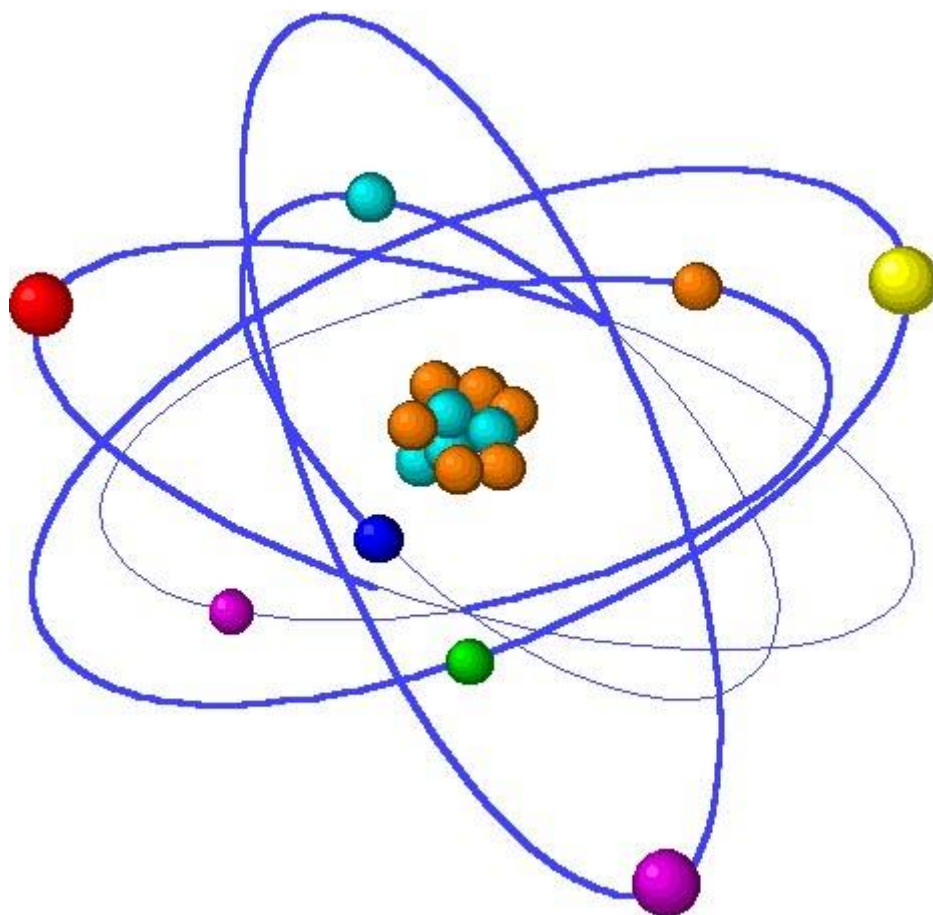


Química Geral



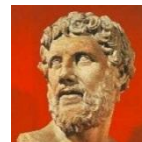
Baseado nas aulas teóricas, no *Chang* e no *Vollhardt*

Segue a ordem do programa

1. Estrutura atómica e modelos atómicos

1.1. Natureza eléctrica da matéria

- Referência a átomo vem de Demócrito (V a.c.): *Toda a matéria composta por partículas muito pequenas e indivisíveis;*



- **Dalton (1776 – 1844) definiu átomo como a menor porção de um elemento que pode participar numa combinação química;**



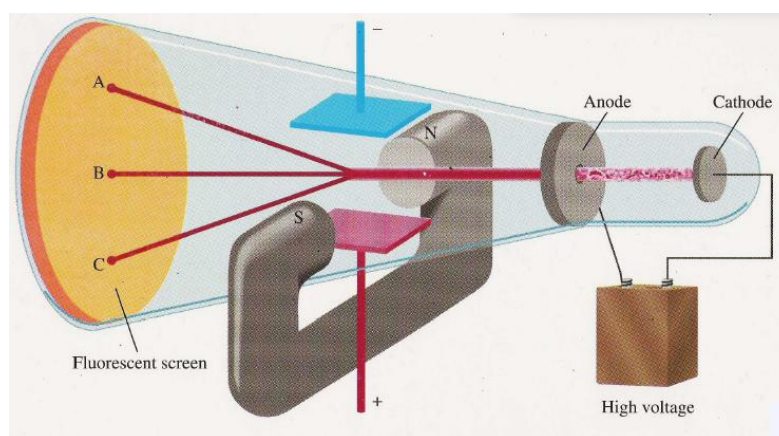
Ele dizia, segundo a sua teoria atómica, que os elementos são formados por partículas muito pequena, os átomos idênticos entre si com o mesmo tamanho, massa e propriedades químicas, que átomos de elementos diferentes diferem entre si pelo menos numa propriedade e que os compostos são constituídos por átomos de mais de um elemento (sendo a razão entre os números de átomos de dois elementos de um composto um número inteiro ou uma fracção simples);

- **J. J. Thomson (1856 – 1940) descobriu o electrão pela aplicação de campos magnéticos e eléctricos a raios catódicos;**



Os raios catódicos, embora apenas descoberto nessa altura, são raios de electrões observáveis em tubos de vácuo de vidro com dois eléctrodos nas extremidades nos quais é aplicada uma diferença de potencial.

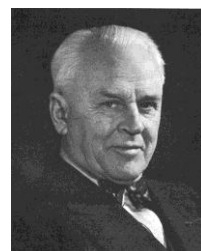
A um desses raios, Thomson aplicou campos magnéticos e campos eléctricos de modo a observar se existia algum desvio no trajecto do raio.



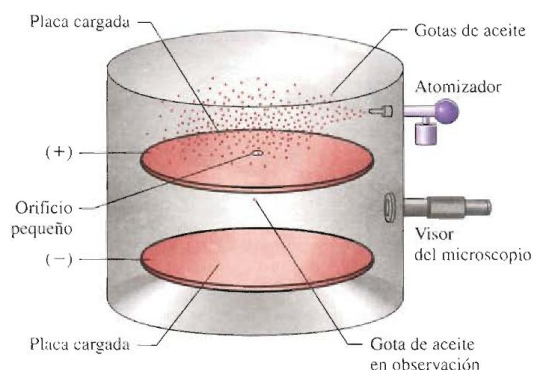
Ponto A: aplicado campo magnético; **Ponto C:** aplicado campo eléctrico; **Ponto B:** não é aplicado nenhum ou anulam-se;

- **Millikan (1868 – 1953) conseguiu medir a carga do electrão com grande precisão, chegando ao mesmo valor que Thomson tinha chegado ($-1,76 \cdot 10^{-8}$ C/g).**

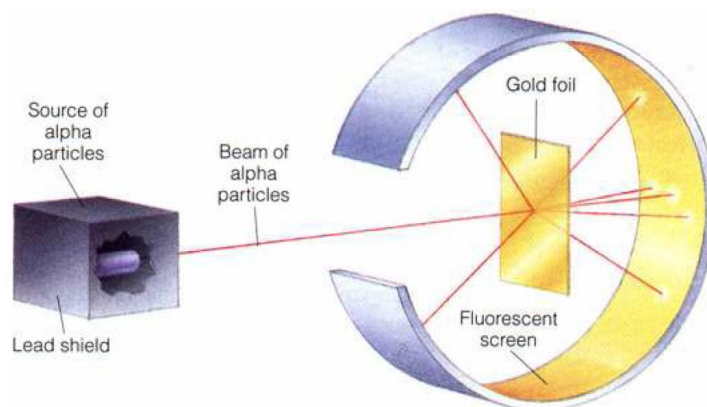
Ele examinou o movimento de minúsculas gotas de óleo que apanhavam cargas estáticas de iões presentes no ar. Suspendeu as gotas carregadas no ar aplicando-lhes um campo eléctrico e seguiu os seus movimentos através de um microscópio. Ele



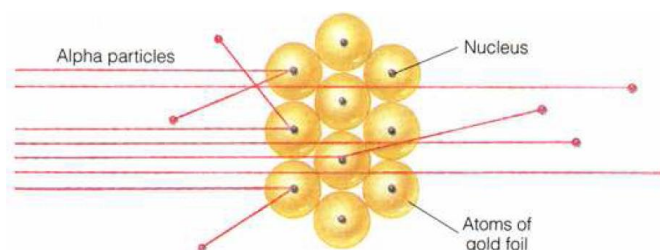
achou a carga do electrão ($-1,6022 \cdot 10^{-19}$ C) e, a partir daí, chegou à massa do electrão ($9,10 \cdot 10^{-28}$ g)



- **Rutherford (1831 – 1937) descobriu o próton usando lâminas muito finas de ouro e de outros metais como alvos para radiação α (partículas com carga positiva).**



Rutherford observou que grande parte da radiação atravessava a lâmina sem desvio praticamente nenhum. Contudo, algumas partículas eram muito deflectidas. Isto fez com que Rutherford concluísse que grande parte do átomo é espaço vazio. Concluiu também que as partículas deflectidas desviam-se devido a repulsões por parte do núcleo que, por isso, tinha de ser carregado positivamente (prótons);



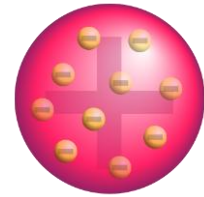
- **Chadwick (1891 – 1974) descobriu os neutrões ao bombardear uma folha fina de berílio com partículas α , tendo o metal emitido uma radiação de energia muito elevada, constituída por neutrões;**



1.2. Modelos atômicos de Thomson e Rutherford

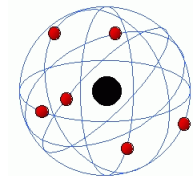
1.2.1. Modelo de Thomson

- Esfera uniforme de matéria com carga positiva com electrões embebidos nela;
- Semelhante a passas inseridas num bolo;
- Conhecido como o modelo “pudim de passas”;
- Os electrões estavam embebidos de modo a produzir o arranjo electrostático favorável;



1.2.2. Modelo de Rutherford

- O átomo não é uniforme;
- A carga positiva está centrada numa zona central de pequeno raio do átomo (núcleo);
- Os electrões são apresentados como nuvens em torno do átomo;



1.3. Modelo de Bohr (1885 – 1962)

O modelo de Bohr assentava nos seguintes postulados:

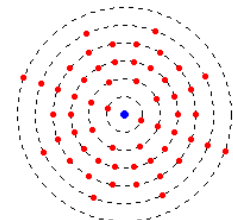
- **O electrão num átomo só pode ter certos e definidos estados de movimento estacionário; cada um destes estados tem uma energia definida e de valor fixo;**
Provou-se estar correcto
- **Quando o electrão está num desses estados não radia; mas quando muda de um estado de energia elevada para outro de energia mais baixa, o átomo emite um quantum de radiação cuja energia é igual á diferença de energia entre os dois estados;**
Provou-se estar correcto



- **Em qualquer destes estados, o electrão move-se numa órbita circular em torno do núcleo;**

Este postulado está incorrecto. Analisemos do seguinte modo:

Para o electrão não se “despenhar” no núcleo, o electrão tem de ter estabilidade mecânica. Logo, a força de Coulomb tem de ser igual à força centrífuga (a força, efectuada por meio das cargas, que atrai o electrão ao núcleo tem de ser igual à força que faz com que o electrão tenha uma órbita circular):



$$\frac{z \times e^2}{r^2} = \frac{m \times v^2}{r}$$

Multiplicamos por r:

$$\frac{z \times e^2}{r} = m \times v^2 \leftrightarrow v^2 = \frac{z \times e^2}{r \times m}$$

Tendo em conta o último postulado:

$$m \times v \times r = n \times \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow v = \frac{n \times h}{m \times r \times 2\pi} \Leftrightarrow v = \frac{n \times h}{m \times r \times 2\pi} \Leftrightarrow v^2 = \frac{n^2 \times h^2}{(2\pi)^2 \times m^2 \times r^2}$$

Igualando as duas:

$$\frac{z \times e^2}{r \times m} = \frac{n^2 \times h^2}{(2\pi)^2 \times m^2 \times r^2} \Leftrightarrow r = \frac{n^2 \times h^2}{(2\pi)^2 \times m^2 \times z \times e^2}$$

Contudo, não existem orbitais de raio específico mas sim, segundo conceitos posteriormente desenvolvidos, orbitais: região do espaço onde é bastante provável encontrar electrões. Tal ideia foi desenvolvida por Schrödinger.

- **Os estados de movimento electrónico permitidos são aqueles para os quais o momento angular do electrão é um número inteiro múltiplo de $(h/2\pi)$ (Obs: momento angular: $m.v.r=n*(h/2\pi)$);**
Está parcialmente correcto: apenas se demonstrou correcto para átomos monoeléctronicos.

1.4. Postulado de De Broglie (1892 – 1987)

- Fenómenos associados ao comportamento ondulatório, como a difracção, existem quando o λ da radiação é da mesma ordem de grandeza das dimensões do objecto que atinge;
- De Broglie estendeu a descrição onda-partícula de Einstein para a luz a toda a matéria em movimento;



- Propriedades ondulatórias

$$E = h \times \vartheta$$

$$\vartheta = \frac{c}{\lambda}$$

- Do anterior resulta:

$$E = h \times \frac{c}{\lambda}$$

- Teoria da relatividade de Einstein:

$$E = m \times c^2$$

- Momento linear:

$$p = m \times v$$

- Momento linear da luz:

$$p = m \times c$$

- De onde resulta:

$$E = \frac{p}{c} \times c^2 \Leftrightarrow E = p \times c$$

- Posteriormente:

$$h \times \frac{c}{\lambda} = p \times c$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{h}{\lambda}$$

$$\Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

$$\boxed{\Leftrightarrow \lambda = \frac{h}{m \times v}}$$



1.5. Princípio da incerteza de Heisenberg (1901 – 1976)

- *É impossível conhecer simultaneamente e com exactidão o momento linear e a posição de uma partícula*

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$



- Se fôssemos determinar a posição de um electrão:
 - Ao utilizarmos uma radiação de comprimento de onda muito pequeno vai haver modificação do momento do electrão;
 - Ao utilizarmos um fotão do momento linear (h/λ) para localizar o electrão, este vai transmitir-lhe uma fracção do seu momento;

1.6. Equação de Schrödinger (1887 – 1961)

- Incorpora, simultaneamente, o comportamento corpuscular (em termos de massa) e o comportamento ondulatório (em termos de uma função de onda ψ), que depende da localização espacial do sistema

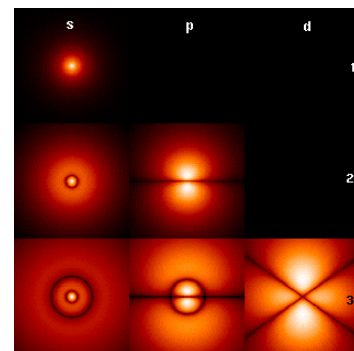
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \times (E - V) \times \psi = 0$$



- A resolução da equação de Schrödinger permite determinar as energias possíveis dos sistemas físicos;
- Ψ^2 indica-nos a probabilidade de encontrar um electrão numa região restrita do espaço;
- Daqui vem o conceito de orbital: função de onda de um electrão de um átomo;

1.7. Números quânticos

- Número quântico principal (n)
 - Pode tomar valores inteiros (1,2,3,...);
 - Num átomo de hidrogénio, determina a energia de uma orbital;
 - Relaciona-se com a distância média entre o electrão e o núcleo, numa orbital particular;
 - Quanto maior for n , maior será a distância média entre o electrão (numa dada orbital) e o núcleo e, por conseguinte, maior será a orbital;
- Número quântico de momento angular (ℓ)
 - Está relacionado com a “forma” das orbitais;
 - Os seus valores dependem do número quântico principal (0,...,n-1);
 - Os valores de ℓ estão associados a letras. Assim, $\ell=0 \rightarrow s$; $\ell=1 \rightarrow p$; $\ell=2 \rightarrow d$; e posteriormente é por ordem alfabética;
 - Para designar uma determinada subcamada, costumamos designar um determinado n e um determinado ℓ . Assim, para a camada $n=2$ (que é



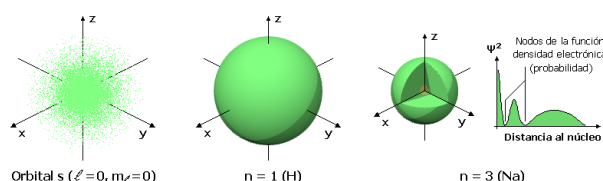
composta por duas subcamadas), $\ell=0$ e $\ell=1$. Logo, denominamos as camadas como 2s e 2p;

- Número quântico magnético (m_ℓ)
 - Descreve a orientação da orbital no espaço;
 - Para um certo valor de ℓ , há $(2\ell+1)$ valores de m_ℓ ;
- Número quântico de spin electrónico (m_s)
 - Tem valores $+\frac{1}{2}$ ou de $-\frac{1}{2}$;
 - Descreve o sentido do movimento giratório do electrão;

