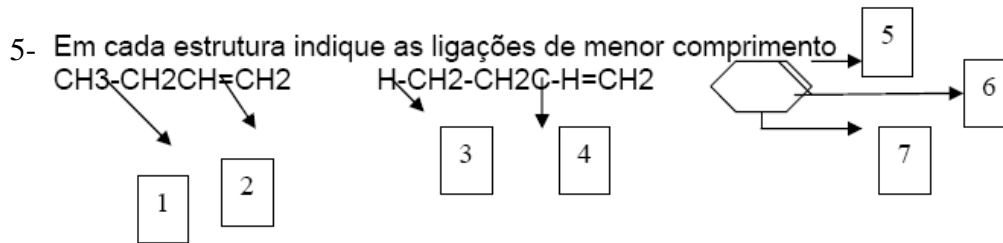
2-Colocar em ordem de Energia 1) Orbitais $1s$ $2s$ $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
2) Orbitais sp , sp^2 , sp^3 3) Orbitais sp^2 , $2p$

3-Quais os exemplos que caracterizam

a) Teoria da ligação de Valência b) Teoria da Repulsão do par de elétrons

4-Fazer um diagrama de orbitais para dois dos átomos citados abaixo representando o estado fundamental, excitado e hibridizados.

a) **Boro** b) **C_{sp}** c) **C_{sp}** d) **N**



Exercícios (2)

Título: Introdução em OM

1- Dois átomos de Hidrogênio interagem para formar a molécula H_2

Faça um diagrama indicando os orbitais atômicos e moleculares. Mostre os e^- .

2- O sistema H_2 (molécula) é mais ou menos estável que os dois átomos de H.

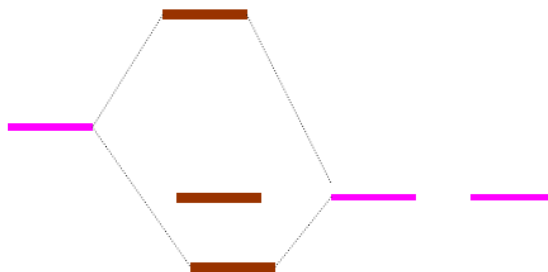
(Qual a relação entre E e estabilidade)

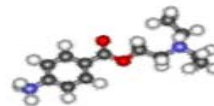
3- Faça o diagrama dos orbitais moleculares da molécula He_2^+ . Mostre os e^- nos orbitais.

4- Do ponto de vista energético pode se formar a molécula He_2 . Porque?

5- Faça um diagrama de OM das moléculas A_2 e B_2 . Na molécula de A_2 a interação entre os orbitais atômicos é maior. (todos os orbitais são s)

- Dado o diagrama indique a molécula que se adapta ao diagrama abaixo e quais são os orbitais envolvidos.





Exercícios(3)

Título: Introdução em OM

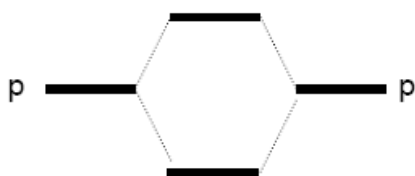
1- Adicione 4 e⁻ no diagrama do exercício anterior e assinale o tipo de OM.

2-As transições dos e⁻ *n* são duas: $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ Qual requer mais energia?
Qual requer maior comprimento de onda?

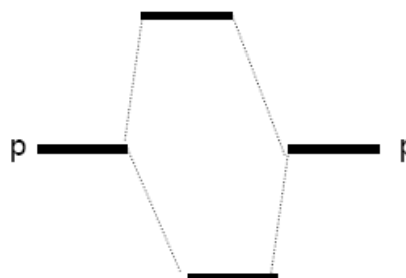
3- Considerando os OM do ciclopenteno; qual a transição que requer menor E?

4- O espectro de *U.V* do acetaldeído apresenta as absorções em 160, 180 e 290nm. Quais os tipos de transições são responsáveis para cada absorção?

5--No diagrama



Molécula A



Molécula B

Em qual composto molécula A ou B, há maior “*overlap*” (sobreposição) entre orbitais p?

Qual ligação é maior (distância entre centros)?

Qual transição tem maior energia?

6- Observaram-se três absorções; 172, 204, 258mm e tínhamos os compostos CH₃-Cl, CH₃-I e CH₃-Br. A quem pertence cada absorção?

7- Faça o diagrama energético, indique os OM envolvidos.