1.8. Orbitais atómicas

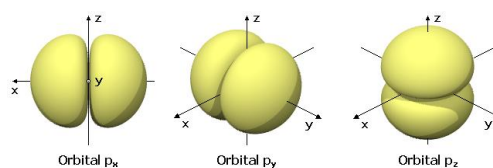
- Dependem da distância do electrão ao núcleo ou $\psi(r)$;
- Associadas aos números quânticos (são necessários três para descrever a distribuição dos electrões);
- Orbitais:
 - S

- Esféricas, diferem no raio á medida que o número quântico principal aumenta;

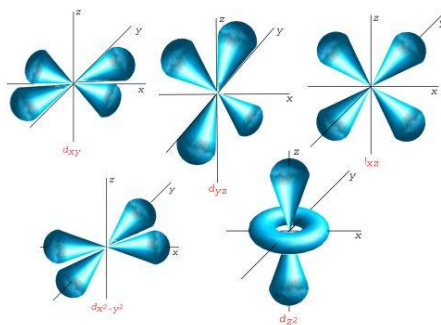


- P

- Podem estender-se como dois lóbulos em lados opostos ao núcleo, aumentam de tamanho à medida que o número quântico principal aumenta;

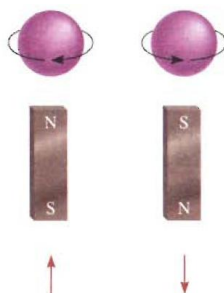


- D e outras orbitais de maior energia
 - A partir de $n \geq 3$ todas as orbitais d têm formas semelhantes, as orbitais f são importantes para números atômicos superiores a 57, mas as suas formas são difíceis de representar;

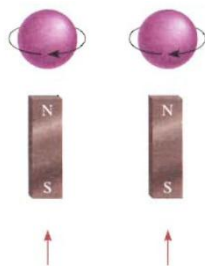


1.9. Diamagnetismo e paramagnetismo

- Átomos diamagnéticos: electrões emparelhados \rightarrow campo electromagnético resultante é zero \rightarrow não são atraídos por um íman;



- Átomos paramagnéticos: electrões desemparelhados \rightarrow campo electromagnético não nulo \rightarrow são atraídos por um íman



- 1.10. Átomo de hidrogénio (suficientemente abordado na parte Modelo de Bohr. Contudo, é conveniente ter uma ideia de espectros)

Séries	n_f	n_i	Região Espectral
Lyman	1	2,3,4,...	Ultravioleta
Balmer	2	3,4,5,...	Visível e ultravioleta
Paschen	3	4,5,6,...	Infravermelho
Brackett	5	5,6,7,...	Infravermelho

1.11. Átomos multieletrónicos

- O átomo de hidrogénio é de simples representação a nível da configuração electrónica pois só tem um electrão. Contudo, para os átomos multieletrónicos há alguns princípios a ter em conta;
- Princípio da exclusão de Pauli: apenas dois electrões podem ocupar a mesma orbital e estes electrões têm de ter spins opostos;
- Efeito de blindagem: tendo em conta um certo electrão numa orbital atómica de $n > 1$, pode-se dizer que está “parcialmente blindado” da força atractiva do núcleo pelos electrões das orbitais menos energéticas. Ou seja, como a carga positiva do núcleo já é em parte reduzida pelos electrões de camadas mais interiores, a atracção do núcleo a esse electrão não é tão forte;

- Regra de Hund: o arranjo mais provável dos electrões em subcamadas é aquele que contém o maior número de spins paralelos;
- Não nos devemos esquecer de obedecer à ordem das energias das subcamadas:

Camada	Subcamadas
1	s
2	s p
3	s p d
4	s p d f
5	s p d f
6	s p d
7	s p

1.12. Fórmulas

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m_e z^2 e^4 k^2}{n^2 h^2} \quad J$$

$$m_e = 9,108 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$E = h \times \nu \quad J$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$$

$$\Delta E = |E_f - E_i| = \frac{2\pi^2 m_e z^2 e^4 k^2}{h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad J$$

$$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e z e^2 k} \quad m$$

$$k = 9 \times 10^9$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad m$$

$$1 \text{ e.v.} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

2. Ligação Química

2.1. Parâmetros de estrutura molecular

- Energia de ligação: energia média necessária para quebrar uma dada ligação numa molécula qualquer
 - Energia de dissociação de uma ligação (D) – variação de entalpia de reacção na qual a molécula (estado gasoso) é separada em átomos (estado gasoso)
- Molécula diatómica: $E_{\text{lig}} = E_{\text{diss}} = -H_f$
 - Energia de ligação média (E) – energia necessária para quebrar uma determinada ligação num qualquer composto
 - Entalpia de reacção
 - A partir da energia de ligação:

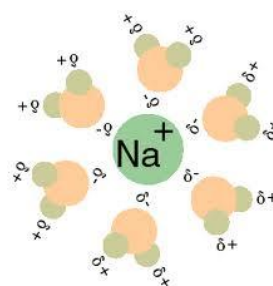
$$\Delta H_r = (\text{Energia total fornecida} - \text{Energia total libertada})$$

$$= \sum E_{l \text{ reagentes}} - \sum E_{l \text{ produtos}}$$
 - A partir da entalpia de formação:

$$\Delta H_r = \sum H_f \text{ produtos} - \sum H_f \text{ reagentes}$$
- Comprimento de ligação: distância média entre os núcleos de átomos ligados
 - É determinado experimentalmente
 - Substâncias cristalinas – por difracção de raios X
 - Substâncias não cristalinas – por espectroscopia molecular
- Ângulo de ligação: ângulo interno formado pelas linhas que unem o núcleo do átomo central e os átomos ligados
- É determinado experimentalmente
 - Por difracção de raios X
 - Por espectroscopia molecular

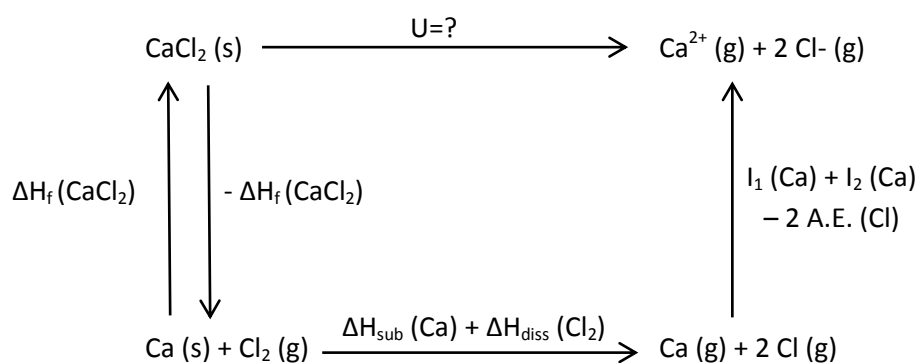
2.2. Ligação iónica: força electrostática que mantém os iões ligados num composto iónico. Se $|\Delta \text{Electronegatividades}| \geq 2$ entre dois átomos, significa que há uma ligação iónica

- Energia reticular de compostos iónicos (U): energia necessária para separar uma mole de um cristal iónico sólido em iões gasosos isolados
 - Pode ser determinada pelo ciclo de Born Haber – relaciona as energias reticulares de compostos iónicos com as energias de ionização, afinidades electrónicas e outras propriedades atómicas e moleculares
 - Conceitos introdutórios ao ciclo de Born Haber:
 - Electronegatividade: medida da capacidade de um átomo para atrair os electrões partilhados numa ligação química;
 - Energia de ionização: energia requerida para remover o electrão de energia mais elevada de um átomo ou ião no estado gasoso e no seu estado electrónico fundamental;
 - Afinidade electrónica: variação de energia que acompanha a adição de um electrão a um átomo gasoso para formar um anião (A. E. = $-\Delta H$);



- Entalpia de formação padrão (ΔH_f°): variação de entalpia para a reacção de formação de 1 mol de uma substância, a partir dos seus elementos constituintes, nos seus estados de referência (como existem na Natureza sob a forma elementar);
- Entalpia de reacção padrão (ΔH_r°): variação de entalpia para a conversão completa de reagentes em produtos, todos nos seus estados padrão (à pressão de 1 bar) e à mesma temperatura
- Lei de Hess: numa reacção química a variação de entalpia é a mesma quer a reacção se dê num único passo ou numa série de passos

- Exemplo ilustrativo do ciclo de Born Haber



$$U = -\Delta H_f (\text{CaCl}_2) + \Delta H_{\text{sub}} (\text{Ca}) + \Delta H_{\text{diss}} (\text{Cl}_2) + I_1 (\text{Ca}) + I_2 (\text{Ca}) - 2 \text{ A.E. (Cl)}$$

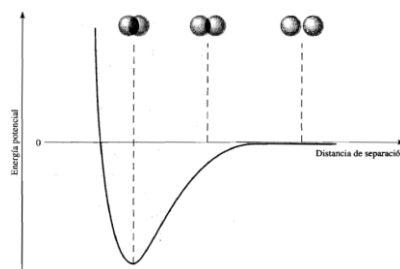
Resumidamente:

- Aplica-se a energia de formação do sólido iónico de modo a obter os seus constituintes tal qual como aparecem na natureza
 - Transformam-se os “não gases” e moléculas em gases atómicos
 - Ionizam-se os gases atómicos tendo em conta a equação da reacção
 - Calcula-se
- Efeito da carga do ião
 - Se a carga do ião é maior, a princípio, as energias de ionização somadas terão um valor superior a energias de ionização de átomo de menos carga;
 - Segundo a lei de Coulomb, a energia potencial de interacção (E) entre os dois iões é directamente proporcional ao produto das suas cargas e inversamente proporcional à distância que as separa;
 - Logo, para uma mesma distância, a energia potencial de interacção é maior para iões de maior carga.
 - Geometria da rede cristalina (não foi amplamente abordado)
 - Raio iónico -> distância internuclear
Os valores dos raios iónicos são tais que quando adicionados dão uma boa aproximação da distância internuclear

- Número de coordenação -> número de vizinhos imediatos que se podem agrupar em torno do ião central

2.3. Ligação covalente: partilha de electrões (pode ser polar ou apolar)

- Orbitais moleculares
 - Orbitais moleculares sigma (σ): simetria esférica, a nuvem electrónica está concentrada simetricamente em torno do eixo entre os dois núcleos dos átomos envolvidos (ligação covalente simples)
 - Aproximar-se pelo topo originando duas orbitais moleculares σ (uma ligante e uma anti-ligante)
 - Orbitais moleculares pi (π):
 - Coalescer lateralmente originando duas orbitais moleculares π (uma ligante e uma anti-ligante)
- Teoria das orbitais moleculares (TOM). Orbitais ligantes e anti-ligantes
 - Pressupõe a formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atómicas
 - Duas orbitais atómicas dão sempre origem a duas orbitais moleculares (uma ligante e uma anti-ligante)
 - Ligação covalente simples -> orbital σ
 - Ligação covalente dupla -> uma orbital σ , uma orbital π
 - Ligação covalente tripla -> uma orbital σ , duas orbitais π
 - Numa orbital π a nuvem electrónica concentra-se acima e abaixo do eixo que une os dois núcleos dos dois átomos envolvidos na ligação
- Ordem de ligação
 - Mede a força da ligação -> estabilidade das espécies electrónicas
 - O.L. = ($n^\circ e^-$ em orbitais ligantes – $n^\circ e^-$ em orbitais não ligantes) / 2
 - Se O.L. for nulo ou negativo, a ligação não é estável. Logo, a molécula não pode existir
- Variação de energia na formação da ligação

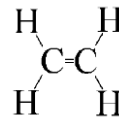
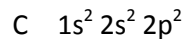


- Os átomos estão bastante afastados e não há interacção. A energia potencial do sistema é zero
- Os átomos vão-se aproximando e os electrões começam a ser atraídos pelo núcleo do outro átomo
- Os electrões começam a repelir-se entre si, tal como os núcleos
- Enquanto eles ainda se encontram separados, a atracção é maior do que a repulsão e a energia potencial do sistema diminui à medida que eles se aproximam

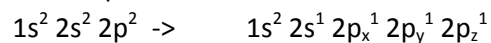
- A tendência mantém-se até a energia potencial atingir um valor mínimo, o estado de maior estabilidade. Aqui há formação da molécula
 - Se a distância diminuísse mais, a energia potencial aumentava abruptamente devido às repulsões electrão-electrão e núcleo-núcleo
- Diagramas energéticos para moléculas diatómicas e poliatómicas (abordada a parte diatómica, a poliatómica não)
- Teoria do enlace de valência (TEV)
 - Os electrões numa molécula ocupam orbitais atómicas individuais
 - A vantagem desta teoria comparativamente a Lewis é que esta tem em conta raios de ligação e energias potenciais mínimas em que ocorre a ligação
 - Ligação σ : resulta da sobreposição topo a topo de orbitais atómicas; a nuvem electrónica distribui-se simetricamente em torno do eixo da ligação
 - Ligação π : resultada da sobreposição lateral de orbitais atómicas; a nuvem electrónica está concentrada acima e abaixo do plano contendo os núcleos dos átomos ligados
 - Obedecendo à regra do octeto, é válida a seguinte relação:
 - Ligação simples \rightarrow hibridação sp^3
 - Ligação dupla \rightarrow hibridação sp^2
 - Ligação tripla \rightarrow hibridação sp
- Modelo de Repulsão dos Pares Electrónicos da Camada de Valência (RPECV)
 - Procura explicar o arranjo geométrico dos pares de electrónicos em torno de um átomo central em função da minimização das repulsões entre esses pares de electrões
 - As ligações duplas e triplas podem ser tratadas como ligações simples entre átomos vizinhos, não esquecendo que a densidade electrónica é maior
 - Se existirem duas ou mais estruturas de ressonância, o modelo RPECV aplica-se a qualquer uma delas
 - Força de repulsão:
Par isolado-par isolado > par isolado-par ligante > par ligante-par ligante
- Hibridação de orbitais atómicas
 - Hibridação: processo de mistura de orbitais atómicas num átomo (em geral átomo central) de modo a gerar um novo conjunto de orbitais atómicas (orbitais híbridas)
 - Orbitais híbridas: orbitais atómicas que se obtêm quando se combinam duas ou mais orbitais não equivalentes do mesmo átomo e são utilizadas na formação de ligações covalentes

- Hibridação de moléculas com ligações duplas e triplas

- Tomemos como exemplo a molécula C_2H_4



Ora, o carbono para formar as ligações com o hidrogénio tem de “desemparelhar” electrões. Assim:



Consequentemente, sendo que cada carbono tem 3 ligações (por agora consideremos que a ligação dupla é simples), as orbitais $2s^1$, $2p_x^1$ e $2p_y^1$ hibridam, originando orbitais híbridas sp^2 .

Estas garantem a ligação simples entre os hidrogénios e os carbonos e entre os carbonos.

Contudo, os carbonos têm ligação dupla. Tal é proporcionado pela interacção entre orbitais $2p_z$.

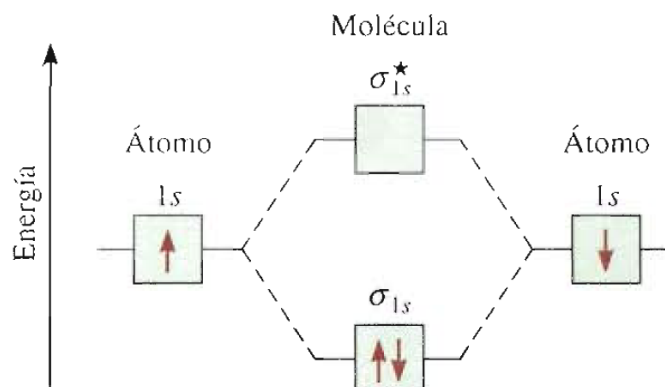
Assim, a dupla ligação do carbono é, na realidade, uma $sp^2 - sp^2$ (ligação σ) e uma $p_z - p_z$ (ligação π)

- No caso de moléculas com ligações triplas, temos algo semelhante mas com duas ligações $p - p$
- É útil pensar que a ligação dupla está associada a hibridações sp^2 e a ligação tripla a hibridações sp

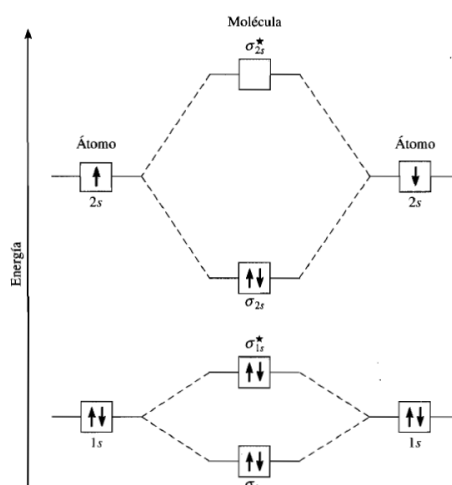
- Geometria molecular (abordado mais à frente)

- Aplicação da TEV e da TOM a moléculas diatómicas, homo e heteronucleares e moléculas poliatómicas

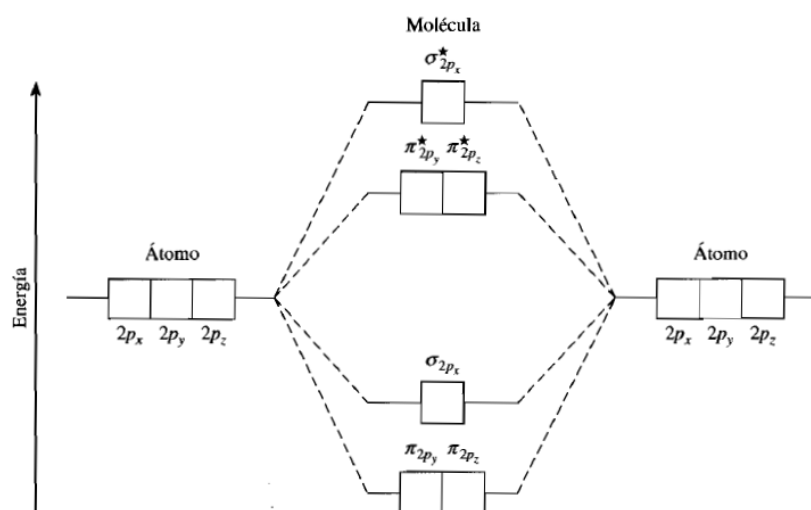
- Aplicação da TOM a H_2



○ Aplicação da TOM a Li_2



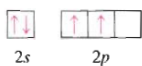
○ ATENÇÃO: na TOM o diagrama para Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2



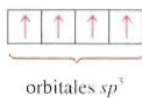
○ Propriedades de moléculas diatómicas homonucleares do segundo período

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	
$\sigma_{2p_x}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
σ_{2p_x}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	σ_{2p_x}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	π_{2p_y}, π_{2p_z}
σ_{2s}^*	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	σ_{2s}^*
σ_{2s}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	σ_{2s}
Orden de enlace	1	1	2	3	2	1	
Longitud de enlace (pm)	267	159	131	110	121	142	
Energia de enlace (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Propiedades magnéticas	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	

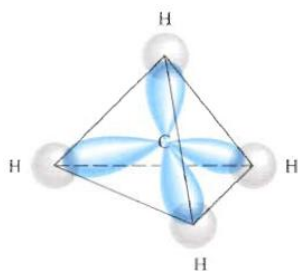
- Aplicação da TEV a CH_4
 - Configuração do C



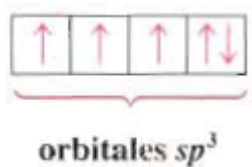
- Hibridação



- Molécula



- Aplicação da TEV ao NH_3
 - É a mesma coisa mas tem um par de electrões não ligantes. Logo:



- Aplicação da TEV ao BeCl_2
 - Configuração do Be



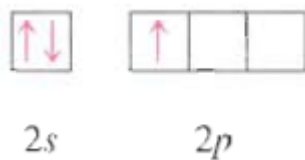
- Hibridação



- Molécula



- Aplicação da TEV ao BF_3
 - Configuração do B



- Hibridação

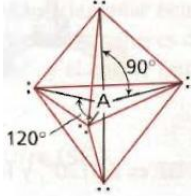
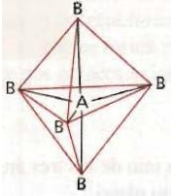
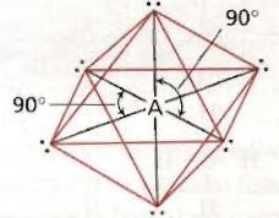
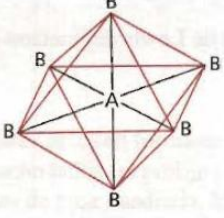


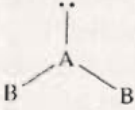
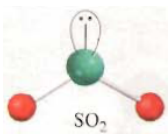
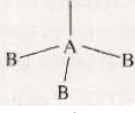
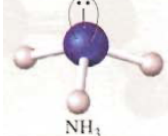
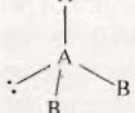
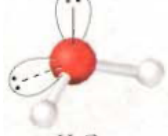
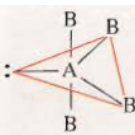
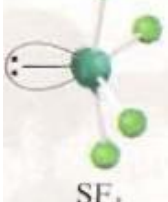
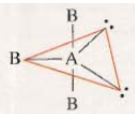
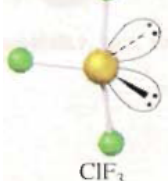
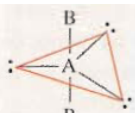

- Molécula

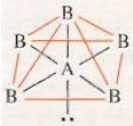
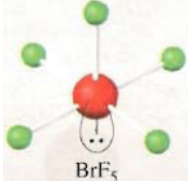
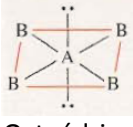
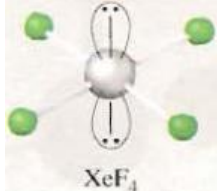



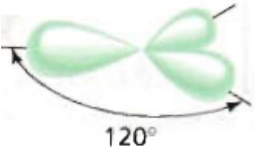
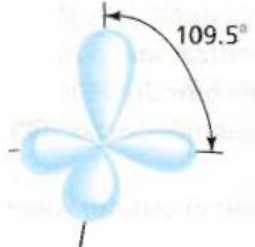
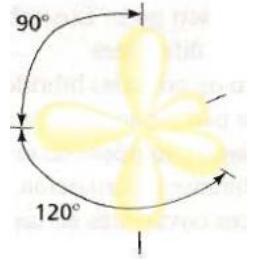
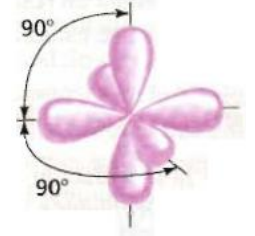
- Previsão geométrica

Número de pares de electrões	Distribuição dos pares de electrões	Geometria molecular	Exemplos
2	<p style="text-align: center;">Linear</p>	<p style="text-align: center;">Linear</p>	BeCl_2 , HgCl_2
3	<p style="text-align: center;">Triangular plana</p>	<p style="text-align: center;">Triangular plana</p>	BF_3
4	<p style="text-align: center;">Tetraédrica</p>	<p style="text-align: center;">Tetraédrica</p>	CH_4 , NH_4^+

5	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	PCl_5
6	 <p>Octaédrica</p>	 <p>Octaédrica</p>	SF_6

Tipo de molécula	Número total de pares de electrões	Números de pares ligantes	Número de pares isolados	Distribuição Espacial dos pares de electrões	Geometria Molecular	Exemplos
AB_2E	3	2	1	 <p>Triangular plana</p>	Angular	 <p>SO_2</p>
AB_3E	4	3	1	 <p>Tetraédrica</p>	Pirâmide	 <p>NH_3</p>
AB_2E_2	4	2	2	 <p>Tetraédrica</p>	Angular	 <p>H_2O</p>
AB_4E	5	4	1	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	Tetraedro	 <p>SF_4</p>
AB_3E_2	5	3	2	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	Em forma de T	 <p>ClF_3</p>
AB_2E_3	5	2	3	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	Linear	 <p>I_3^-</p>

AB_5E	6	5	1	 Octaédrica	Pirâmide	 BrF ₅
AB_4E_2	6	4	2	 Octaédrica	Quadrangular	 XeF ₄

Orbitais Atômicas Puras do Átomo Central	Hibridação do Átomo Central	Número de Orbitais Híbridos	Geometria das Orbitais Híbridadas	Exemplo
s, p	Sp	2	 180° Linear	BeCl ₂
s, p, p	Sp^2	3	 120° Triangular Plana	BF ₃
s, p, p, p	Sp^3	4	 109.5° Tetraédrica	CH ₄ , NH ₄ ⁺
s, p, p, p, d	Sp^3d	5	 90° 120° Bipiramidal trigonal	PCl ₅
s, p, p, p, d, d	Sp^3d^2	6	 90° 90° Octaédrica	SF ₆

- Ligação covalente coordenada ou dativa
 - É descrita como uma ligação covalente entre dois átomos na qual os dois electrões compartilhados provêm do mesmo átomo
 - O dador adquire carga formal positiva e o receptor adquire carga formal negativa (abordado mais à frente)

- Polaridade das ligações



Ligação covalente apolar: os átomos têm igual electronegatividade, por isso a nuvem electrónica está igualmente distribuída pelos átomos

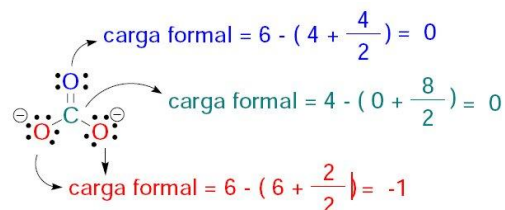


Ligação covalente polar: os átomos têm diferentes electronegatividades. Toda a ligação iónica é uma ligação apolar

- Momento dipolar (não foi abordado)
 - O momento dipolar é definido como: o produto da carga (Q) pela distância (r) entre as cargas: $\mu = Q \times r$
 - Q refere-se ao módulo da carga e não ao seu sinal, pelo que μ é sempre positivo
 - Os momentos dipolares são expressos em debye (D): $1D = 3,336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ (Coulomb metro)

- Cargas formais

- Correspondem às cargas positivas ou negativas que certos átomos apresentam e que devem ser indicadas quando se representam estruturas de Lewis (ou em outro tipo de representações) de moléculas e iões;



- Calcula-se por: (nº de e- de valência neutro livre- nº de e- de valência)
- Electrões não ligantes -> atribuídos ao átomo
- Electrões ligantes -> atribuímos metade do valor ao átomo considerado
- Regras úteis para escrita de cargas:
 - Soma das cargas formais é 0
 - Soma de cargas positivas do catião = carga do catião
 - Soma de cargas negativas do anião = carga do anião
- Linhas de orientação para seleccionar estrutura de Lewis mais plausível:
 - Numa molécula é melhor não haver cargas formais a haver
 - Cargas formais elevadas são menos plausíveis que as mais baixas
 - Em estruturas de Lewis com distribuições semelhantes de cargas formais, a estrutura mais plausível é aquela em que as cargas formais estão localizadas nos átomos mais electronegativos

2.4. Representação de moléculas orgânicas

• Introdução

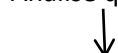
- Século XVI -> química orgânica estava associada ao isolamento de compostos de origem natural (nomeadamente óleos essenciais, por exemplo menta, e alcalóides, por exemplo quinino)
- Século XIX -> química orgânica correspondia à química do carvão: produtos para iluminação/aquecimento e compostos aromáticos
- Século XX -> química orgânica corresponde à química do petróleo, identificação estrutural, descoberta de novas moléculas, síntese
- Estimam-se actualmente conhecidas e caracterizadas cerca de 16 milhões de moléculas orgânicas: essenciais à vida (macromoléculas biológicas) e têm a sua importância na indústria alimentar, indústria farmacêutica, medicina, produção de energia, indústria química, indústria têxtil



• Representação de fórmulas estruturais

Fornecem o número exacto de elementos presentes na molécula e indicam o modo como os átomos estão ligados entre si. Contudo, tudo isto requer uma construção de acordo com a informação disponível sobre a molécula:

Análise quantitativa



Fórmula empírica



Fórmula molecular



Fórmula estrutural

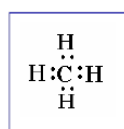


Fórmulas tridimensionais

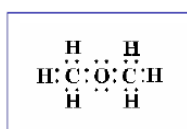
- indica os tipos de elementos presentes na molécula, bem como a proporção relativa dos diferentes átomos
- mostra o número exacto de elementos presentes numa molécula
- adicionam à fórmula molecular o modo como os átomos estão ligados entre si

Assim, devendo as fórmulas estruturais indicar o número de elementos e as ligações, temos:

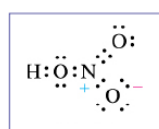
- Representações a 3D/Modelos moleculares
 - Modelos de vareta e bola
 - Modelos espaciais
 - Representações a 2D/representações gráficas
 - Representações "in silico"
-
- Representação escrita
 - Estruturas de traços e pontos
 - Cada par de electrões envolvidos na ligação representa-se por um traço
 - Os electrões não ligantes representam-se por um par de pontos e podem ser ou não representados



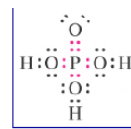
metano



metóximetano



Ác nítrico

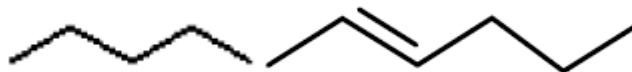


Ác fosfórico

- Estruturas condensadas
 - Simplificam mais as representações
 - As ligações simples e os pares de electrões são omitidos
 - A cadeia carbonada principal é escrita na horizontal e constituída por unidades estruturais
 - Representam-se os carbonos e à direita de cada carbono indicam-se os átomos a ele ligados (e respectivo número em índice)
 - Quando existem grupos funcionais estes aparecem em bloco, podendo as ligações do grupo funcional estar evidenciadas




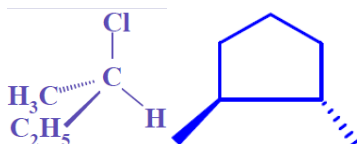
- Estruturas em zig-zag
 - Os carbonos e hidrogénios não funcionais são completamente omitidos
 - O esqueleto carbonado representa-se por linhas zig-zag, onde cada intersecção corresponde a um carbono ligado ao nº de hidrogénios suficientes respeitando a regra do octeto
 - Os heteroátomos são representados assim como os H a eles directamente ligados
 - Os electrões não ligantes são omitidos



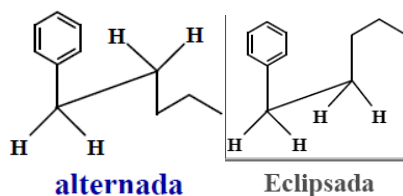
- Observação:

Kékulé	condensada	zig-zag
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{:Br:} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br:} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{:O:} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	

- Estruturas tridimensionais
 - Tracejado e cunha
 - Pretendem indicar o arranjo espacial dos 4 substituintes de um carbono tetraédrico (sp_3)
 - Ligações no mesmo plano: —————
 - Ligações para a frente/cima do plano: 
 - Ligações para trás/baixo do plano: - - - - -

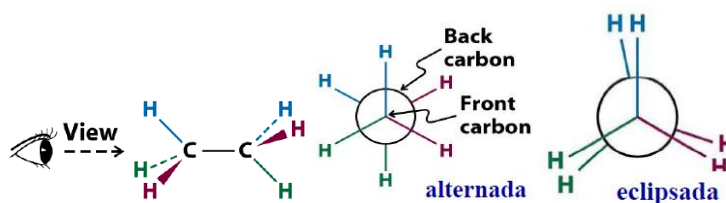


- Cavalete ou perspectiva
 - Pretendem evidenciar uma ligação carbono-carbono
 - A molécula é vista “de lado”

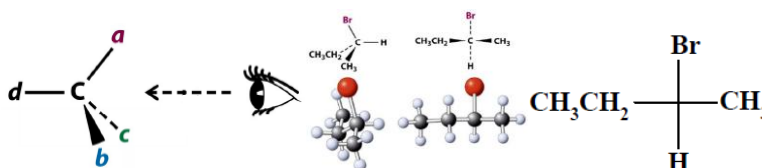


A eclipsada é mais energética. Logo, menos estável.

- Projecções de Newman
 - Fornece informação semelhante à do cavalete
 - A molécula “é vista” de frente, ao longo do eixo da ligação de 2 carbonos sp^3

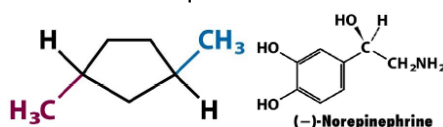


- Projecções de Fisher
 - Pretendem representar em 2D estruturas a 3D
 - Normalmente usam-se para representar carbonos assimétricos/estereocentros
 - Representam-se por uma cruz, correspondendo o ponto de intersecção das duas linhas ao carbono assimétrico
 - Linha vertical: para trás do plano em questão
 - Linha horizontal: para a frente do plano em questão



▪ Estruturas mistas

- Formas mistas de representar as moléculas pondo em evidência funcionalidades ou características estereoquímicas das mesmas



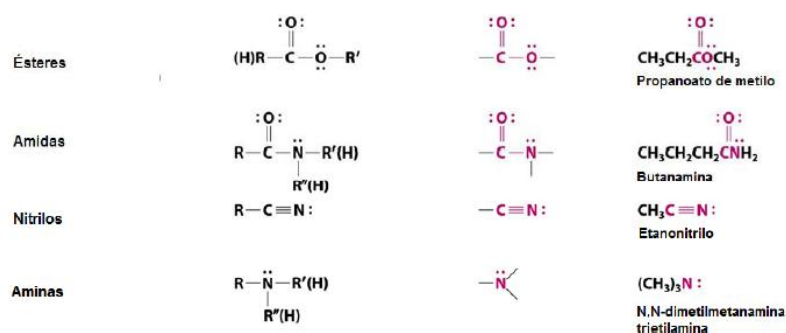
- Grupos funcionais

A maioria das moléculas orgânicas são constituídas por átomos de carbono e hidrogénio. Contudo, muitas apresentam ligações duplas e/ou triplas com outros elementos como halogéneos, oxigénios, enxofre, azoto, etc. (heteroátomos).

Estes vão corresponder a locais altamente reactivos quimicamente que vão controlar a reactividade da molécula -> grupos funcionais

Principais grupos funcionais

Classe de compostos	Estrutura Geral	Grupo funcional	Exemplo
Alcanos	$R-H$	Nenhum	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ Butano
Haloalcanos	$R-\ddot{X}:$ (X = F, Cl, Br, I)	$-\ddot{X}:$	$CH_3CH_2-\ddot{Br}:$ Brometano
Álcoois	$R-\ddot{O}H$	$-\ddot{O}H$	$(CH_3)_2C-\ddot{O}H$ 2-propanol álcool isopropílico
Éteres	$R-\ddot{O}-R'$	$-\ddot{O}-$	$CH_3CH_2-\ddot{O}-CH_3$ Metoxietano Etilmetiléter
Tiois	$R-\ddot{S}H$	$-\ddot{S}H$	$CH_3CH_2-\ddot{S}H$ Etanotiol
Alcenos	$\begin{matrix} (H)R & & R(H) \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ (H)R & & R(H) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \backslash & / \\ C=C \\ / & \backslash \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_2-C=CH_2 \end{matrix}$ 2-Metilpropeno
Alcinos	$(H)R-C\equiv C-R(H)$	$-C\equiv C-$	$CH_3C\equiv CCH_3$ 2-Butino
Compostos aromáticos	$\begin{matrix} & R(H) \\ & \\ (H)R & -C & -C- & R(H) \\ & // & \backslash \\ (H)R & -C & -C- & R(H) \\ & \\ & R(H) \end{matrix}$	$\begin{matrix} & \backslash & / \\ & C & -C \\ & / & \backslash \\ & C & -C \\ & \backslash & / \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ HC-C=CH \\ \quad \backslash \\ HC-C=CH \\ \\ H \end{matrix}$ Metilbenzeno Tolueno
Aldeídos	$\begin{matrix} :O: \\ \\ R-C-H \end{matrix}$	$\begin{matrix} :O: \\ \\ -C-H \end{matrix}$	$CH_3CH_2CH=O$ Propanal
Cetonas	$\begin{matrix} :O: \\ \\ R-C-R' \end{matrix}$	$\begin{matrix} :O: \\ \\ -C- \end{matrix}$	$CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_2CH_3$ 3-Hexanona
Ácidos carboxílicos	$\begin{matrix} :O: \\ \\ R-C-\ddot{O}-H \end{matrix}$	$\begin{matrix} :O: \\ \\ -C-\ddot{O}H \end{matrix}$	$CH_3CH_2C(=O)OH$ Ácido propanoico
Anidridos	$\begin{matrix} :O: & :O: \\ & \\ R-C-\ddot{O}-C-R'(H) \end{matrix}$	$\begin{matrix} :O: & :O: \\ & \\ -C-\ddot{O}-C- \end{matrix}$	$CH_3CH_2C(=O)C(=O)CH_2CH_3$ Anidrido propanoico

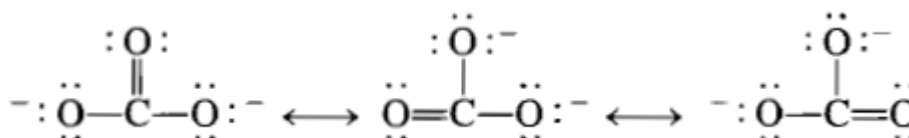


- Estruturas de ressonância: regras para escrever estruturas de ressonância
A posição dos electrões nas representações gráficas pode não corresponder à verdadeira distribuição espacial dos mesmos na molécula. Logo, foram criadas estruturas equivalentes que representam correctamente a localização dos electrões -> estruturas de ressonância
Por exemplo, o ozono, têm o mesmo comprimento de ligação entre qualquer um dos seus oxigénios. Contudo, tendo ele uma ligação simples e uma dupla, seria de esperar o contrário. Logo, existem estruturas de ressonância



Regras para a representação de estruturas de ressonância:

- As estruturas de ressonância só existem no papel
 - Usam-se para moléculas que têm mais que uma estrutura de Lewis
 - As várias estruturas relacionam-se por [estrutura \longleftrightarrow estrutura]
 - Considera-se que a molécula ou ião é um híbrido das várias estruturas



- Só se podem mover os electrões
 - Estruturas que correspondem à deslocalização de electrões "móveis": electrões não ligantes e electrões π de ligações sp_2 , sp
 - O movimento de electrões representa-se por setas curvas (seta com a "cabeça" toda corresponde a um par de electrões, com "meia cabeça" corresponde a um electrão)
 - Todas as estruturas devem estar correctamente escritas
 - Respeitar a regra do octeto
 - Todas as estruturas têm o mesmo número de electrões de valência mas dispostos de modo diferente
 - Todas contribuem de modo variável para o híbrido de ressonância
- Observação: híbrido de ressonância

- fórmula estrutural que melhor reproduz a deslocalização real da nuvem electrónica
- tenta representar as várias estruturas de ressonância
- as ligações ao longo das quais a nuvem electrónica se pode dispersar representam-se a tracejado
- as cargas parciais presentes na estrutura representam-se por δ e o seu valor pode ou não estar referido
- o híbrido de ressonância é, em termos energéticos, mais estável que qualquer uma das estruturas parciais
- Estruturas de ressonância termodinamicamente equivalentes contribuem igualmente para o híbrido de ressonância -> estrutura muito estabilizada por ressonância
- Se as várias estruturas de ressonância não forem termodinamicamente equivalentes, a mais estável é a mais contributiva para o híbrido de ressonância
- Estabilidade relativa da estrutura de ressonância
As regras que se seguem encontram-se por ordem decrescente de imposição:
 - 1) Quantas mais ligações covalentes, mais estável é a estrutura de ressonância
 - 2) As estruturas em que os átomos apresentam as valências completas são mais estáveis e mais contributivas para o híbrido de ressonância
 - 3) A menor separação de cargas opostas resultam em maior estabilidade
 - 4) São mais estáveis as cargas localizadas em átomos com electronegatividade compatível (cargas negativas em átomos mais electronegativos e vice-versa)

A estabilidade relativa depende ainda:

- Posição relativa das cargas
Separação de cargas opostas -> + estável = + próximo
Separação de cargas iguais -> + estável = + afastado
- Existir apenas dispersão da carga é mais estável do que separação de cargas
- + átomos envolvidos na dispersão/separação das cargas = + estável
- Importância da estabilização por ressonância
 - Prever mais correctamente a estrutura das moléculas/intermédias da reacção
 - Prever/justificar a reactividade das moléculas
 - Prever/justificar a estabilidade dos intermédios da reacção
 - Prever/justificar a estrutura dos produtos da reacção

Fora do programa mas poderá dar jeito:

- Relações periódicas entre os elementos
 - O carácter metálico dos elementos
 - Diminui ao longo do período
 - Aumenta ao longo de um grupo
 - O raio atómico
 - Diminui ao longo do período
 - Aumenta ao longo do grupo
 - A energia de ionização
 - Aumenta ao longo do período
 - Diminui ao longo do grupo
 - A electronegatividade
 - Aumenta ao longo do período
 - Diminui ao longo do grupo

De salientar que são tendências, podem haver excepções!

Fórmulas:

- $\Delta E = \Delta H - p\Delta V$
- $pV = nRT$
- $p\Delta V = \Delta nRT$
- $\Delta H_r = (\text{Energia total fornecida} - \text{Energia total libertada})$
 $= \sum E_{l\text{ reagentes}} - \sum E_{l\text{ produtos}}$
- $\Delta H_r = \sum H_f\text{ produtos} - \sum H_f\text{ reagentes}$

3. Estereoquímica

3.1. Isomerismo: Isómeros constitucionais. Estereoisómeros. Índice de insaturação.

Isómeros

Têm a mesma fórmula mas estruturas diferentes

Constitucionais

Mesma fórmula mas conectividades diferentes

de cadeia

variam os substituintes à volta da cadeia



butano



2-metilpropano (isobutano)

de posição

um mesmo grupo funcional muda de sítio



3-cloropentano



2-cloropentano

funcionais

varia o grupo funcional



etanol



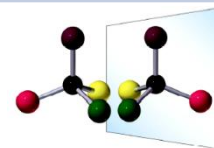
éter dimetilico

Estereoisómeros

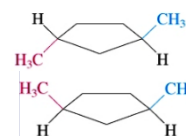
Ligados do mesmo modo mas arranjos espaciais diferentes

enantiómeros

correspondem à imagem um do outro num espelho plano

**diastereoisómeros**

não correspondem à imagem um do outro num espelho plano



- Índice de deficiência de hidrogénios (IDH) \equiv índice de insaturação (i.i.)

$$IDH = \frac{\text{n}^\circ \text{ de H da fórmula saturada} - \text{n}^\circ \text{ de hidrogénios da fórmula em estudo}}{2}$$

Nº de hidrogénios da fórmula saturada = $2n+2 - nX + nN$

$2n+2$: nº de hidrogénios da fórmula saturada

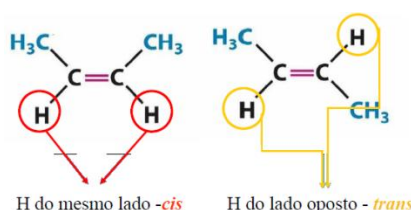
nX : nº de halogénios

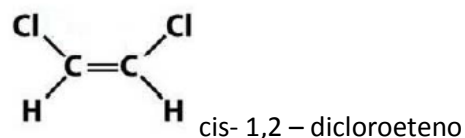
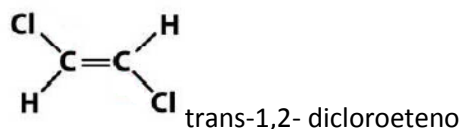
nN : nº de azotos

Fórmula Geral	IDH	Características Estruturais
C_nH_{2n+2}	0	Saturada
C_nH_{2n}	1	1 anel 1 dupla
C_nH_{2n-2}	2	1 tripla 1 anel e 1 dupla 2 anéis 2 duplas

3.2. Isomerismo *cis-trans*3.2.1. Nomenclatura *cis-trans*

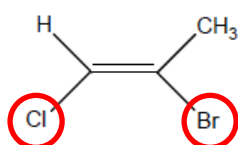
- Apenas se fala em isomerismo *cis-trans* quando, num alceno, dois dos substituintes ligados aos carbonos da dupla ligação são iguais
- Em alcenos tri ou tetra substituídos não é possível aplicar a nomenclatura *cis-trans*



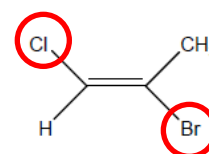


3.2.2.Nomenclatura (E)-(Z)

- Permitem atribuição de prioridades aos grupos ligados a cada um dos carbonos
- Comparam-se os átomos directamente ligados a cada um dos carbonos da dupla ligação
- Atribuem-se as prioridades de acordo com o número atómico desses átomos
- Localizam-se os elementos de maior número atómico
- Se estiverem juntos, são Z (zusammen), se estiverem opostos, são E (entgegen)
- Se existirem cadeias parcialmente iguais, vai-se percorrendo as cadeias até achar elementos com números atómicos diferentes
- Não há relação entre a nomenclatura (E)-(Z) e a *cis-trans*

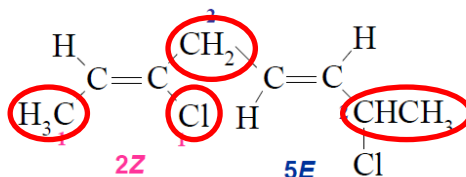


(Z)-1-cloro-2-bromopropeno



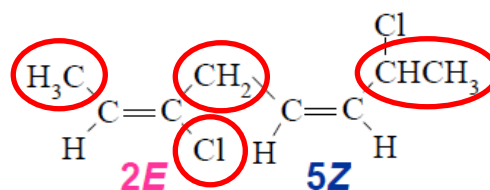
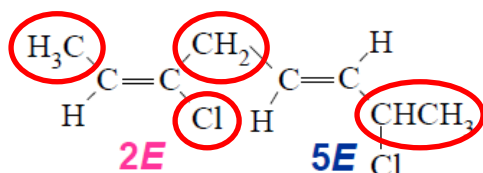
(E)-1-cloro-2-bromopropeno

- Compostos com mais do que uma ligação dupla (exemplificando)



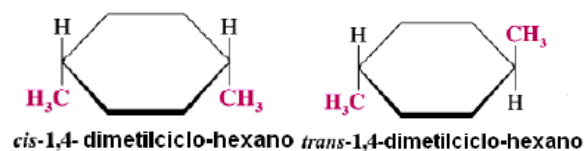
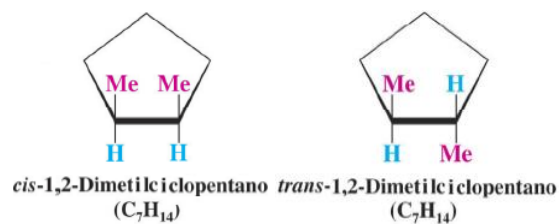
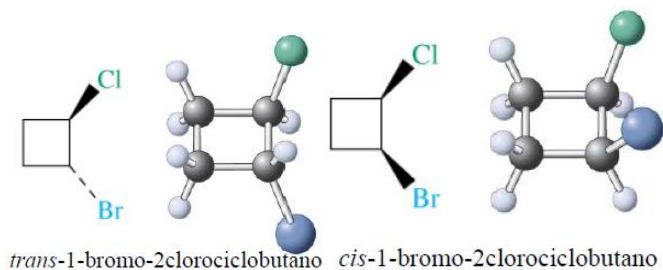
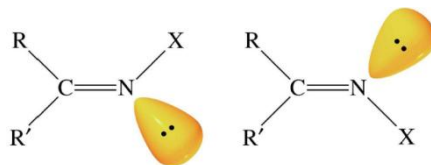
(2Z, 5E)-3,7-dicloro-2,5-octadieno

- Terá 4 diferentes estereoisómeros (2^n estereoisómeros, $n=n^\circ$ ligações duplas)
- O 2 e o 5 têm a ver com a numeração dada aos carbonos (os números que estão a cor são relativos ao facto de serem E ou Z)



3.2.3. Isomerismo *cis-trans* em compostos cíclicos

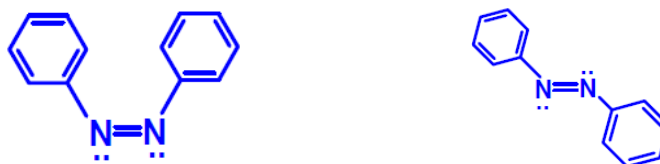
- Associado à restrição da rotação em torno da ligação carbono-carbono

3.2.4. Isomerismo *cis-trans* em compostos contendo C=N

- Oximas



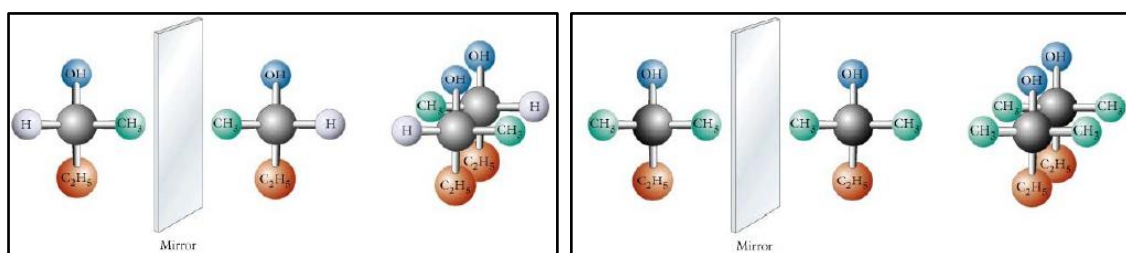
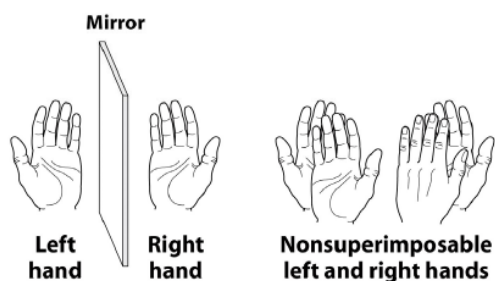
- Compostos azoicos



3.3. Enantiomerismo

3.3.1. Quiralidade. Moléculas quirais e aquirais

- Objecto quiral é aquele que não é sobreponível com a sua imagem num espelho



São quirais

Não são quirais

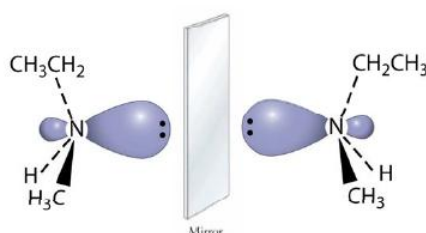
- As moléculas que são quirais são enantiómeros

3.3.2. Estereocentro tetraédrico

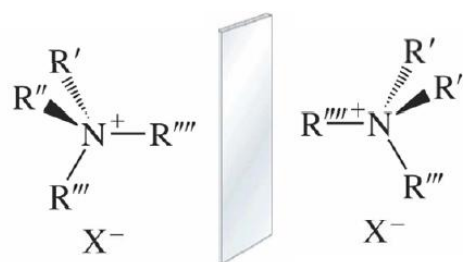
- Estereocentro tetraédrico corresponde a um carbono assimétrico (quatro substituintes diferentes)
- Relação entre estereocentro e quiralidade
 - Moléculas com um estereocentro são sempre quirais
 - Moléculas com mais de um estereocentro nem sempre são quirais (podem apresentar planos de simetria)
 - Moléculas sem estereocentros podem ser quirais (podem não apresentar planos de simetria)
 - Certas moléculas apresentam estereocentros tetraédricos diferentes do carbono (ex: moléculas contendo azoto)

3.3.3. Moléculas com estereocentros tetraédricos diferentes do carbono

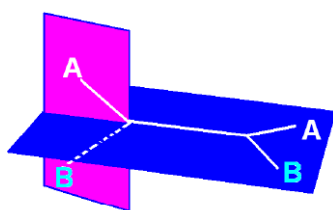
- Moléculas com azoto
 - Inversão de aminas



- Sais de amónio

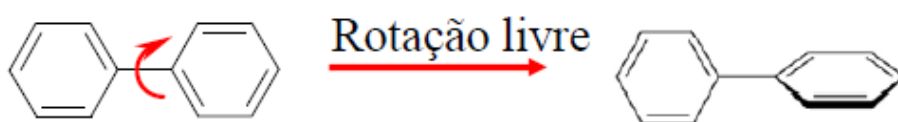


3.3.4. Moléculas quirais sem estereocentros tetraédricos

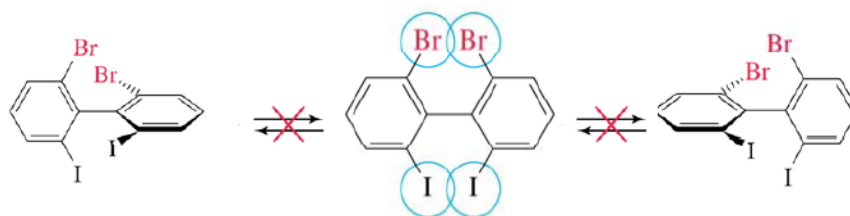


Para que não existem planos de simetria, $A \neq B$

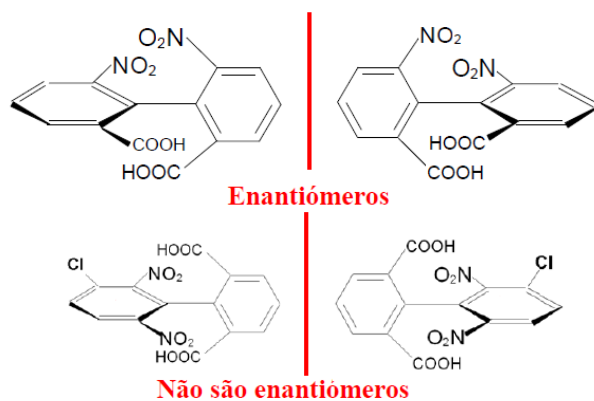
- Bifenilos



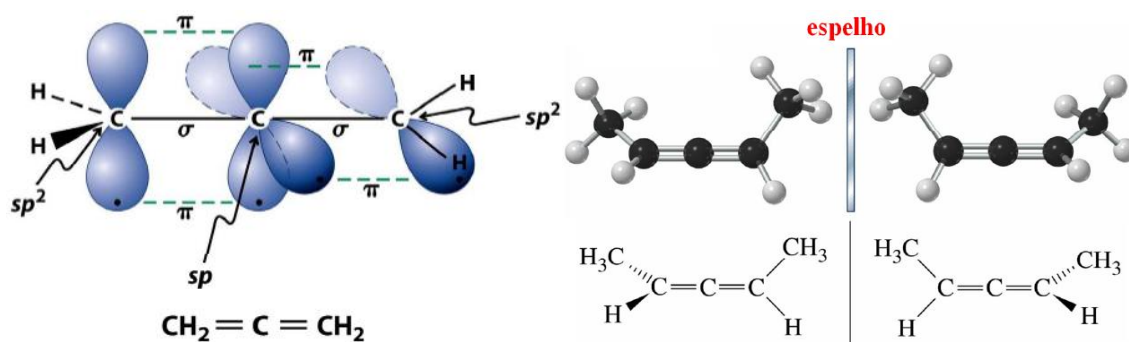
- A rotação não é permitida quando falamos de bifenilos substituídos



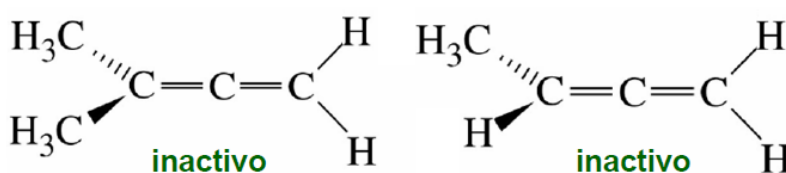
- Para que não existam planos de simetria $A \neq B$



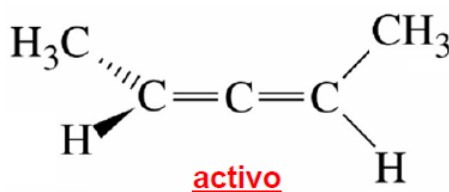
- Alenos: moléculas com duplas ligações acumuladas



- Para que não existam planos de simetria, $A \neq B$
 - Têm plano de simetria



- Não tem plano de simetria



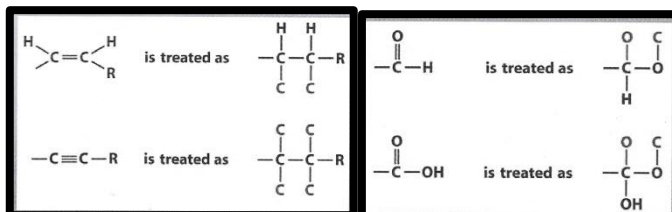
3.3.5. Elementos de simetria: planos de simetria

- Plano de simetria: plano imaginário que divide o objecto em duas metades que são imagens especulares (se encostarmos uma das metades a um espelho, veremos a imagem do objecto inteiro)
- A ausência de plano de simetria na molécula é condição necessária e suficiente para a existência de quiralidade

3.3.6. Nomenclatura (R)-(S) – para classificar de modo incontroverso enantiómeros

- Nota: centro quiral é um átomo ligado a quatro substituintes diferentes
- Baseiam-se nas regras de Cahn, Ingold e Prelog:
 - Olhando para o carbono assimétrico, comparam-se os números atómicos dos átomos a ele directamente ligados: um átomo com maior número atómico toma precedência sobre outro com menor número atómico
 - Quando dois átomos directamente ligados ao estereocentro têm o mesmo número atómico, analisam-se os números atómicos dos átomos das cadeias respectivas até se encontrar uma diferença

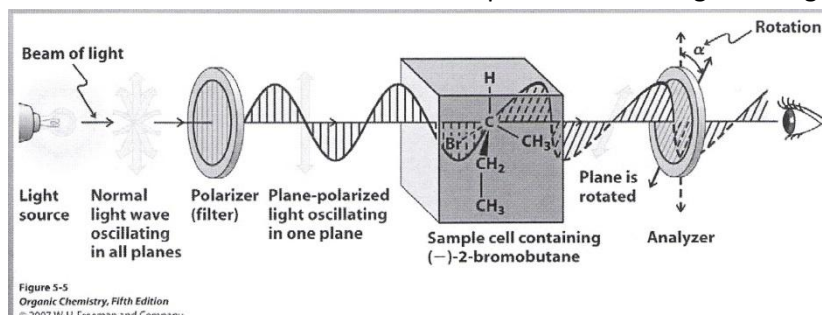
- As ligações duplas e triplas são tratadas como se fossem ligações simples, sendo os átomos desdobrados (duplicados ou triplicados) e colocados no fim dessas ligações simples (imaginárias)



- Coloca-se o substituinte de menor prioridade para trás e apenas se conseguem observar duas orientações para os restantes substituintes. Unem-se os substituintes por prioridade (maior para menor) e, conforme o sentido da rotação, classificam-se em:
 - R – *rectus* – sentido dos ponteiros do relógio (direita)
 - S – *sinister* – sentido contrário aos ponteiros do relógio (esquerda)

3.3.7. Propriedades dos enantiómeros: actividade óptica

- Quando a solução de um enantiómero é atravessada por um feixe de luz polarizada, a molécula interage com a luz e desvia-a numa dada direcção (direita ou esquerda)
- Na mesma experiência repetida com outro enantiómero a luz polarizada é desviada com a mesma intensidade mas em sentido contrário
- Logo, dois enantiómeros desviam a luz polarizada com igual intensidade mas sentidos opostos → enantiómeros são opticamente activos
- O desvio dá-se no sentido dos ponteiros do relógio: dextrógiro (+)
- O desvio dá-se no sentido contrário aos ponteiros do relógio: levrógiro (-)



3.3.8. Polarimetria

- A actividade óptica é uma grandeza medida no polarímetro, o que permite determinar a rotação específica $[\alpha]_D$, que vai caracterizar o enantiómero.

3.3.9. Rotação específica ($[\alpha]$)

- O valor medido no polarímetro (α) varia com o comprimento da célula (l) e com a concentração da amostra (em g/ml), com o valor do comprimento de onda (589 nm) e com o solvente usado
- $$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times l}$$

- $[\alpha]_D^{25}$ – significa que foi feita a 25 °C e com um comprimento de onda da linha D do sódio

3.3.10. Mistura racémica. Aspectos históricos

- A primeira mistura de dois enantiómeros a ser separada e caracterizada foi a mistura racémica do ácido tartárico, por Louis de Pasteur em 1848
- Dois enantiómeros desviam a luz polarizada com igual intensidade mas sentidos opostos -> a mistura dos dois enantiómeros em partes iguais (1:1) vai ser opticamente inactiva -> mistura racémica
- Exemplo de uma mistura que não é racémica:

→ Uma mistura de enantiómeros pode apresentar actividade óptica se a percentagem de cada um deles for diferente.

Sabendo valor de $[\alpha]$ da mistura é possível calcular a composição da mesma.

(+) alanina $[\alpha] = + 8.5$

Amostra de alanina $[\alpha] = + 4.25$ → 50 % da amostra está pura
50 % mist racémica

↓

75 : 25 ← $\begin{matrix} (+) & (+) \\ (+) & (-) \end{matrix}$

Ana Margarida Madureira
Q. Geral/Química Orgânica; 2010/2011

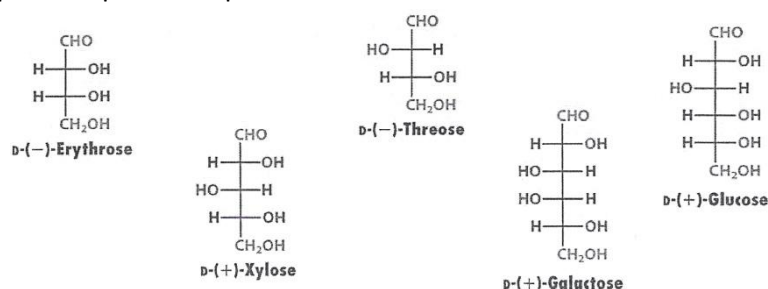
10

3.3.11. Pureza óptica. Composição enantiomérica

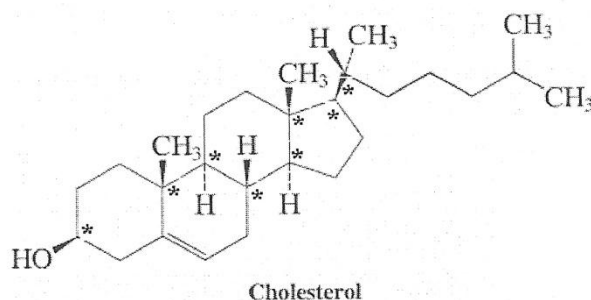
- % de pureza óptica (*excesso enantiomérico*) = $\frac{[\alpha]_{\text{observado}} \times 100}{[\alpha]}$
- Ou seja, numa determinada amostra observamos um $[\alpha]$ diferente do $[\alpha]$ padronizado para o enantiómero em questão
- Calculamos a percentagem de pureza óptica e, com base nela, conseguimos obter a composição enantiomérica da amostra

3.3.12. Moléculas com mais do que um centro quiral: projecções de Fisher

- Moléculas com mais de um estereocentro nem sempre são quirais -> podem apresentar planos de simetria

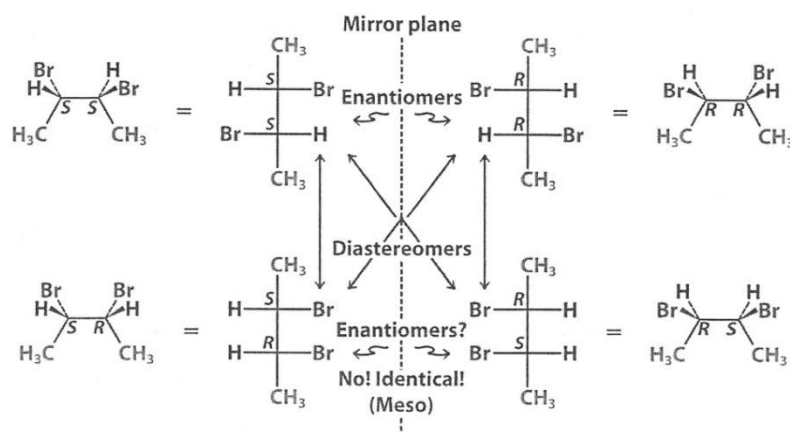


- N estereocentro tetraédricos $\rightarrow 2^n$ estereoisómeros



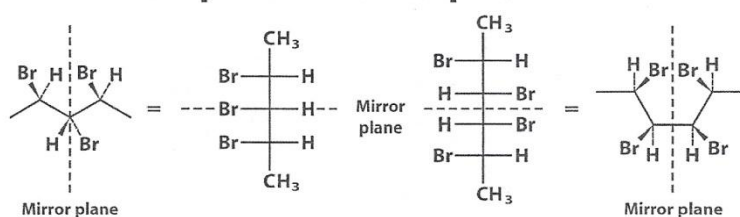
3.3.13. Compostos meso

- Compostos meso são aqueles que embora possuam estereocentros assimétricos, não são quirais



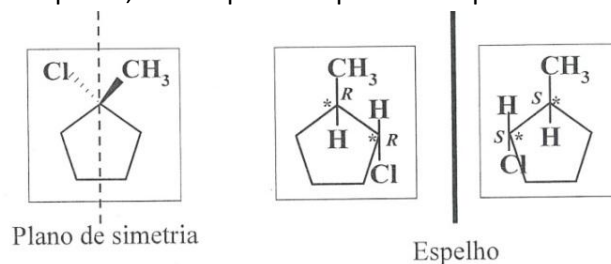
- Ausência de simetria = quiralidade \rightarrow Moléculas com mais do que um estereocentro podem ter plano de simetria \rightarrow são aquirais
- Logo, não têm propriedades ópticas e são considerados compostos meso

Meso Compounds with Multiple Stereocenters

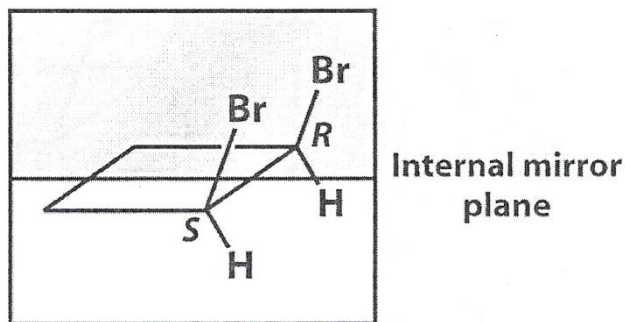


3.3.14. Estereoisomerismo de compostos cíclicos

- Os compostos cíclicos, para além do isomerismo cis-trans podem também ser quirais, desde que não apresentem planos de simetria



- Se a molécula tiver mais que um estereocentro e apresentar planos de simetria é considerada composto meso



1R,2S same as 1S,2R

Meso diastereomer

3.3.15. Configuração relativa e absoluta (a absoluta é a nomenclatura R e S)

- O facto de um enantiómero desviar a luz polarizada num determinado sentido não nos fornece nenhuma informação sobre o arranjo espacial dos átomos
- A configuração absoluta era estabelecida por difracção de raios X e também pode ser estabelecida por correlação química
- Antes das técnicas de raios X, a configuração absoluta de uma molécula quiral era feita por atribuição de uma configuração relativa (em função de um padrão)

3.3.16. Separação de enantiómeros

3.3.16.1. Separação mecânica

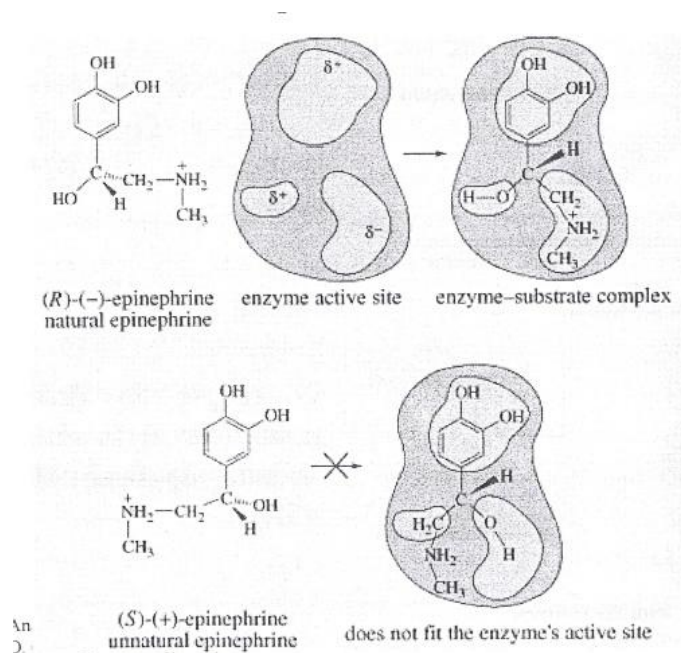
- Em 1848, Louis de Pasteur separa ao microscópio dois tipos diferentes de cristais do racemato do sal sódico do ácido tartárico
- A aplicação desta técnica é muito restrita. Contudo, certos compostos conseguem ser separados por esta técnica (ex: (+)-ditalzem)

3.3.16.2. Aspectos históricos

- Em 1950-1960, muitas mal-formações em recém-nascidos foram verificadas;
- A maioria das grávidas tomava talidomida, cuja enantiómero (S) é teratogénico e o (R) é anti-inflamatório
- A tendência actual é para o desenvolvimento de métodos sintéticos enantioselectivos e a obtenção de enantiómeros puros a partir de fontes naturais

3.3.16.3. Sistemas biológicos

- Tem um interesse limitado → uma enzima para cada substrato
- O processo leva à destruição de um dos enantiómeros
- É um processo caro
- Mais interessante pode ser a síntese com enzimas



3.3.16.4. Formação de diastereoisómeros

- Através de cromatografia quiral
- Um composto opticamente activo é adsorvido a um suporte sólido (sílica ou óxido de alumínio). Uma coluna de cromatografia é enchida com este adsorvente
- As atravessar a sílica os enantiómeros são diferentemente retidos pelo adsorvente
- Aplicável a técnicas de cromatografia em colunas clássicas ou de HPLC

3.3.17. Moléculas quirais que não possuem um centro quiral: alenos, bifenilos

Já abordado anteriormente. Reparemos que o facto de serem moléculas quirais sem estereocentros tetraédricos é condição garantida de que têm um plano de simetria. Logo, aquirais.

3.3.18. A importância biológica da quiralidade (quiralidade relativa a enantiómero)

Os organismos, por exemplo, o humano, conseguem degradar certos enantiómeros mas outros não. Assim, um enantiómero que o organismo não consegue degradar, quando dados em quantidades razoáveis, poderá ter efeitos nefastos no ser

Exemplo:

- A talidomida foi usada em 1950-1960 em grávidas de modo a combater os enjoos matinais. Contudo, nessa mesma altura verificou-se um grande número de recém-nascidos com malformações.
 - O enantiómero (S) é teratogénico (produz danos no embrião ou feto durante a gravidez)
 - O enantiómero (R) é anti-inflamatório (combate a inflamação dos tecidos)

- Actualmente o fármaco está em ensaios clínicos para o tratamentos de cancros

3.3.19. Moléculas proquirais (acho que não foi muito falado)

- Moléculas proquirais são moléculas aquirais que podem ser transformadas em moléculas quirais numa só etapa.

4. Cinética Química

4.1. Velocidade de reacção (não muito relevante)

- Entende-se pela variação da concentração de um reagente ou de um produto com o tempo

Encaremos a reacção

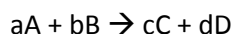


$$v = \frac{dC}{dt}$$

$$v_{media} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$v = K \cdot [A]^\alpha$$

4.2. Equação diferencial de velocidade (não muito relevante)



$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

$$v = K \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

Genericamente:

$$\frac{1}{n} \cdot \frac{dC}{dt} = \text{velocidade da reacção}$$

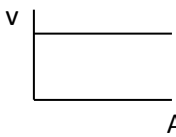
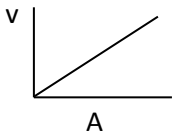
4.3. Ordem e molecularidade

- Ordem: soma dos expoentes das concentrações na equação diferencial da velocidade. A ordem da reacção deve ser determinada experimentalmente
- Molecularidade: refere-se ao mecanismo molecular da reacção, aplica-se somente a reacções elementares, é sempre um número inteiro

4.4. Reacções unimoleculares e bimoleculares (relativo à molecularidade)

- $A \rightarrow P$: reacção unimolecular, pois apenas participa uma molécula de reagente
- $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$: reacção bimolecular, pois são necessárias duas moléculas reagentes. Todas as reacções bimoleculares são de 2ª ordem. O recíproco não é verdade.

4.5. Lei integrada de velocidade. Reacções de ordem zero, de primeira e de segunda

Ordem de reacção	Equação de velocidade diferencial	Equação de velocidade integrada	Representação gráfica	Tempo de semi-vida ($t_{1/2}$)	Unidades de constante de velocidade (k)
0	$-d[A] = k$	$[A] = [A]_0 - kt$		$t_{1/2} = [A]_0 / (2k)$	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	$-d[A]/dt = k[A]$	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$ $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$		$t_{1/2} = \ln 2 / k$	s^{-1}
2	$-d[A]/dt = k[A]^2$	$1/[A] = 1/[A]_0 + k \cdot t$		$t_{1/2} = 1 / ([A]_0 k)$	$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

4.6. Período de semi-vida ou de semi-transformação

- Tempo em que a concentração se reduz para metade
- Podem ser deduzidas as expressões a partir das equações de velocidade integrada, sendo o resultado as apresentadas no quadro

4.7. Energia de activação. Complexo activado

- Segundo a teoria das colisões, para que possam reagir as moléculas que colidem têm de possuir uma energia cinética total igual ou superior à energia de activação (E_a)
- Esta é a energia mínima necessária para que se inicie uma dada reacção química
- Quando as moléculas colidem formam um complexo activado (também designado por estado de transição), que é uma espécie transitória formada pelas moléculas de reagente, como resultado da colisão, antes da formação do produto

4.8. Equação de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

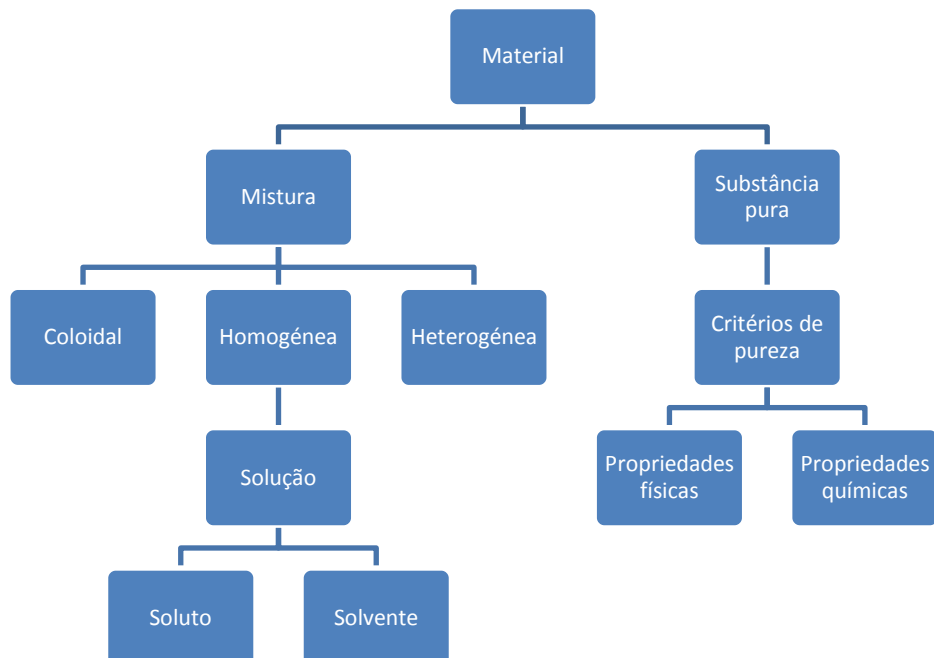
K – constante de velocidade; E_a – energia de activação; R – constante dos gases (8,314 J/Kmol);
A – factor de frequência;

5. Soluções (não segui o programa)

5.1. Definição

Uma solução é uma mistura homogénea de um soluto (substância a ser dissolvida) distribuída através de um solvente (substância que efectua a dissolução)

5.2. Materiais



5.3. Classificação

5.3.1. Estado Físico

Solvente	Soluto	Classificação	Exemplos
Líquido	Sólido	Sol. Líquida	Soro fisiológico
	Líquido	Sol. Líquida	Álcool a 70º
	Gás	Sol. Líquida	Água mineral
Gás	Gás	Sol. Gasosa	Ar atmosférico
Sólido	Sólido	Sol. Sólida	Ouro 18 quilates

5.3.2. Condutividade eléctrica

- Solução iónica ou electrolítica: conduzem corrente eléctrica porque as partículas dispersas são iões
- Solução molecular ou não electrolítica: não conduzem a corrente eléctrica porque as partículas dispersas são moléculas

5.3.3. Proporção soluto/solvente

- Solução diluída: pouco soluto em relação ao solvente
- Solução concentrada: grande quantidade de soluto em relação ao solvente

5.3.4. Solubilidade (grau de saturação)

5.3.4.1. Coeficiente de solubilidade (Cs ou Ks)

Quantidade máxima de soluto que podemos dissolver numa quantidade padrão de solvente (em geral: 100g) a uma determinada pressão e temperatura.

Assim, em relação ao Ks, a solução diz-se: insaturada, saturada ou supersaturada.

5.4. Concentração

É a quantidade de soluto presente numa dada quantidade de solvente

5.4.1. Concentração molar ou molaridade

Número de moles de soluto em 1 litro de solução (não em 1 litro de solvente)

$$M = \text{molaridade} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solução}} = \text{molL}^{-1}$$

5.4.2. Molalidade

A molalidade é o número de moles de soluto por quilograma de solvente

$$m = \text{molalidade} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de solvente}} = \text{molkg}^{-1}$$

5.4.3. Normalidade

Número de equivalentes de soluto em 1 litro de solução

$$N = \text{normalidade} = \frac{\text{quantidade de soluto (eq)}}{\text{volume de solução (L)}} = \text{eqL}^{-1}$$

$$\text{Quantidade (equivalentes)} = \frac{\text{massa(g)}}{PEq}$$

$$PEq = \frac{PM}{h}$$

$$h = \text{equivalentes/mol}$$

5.4.4. Equivalentes e pesos equivalentes

5.4.4.1. Em reacções de neutralização

Numa reacção de ácido-base, 1 Eq é o número de grama de uma substância (molécula, ião ou par iónico, ex: NaOH), que fornece, ou reage com 1 mol de iões hidrogénio nessa reacção.

Exemplo:

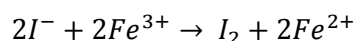
$$PEqNaOH = PMNaOH \quad h = 1$$

$$PEqBa(OH)_2 = \frac{PMBa(OH)_2}{2} \quad h = 2$$

5.4.4.2. Em reacções redox

Numa reacção redox, o valor de h é igual ao número de electrões perdidos ou ganhos na reacção por um ião ou molécula de substância.

O PEq de uma substância envolvida numa reacção redox corresponde ao peso da substância que directa ou indirectamente produz ou consome 1 mol (nº de Avogadro) dos electrões.



Semi-reacção de oxidação



Semi-reacção de redução



5.4.4.3. Em reacções de precipitação e de complexação

O PEq de uma substância que participa em reacções de precipitação (sais) ou de complexação (complexos) é o peso que reage ou fornece uma mole do catião reactivo se este é monovalente, metade do mole se é bivalente, um terço se é trivalente, etc.

Exemplo:

$$AlCl_3, PEq = \frac{PM}{3} (\text{catião: } +3 \text{ Anião: } 3 \times (-1))$$

$$BiOCl, PEq = \frac{PM}{1} (BiO^+: +1 \text{ Anião: } -1)$$

5.4.5. Fracção molar

A fracção molar (x_i) é uma relação entre o número de moles do componente i (n_i), e o número de moles total da solução (n_t)

$$X_i = \frac{n_i}{n_f}$$

É uma grandeza adimensional. A soma das fracções molares de todos os seus componentes é igual a 1 (100%)

5.4.6. Concentração percentual

- massa/volume (m/v)

$$\text{Percentagem em m/v (massa/v)} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{volume de solução}} \times 100$$

- massa/massa (m/m)

$$\text{Percentagem em massa (m/m)} = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa solução}} \times 100$$

- volume/volume (v/v)

$$\text{Percentagem em volume (v/v)} = \frac{\text{volume soluto}}{\text{volume solução}} \times 100$$

5.4.7. Partes por milhão

$$ppm = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa amostra}} \times 10^6$$

$$ppm = \frac{mg}{L} = \frac{\mu g}{mL}$$

$$ppb = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa amostra}} \times 10^9$$

$$ppb = \frac{\mu g}{L} = \frac{ng}{mL}$$

$$ppt = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa amostra}} \times 10^{12}$$

$$ppt = \frac{ng}{L} = \frac{pg}{mL}$$

5.4.8. Diluição das soluções

Através de:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

5.5. Regra das misturas (**apenas válida para misturas de soluções expressas em percentagem**)

Exemplo:

- Preparar um ácido sulfúrico de densidade $d=1,520$ a partir de dois ácidos, um com uma densidade $d=1,435$ e outro ácido sulfúrico de densidade $d=1,824$?

Calculamos as respectivas concentrações

Densidade	Percentagem (m/m)
1,435	54
1,824	92
1,520	62

Forma-se o seguinte:



Da imagem concluímos que o resultado é:

Misturar:

30 ($92-62$) partes de H_2SO_4 **54%**

Com

8 ($62-54$) partes de H_2SO_4 **92%**

6. Electrólitos

6.1. Definição

Substância que, quando dissolvida em água, produz uma solução capaz de conduzir a corrente eléctrica. Um electrólito forte, em solução aquosa, os seus constituintes encontram-se completamente ionizados. Um electrólito fraco encontra-se parcialmente ionizado.

6.2. Propriedades dos electrólitos

- Conduzem a corrente eléctrica
- Provocam maiores modificações nas propriedades coligativas em relação a outros solutos não dissociados em concentração equimolar
- Electrólitos com o mesmo ião têm propriedades químicas idênticas

6.3. Classificação dos solutos em solução aquosa

Electrólitos Fortes	Electrólitos Fracos	Não electrólitos
HCl	CH ₃ COOH	(NH ₂) ₂ CO
HNO ₃	HF	CH ₃ OH
HClO ₄	HNO ₂	C ₂ H ₅ OH
H ₂ SO ₄	H ₂ O	C ₆ H ₁₂ O ₆
NaOH	NH ₃	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁

6.4. Força Iónica de uma solução

O equilíbrio envolvendo espécies iónicas é afectado pelos iões presentes na solução. Os efeitos observados são essencialmente independentes da classe do electrólito e dependem da carga e da concentração do electrólito na solução.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (\text{número de acerto da equação}) \times \text{concentração} \times \text{carga iónica}^2$$

6.5. Actividade e coeficiente de actividade

$$a_A = [A]\gamma_A$$

a_A – actividade da espécie A

$[A]$ – concentração molar da espécie A

γ_A – coeficiente de actividade da espécie A

Em soluções que não sejam demasiadamente concentradas o coeficiente de actividade é independente da natureza do electrólito e depende apenas da força iónica da solução.

Soluções muito diluídas: $\gamma_A \rightarrow 1$, logo, $a_A = [A]$

Soluções concentradas: $\gamma_A = a_A/[A]$

O coeficiente de actividade de uma espécie varia com a força iónica da solução.

Para iões da mesma carga os coeficientes de actividade são aproximadamente os mesmo para qualquer força iónica considerada.

6.6. Lei de Debye-Hückel

$$-\log \gamma_i = \frac{0.5 \times (\text{carga do ião})^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

γ_i = coeficiente de actividade

μ = força iónica da solução

7. Química de compostos de coordenação (está organizado de modo diferente)

7.1. Metais de transição (incidiremos, como na aula, sobre a 1ª série de transição)

- Tipicamente, os metais de transição têm subcamadas d parcialmente preenchidas ou facilmente originam iões com subcamadas d parcialmente preenchidas
- Os metais do grupo 12 (Zn, Cd e Hg) não têm esta configuração electrónica característica embora sejam, por vezes, considerados metais de transição
- Para os metais de transição, a carga nuclear aumenta do escândio para o cobre, mas os electrões são adicionados à subcamada 3d interior. Estes electrões 3d blindam os electrões 4s da carga nuclear crescente mais efectivamente do que os electrões da camada exterior se blindam uns aos outros e assim os raios atómicos diminuem menos rapidamente

Configuração electrónica dos metais (M) da primeira série de transição									
Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29
M	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$

- As configuração electrónicas são maioritariamente $4s^2 3d^x$. Contudo, no caso do crómio e do cobre, o facto de todas as camadas d estarem semi-preenchidas ou totalmente preenchidas (respectivamente) leva a uma configuração do tipo $4s^1 3d^5$ e $4s^1 3d^{10}$ de modo a adquirir uma maior estabilidade
- Na formação de catiões, são primeiramente removidos electrões da camada 4s
- Os números de oxidação são muito variáveis

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

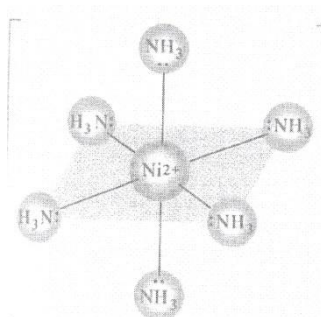
- E como encaixa aqui os compostos de coordenação?
Os metais de transição têm uma tendência característica para formar iões complexos. Um composto de coordenação consiste tipicamente num ião complexo e o contra ião.
Assim, o estudo dos compostos de coordenação, sendo que ele são constituídos por complexos (onde entram os metais de transição), é essencial para a compreensão das propriedades dos metais de transição

7.2. Conceitos

- Complexo (composto de coordenação): agregado, mais ou menos estável, formado quando a um átomo de um metal ou a um ião metálico se ligam quimicamente (coordenam) um grupo de moléculas neutras ou iões, sendo o

número das ligações simples e independentes estabelecidas superior ao estado de oxidação formal do metal

- Elemento central do complexo: átomo do metal ou o ião metálico
- Ligandos – moléculas ou iões que coordenam o metal (NH_3)
- Átomo doador – átomo de um ligando que se encontra directamente ligado ao átomo metálico (N)



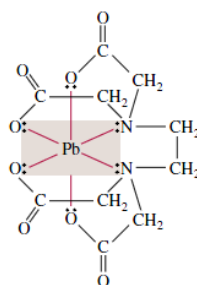
- Número de coordenação do elemento central (NC) – número de átomos doadores ligados directamente a esse elemento

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	Elemento central – Ag
	Ligandos – NH_3
	NC = 2
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Elemento central - Ni
	Ligandos – H_2O
	NC = 6

- Esfera de coordenação primária – ligandos que se unem directamente ao elemento central
- Nota: as interacções entre o ião metálico e os ligandos podem ser vistas como reacções ácido-base de Lewis - os ligandos possuem pelo menos um par de electrões de valência não partilhados, funcionando o metal como um ácido de Lewis, aceitando (e partilhando) pares de electrões das bases de Lewis
- Conforme o número de átomos doadores que estão coordenados ao elemento central, existem ligandos monodentados ou polidentados

NAME	STRUCTURE
<i>Monodentate ligands</i>	
Ammonia	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Carbon monoxide	$:\text{C}\equiv\text{O}:$
Chloride ion	$:\text{Cl}:^-$
Cyanide ion	$[\text{:C}\equiv\text{N:}]^-$
Thiocyanate ion	$[\text{:S}-\text{C}\equiv\text{N:}]^-$
<i>Bidentate ligands</i>	
Ethylenediamine	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
Oxalate ion	$\left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} \right]^{2-}$
<i>Polydentate ligand</i>	
Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA)	$\left[\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-)_2)_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} \right]^{4-}$

- Os ligandos polidentados também são chamados de quelantes, pelo facto de conseguirem manter bem agarrado o átomo central (ex: EDTA)



- Anéis de quelação: ciclos constituídos pelo elemento central e pela cadeia do ligando entre dois átomos coordenados
- Nos ligandos polidentados não é obrigatório que todos os átomos coordenantes se liguem aos metais: alguns podem ficar livres desde que as posições de coordenação do metal sejam satisfeitas
- Os complexos podem ser mononucleares (apenas um átomo do elemento central) ou polinucleares (mais do que um átomo do mesmo ou de diferentes elementos centrais)

(Não esquecer de, quando estudar, ver números de oxidação)

7.3. Nomenclatura

7.3.1. Escrita de fórmulas de compostos de coordenação

- Inicia-se a escrita da fórmula de um complexo com o símbolo do elemento central e só depois se escrevem os símbolos dos ligandos

Ex: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

- Ordem de colocação dos ligandos na fórmula

- Ligandos aniónicos
- Ligandos neutros
- Ligandos catiónicos

Ex: $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$

Nota: para cada categoria de ligandos a ordem seguida corresponde à ordem alfabética do primeiro símbolo da respectiva fórmula

- A fórmula do complexo, iónico ou molecular, deve ser colocada dentro de parêntesis rectos
- Quando os ligandos são poliatómicos, as respectivas fórmulas colocam-se entre parêntesis. As abreviaturas dos ligandos são, igualmente colocadas entre parêntesis
Ex: $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ en = etilenodiamina
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- A carga do complexo é a soma algébrica das cargas dos seus constituintes (átomo central + ligandos)

7.3.2. Escrita de nomes sistemáticos de compostos de coordenação

- Quando o complexo contém mais que um ligando da mesma espécie, os prefixos di, tri, tetra, etc. antecedem o nome do ligando. O prefixo mono é sempre omitido. Se o nome do ligando já contiver os prefixos di, tri, tetra, etc. ou, se houver possibilidade de confusão pelo facto de se utilizarem estes prefixos, então deve-se substituir por, respectivamente, bis, tris, tetraquis, etc.

Nota: Estes prefixos não interferem na ordenação alfabética dos ligandos

Ex: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ião diaminoprata (I)
 $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3]^{4+}$ ião tris(etilenodiamina)platina (IV)
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ião hexaaminocrómio (III)

- Tal como sucede com os restantes compostos iónicos, o anião surge no nome do composto antes do catião como palavra separada. Esta regra é válida quer o ião complexo possua carga negativa quer tenha uma carga positiva
- Ao designar um complexo, os ligandos são referidos em primeiro lugar por ordem alfabética e o metal é referido em último lugar, seguido pelo estado de oxidação escrito em numeração romana e dentro de parêntesis. O nome do complexo é escrito como uma palavra única.
- Os nomes dos ligandos têm terminação **o** se forem aniónicos ou não apresentam uma terminação especial se forem neutros ou catiónicos (neste caso são em geral designados pelo nome da molécula correspondente). Em muitos casos há nomes especiais consagrados pelo uso, como por exemplo os citados na seguinte tabela:

Ligando	Nome usado
Aniónicos	
Br^-	Bromo
Cl^-	Cloro
F^-	Fluoro
I^-	Iodo
CN^-	Ciano
OH^-	Hidroxo
O^{2-}	Oxo
Neutros	
NH_3	Amino
CO	Carbonilo
NO	Nitrosilo
H_2O	Aquo

- O nome do metal coloca-se a seguir acrescido da terminação **ato** se a parte complexa for negativa e sem terminação especial se for neutra ou positiva. Deve notar-se que, no primeiro caso, se usa frequentemente a raiz latina do nome do metal:

Ex: Ag – argentato; Au – aurato; Cu – cuprato; Pb – plumbato;
Mn – manganato $[\text{AgCl}_2]^-$ - ião dicloroargentato (I)

- Para distinguir o modo de coordenação de um ligando ambidentado indica-se o átomo doador antes do nome do ligando, como por exemplo, S-teocianato e N-tiocianato. Nalguns casos existem nomes triviais para fazer esta distinção:

Ex: O ligando CN^- chama-se ciano se M-CN e isociano se M-NC
 O ligando NO_2^- chama-se nitro se M- NO_2 e nitrito se M-ONO
 O ligando SCN^- chama-se tiocianato se M-SCN e isotiocianato se M-NCS

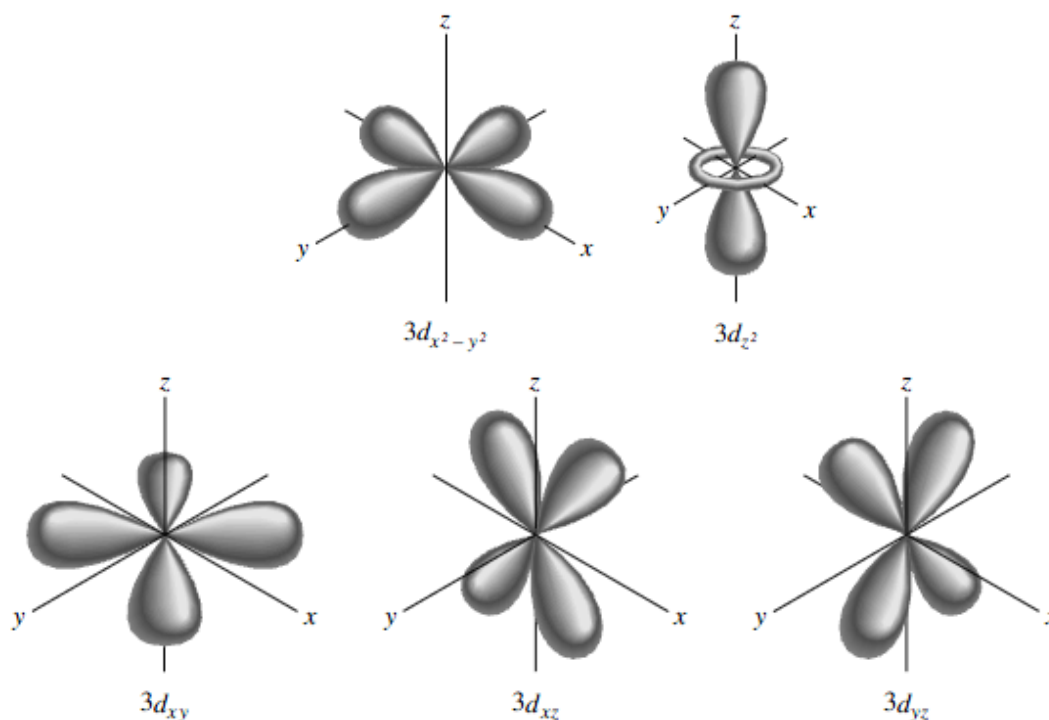
- Os isómeros geométricos (estruturais) designam-se utilizando prefixos apropriados, tais como cis-, trans-, etc. Em estruturas mais complicadas, pode usar-se um método de numeração adequado

- Exemplos:

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	diaminodicloroplatina (II)
$[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	cloreto de tris(etilenodiamina)crómio (III)
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$	aquopentacianocobaltato (III) de sódio
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	diaquodioxalatoferato (II) de amónio

7.4. Teoria do campo de ligandos

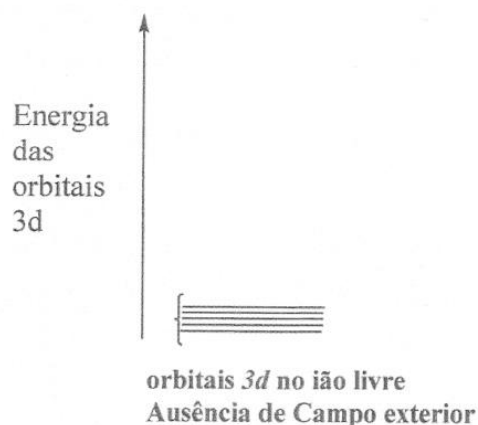
- Tentou-se explicar as ligações nos complexos com várias teorias. Aquela que se tornou mais viável para estes casos foi a teoria do campo de ligandos
- Resultou do desenvolvimento de modelos específicos para a estrutura electrónica dos complexos de metais da primeira série de transição (e de elementos do bloco d em geral)
- Desde muito cedo se reconheceu que as orbitais 3d do metal central tinham de ser consideradas na interpretação das propriedades dos complexos



- De seguida, será feita uma análise, à luz desta teoria, das orbitais 3d no catião metálico na ausência de um campo de ligandos, na presença de um campo de ligando com simetria esférica, octaédrica, tetraédrica e quadrangular plana

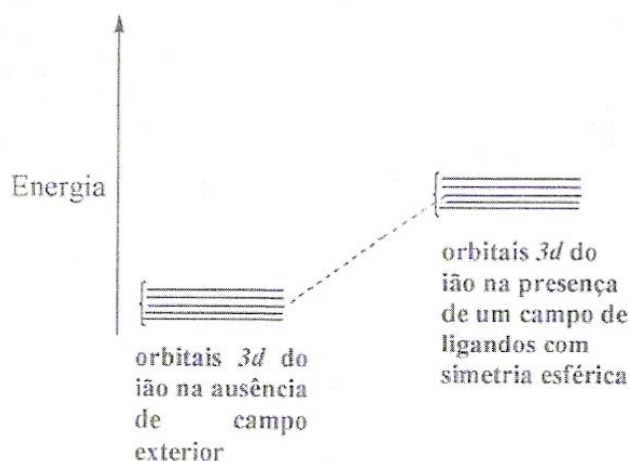
- Orbitais 3d – catião metálico na ausência de um campo de ligandos

Quando um catião metálico da primeira série de transição se encontra na ausência de um campo de ligandos, as suas orbitais 3d apresentam todas a mesma energia, isto é, são degeneradas



- Orbitais 3d – catião metálico na presença de um campo de ligandos com simetria esférica

Se o catião metálico for colocado num campo uniforme, esfericamente simétrico e de cargas eléctricas negativas, verifica-se a destabilização das orbitais 3d, mas estas ainda permanecem todas degeneradas



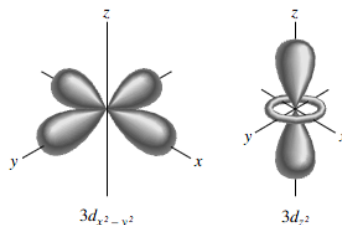
Admitindo que a carga do catião metálico está concentrada no centro da esfera e que a carga dos ligandos está distribuída uniformemente numa esfera de raio r , a energia aumenta devido à repulsão entre os electrões.

A ligação metal-ligando resulta da atracção electrostática do núcleo do catião metálico pelos electrões do ligando, havendo, por outro lado, uma interacção repulsiva entre os electrões do ligando e os electrões do catião metálico. Logo, quando o catião metálico está rodeado de ligandos, a energia dos seus electrões vai ser mais elevada.

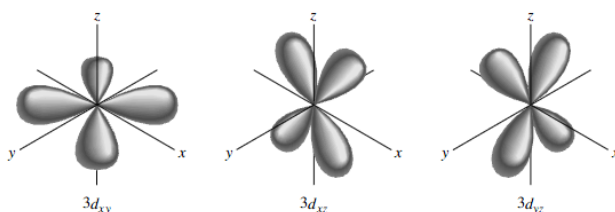
- Orbitais 3d – catião metálico na presença de um campo de ligandos com simetria octaédrica

Nos complexos octaédricos, os ligandos não se distribuem de forma ideal, segundo uma esfera. Estes concentram-se em pontos bem definidos do espaço, sobre a esfera, à distância r .

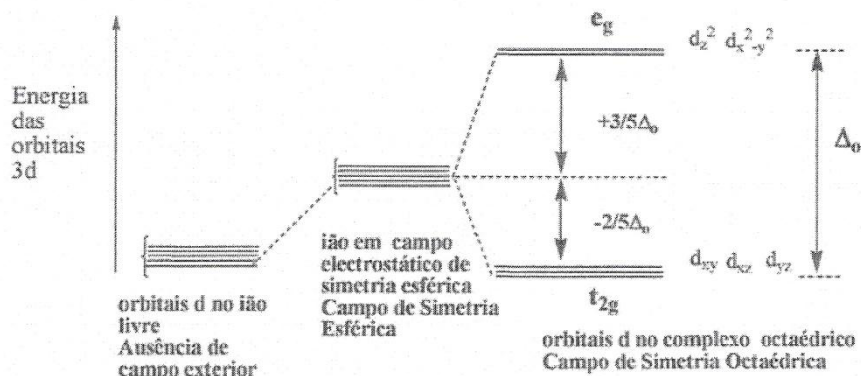
As orbitais $3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$ estão dirigidas directamente ao encontro dos ligandos (não esquecer que estamos a falar de uma geometria octaédrica)



Por outro lado, as outras 3 orbitais situam-se entre os eixos coordenados e, portanto, têm uma maior distância dos ligandos.



Concluindo, há maior repulsão entre os electrões dos ligandos e as orbitais $3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$. Logo, é de esperar que estas sejam mais energéticas:



Assim, passamos a ter dois conjuntos de orbitais de energia diferente:

Maior energia, duplamente degenerado – e_g

Menos energia, triplamente degenerado – t_{2g}

e – orbitais duplamente degeneradas

t – orbitais triplamente degeneradas

g – geometrias onde há centro de simetria

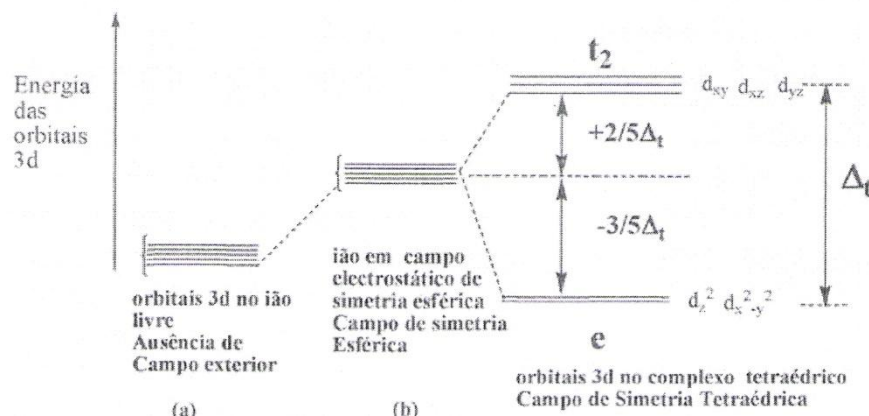
2 – tem dois planos nodais (densidade electrónica nula)

Por se passar de um campo esférico para um campo octaédrico a energia total não deve variar. Assim, vai haver uma redistribuição da carga. Deste modo, a diminuição de energia das orbitais t_{2g} tem de ser compensada pelo aumento de energia das orbitais e_g ($3(-2/5)\Delta_o + 2(+3/5)\Delta_o = 0$)

Para o mesmo catião metálico, quanto maior for Δ_0 maior é a força do campo do ligando \rightarrow mais forte é o ligando.

- Orbitais 3d – catião metálico na presença de um campo de ligandos com simetria tetraédrica

O raciocínio para esta geometria é semelhante ao da octaédrica, apenas alterarão as orbitais de menor e maior energia.

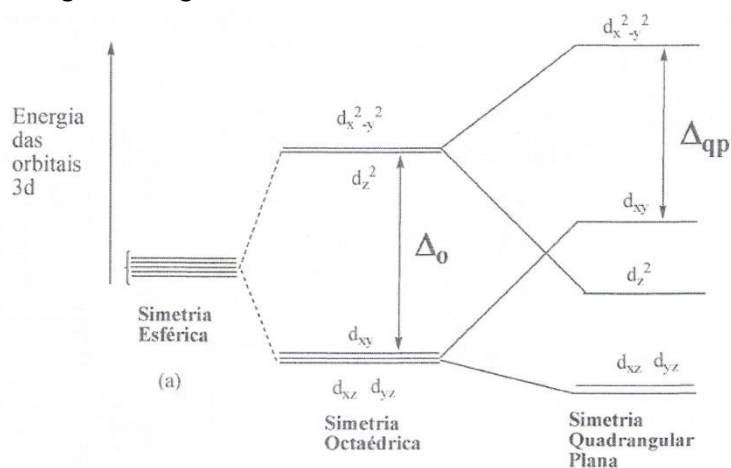


Logo, é de esperar que a ligação do catião metálico com os ligandos se dê nas orbitais de maior energia. Contudo, a energia total não deve variar com a alteração do campo. Deste modo, a variação é nula: $3(+2/5\Delta_t) + 2(-3/5\Delta_t) = 0$.

Note-se que o desdobramento do campo octaédrico é maior que no campo tetraédrico para as mesmas condições (no octaédrico é $(3/5)$ de energia acima enquanto que na tetraédrica é apenas $(2/5)$).

- Orbitais 3d – catião metálico na presença de um campo de ligandos com simetria quadrangular plana

Se repararmos bem, a geometria quadrangular plana é a geometria octaédrica sem os dois ligandos segundo o eixo dos z .



Assim, as orbitais localizadas nas proximidades do eixo z tornam-se mais estáveis (menor energia, como podemos ver) e as outras mais instáveis. Isto, reflectido por uma alteração de geometria, deve manter nula a variação de energia.

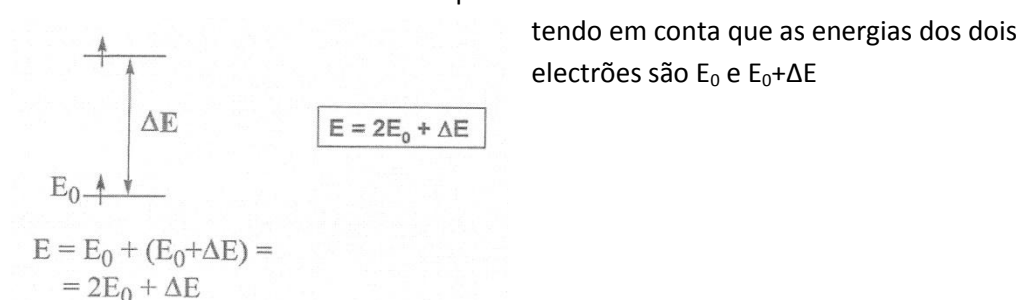
7.5. Complexos de spin alto e de spin baixo

Acabamos de ver que as orbitais 3d não são degeneradas e que o diagrama de níveis de energia depende da geometria de coordenação do complexo.

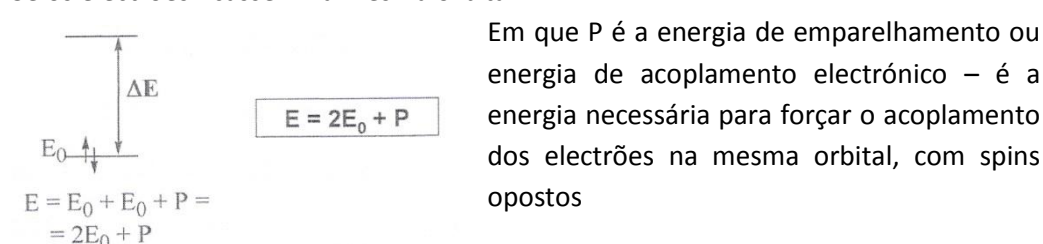
A questão que agora se impor é, tendo em conta que já sabemos a geometria e as orbitais respectivas, como se vão distribuir os electrões nelas. Deste modo, existirão análises tendo em conta as diferentes geometrias mas, primeiro, façamos uma abordagem geral.

O preenchimento electrónico obedece a duas regras: princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund. Imaginemos que temos duas orbitais para preencher, ocupadas por dois electrões. Uma orbital tem a energia E_0 e a outra tem a energia $E_0 + \Delta E$.

Se cada um dos electrões fosse ocupar uma orbital:



Se os electrões ficassem na mesma orbital:



- Complexos octaédricos

Como vimos anteriormente, há uma divisão das orbitais em dois grupos: e_g e t_{2g} , separadas por uma diferença de energia igual ao desdobramento do campo octaédrico - Δ_o

Neste caso, o preenchimento electrónico tem tendência a ocorrer primeiro nas orbitais de mais baixa energia (as t_{2g}).

Nas orbitais 3d do catião metálico da 1ª série de transição o número de electrões desemparelhados ou o seu emparelhamento depende do balanço entre a intensidade do campo eléctrico dos ligandos (Δ_o) e a energia de emparelhamento (P). Deste modo, temos duas hipóteses de preenchimento electrónico das orbitais: $2E_0 + \Delta E$ ou $2E_0 + P$.

Ora, temos então duas opções para o preenchimento electrónico:

- $\Delta_o > P$

Neste caso o acoplamento é o processo preferencial -> menor energia

Logo, o complexo resultante terá **menos electrões desemparelhados** (primeiro emparelham-se os electrões em t_{2g} e só depois se parte para as outras orbitais)

Trata-se de um **complexo de spin baixo** -> corresponde a um campo forte

$$-\Delta_0 < P$$

Neste caso o arranjo com os dois electrões desemparelhados em orbitais diferentes é o processo preferencial -> menor energia

Logo, o complexo resultante terá **mais electrões desemparelhados** (vai-se preenchendo orbital a orbital e só depois se emparelha)

Trata-se de um **complexo de spin alto** -> corresponde a um campo fraco

Alguns catiões dos metais da primeira série de transição têm uma configuração electrónica tal que há apenas uma maneira de distribuir os electrões pelas orbitais 3d:

$\Delta_0 < P$ Spin Alto

Ti^{3+}

Ti^{2+}

V^{2+}

Ni^{2+}

Cu^{2+}

Cu^{+}

Elemento	Ti	V	Ni	Cu
Nº atómico	22	23	28	29
M	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^2 3d^8$	$4s^1 3d^{10}$
M^+				$3d^{10}$
M^{2+}	$3d^2$	$3d^3$	$3d^8$	$3d^9$
M^{3+}	$3d^1$			

Para outros catiões dos metais da primeira série de transição, há duas distribuições possíveis de electrões pelos níveis de energia, sendo a energia de uma superior ou inferior à outra, consoante sejam de spin alto ou baixo

Cr^{2+}

Spin Alto Spin Baixo

$E = -3/5 \Delta_0$ $E = -8/5 \Delta_0 + P$

Mn^{2+}, Fe^{3+}

Spin Alto Spin Baixo

$E = 0$ $E = -2\Delta_0 + 2P$

Elemento	Cr	Mn	Fe
Nº atómico	24	25	26
M	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 3d^6$
M^{2+}	$3d^4$	$3d^5$	
M^{3+}			$3d^5$

Fe^{2+}, Co^{3+}

Spin Alto Spin Baixo

$E = -2/5 \Delta_0 + P$ $E = -12/5 \Delta_0 + 3P$

Co^{2+}

Spin Alto Spin Baixo

$E = -4/5 \Delta_0 + 2P$ $E = -9/5 \Delta_0 + 3P$

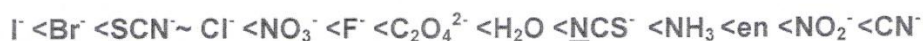
Elemento	Fe	Co
Nº atómico	26	27
M	$4s^2 3d^6$	$4s^2 3d^7$
M^{2+}	$3d^6$	$3d^7$
M^{3+}		$3d^6$

O facto de existirem complexos do mesmo elemento central com a mesma geometria mas de spin alto ou baixo depende directamente do efeito do

campo eléctrico dos ligandos sobre o elemento central (ou seja, o valor de Δ_o) e não do tipo de ligação química que se estabelece entre o catião metálico e os ligandos.

O valor de Δ_o pode calcular-se para complexos com diferentes ligandos mantendo-se o mesmo elemento central. À medida que Δ_o aumenta há maior interacção entre o metal e os ligandos, ou seja, os ligandos originam um campo mais forte.

Assim, é possível ordenar vários ligandos por ordem de força de campo e prever se o complexo formado é de spin alto ou de spin baixo.

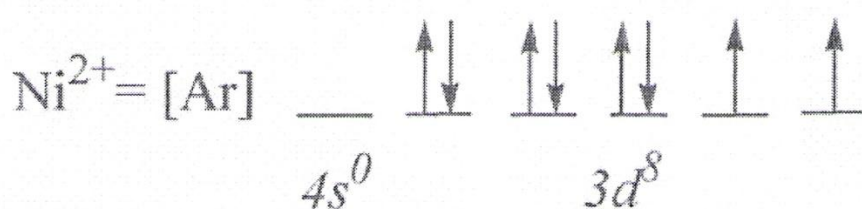


Complexos tetraédricos

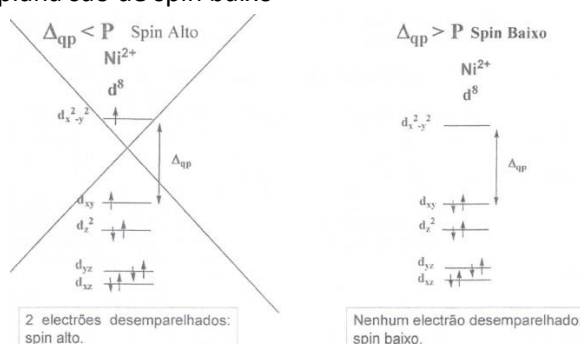
Para estes complexos não são conhecidos quaisquer casos em que o acoplamento seja o processo preferencial. Logo, não há complexos de spin baixo. Isto faz algum sentido pois, como vimos, o desdobramento do campo octaédrico é maior que o desdobramento do campo tetraédrico. Ora, se isto se verifica e se a energia de acoplamento mantém valores semelhantes, vai ser superior à energia de desdobramento do campo tetraédrico, apenas se verificando complexos de spin alto.

Complexos quadrangulares planos

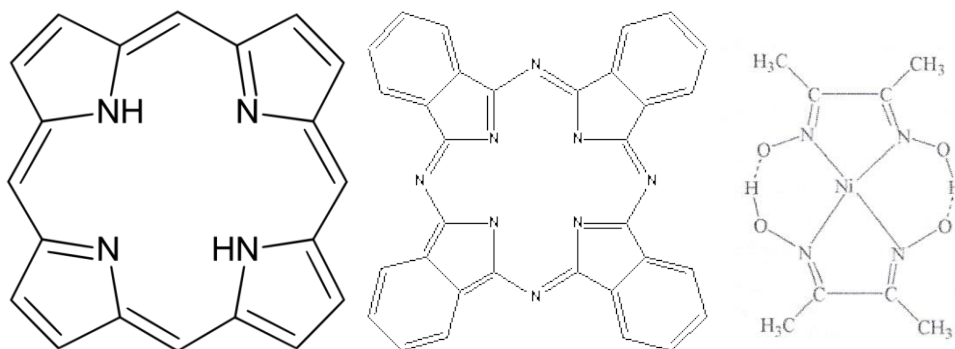
Não é muito frequente, por isso consideremos apenas a configuração do catião Ni^{2+}



Como se distribuirão os electrões? Todos os complexos de Ni^{2+} com geometria quadrangular plana são de spin baixo

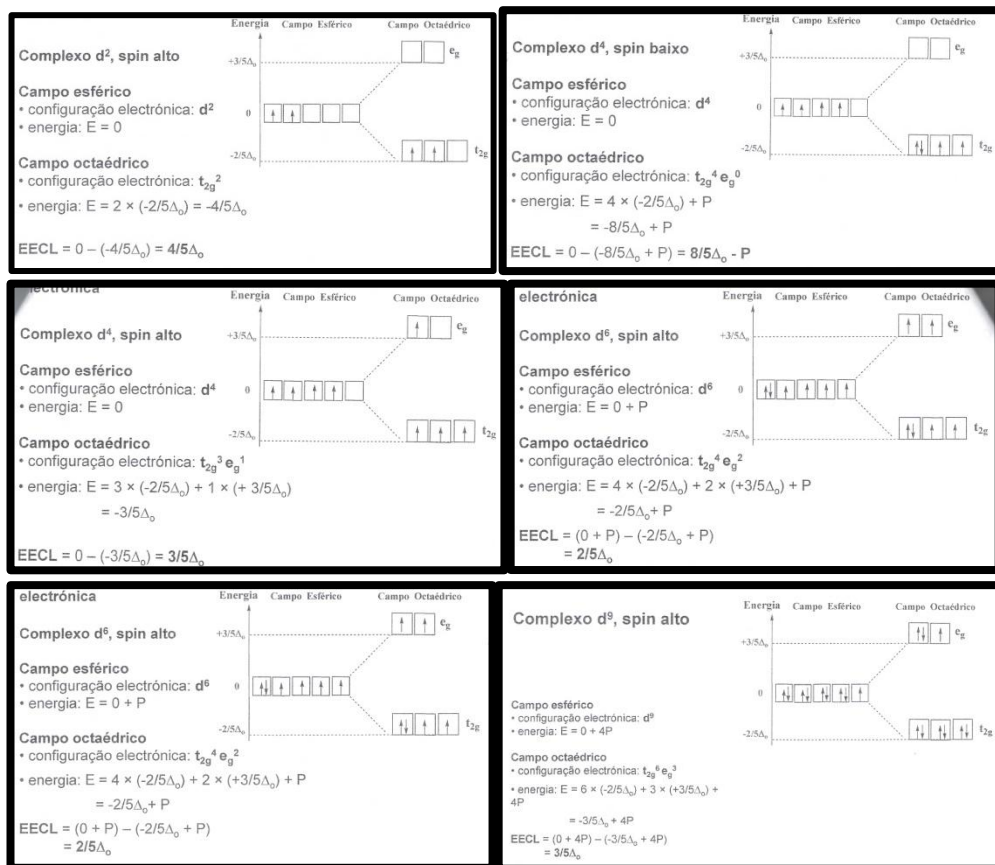


Em certos casos, a ocorrência de geometria quadrangular plana pode estar associada ao ligando, que pode apresentar uma estrutura que se coadune com esta geometria (ex: porfirinas, ftalocianinas e dimetilglioxima)



7.6. Energia de Estabilização de campo de ligandos – EECL

Útil na explicação de certas alterações energéticas que se verificam nas reacções de formação de complexos de metais de transição. Estas alterações resultam do preenchimento no elemento central de orbitais com electrões 3d de mais baixa energia, quando a degenerescência das orbitais 3d é levantada pelo campo de ligandos. Energia de Estabilização de campo de ligandos (EECL) – ganho energético em relação ao valor médio de energia das orbitais 3d num “campo esférico”, quando em presença de um campo de ligandos que levantam a degenerescência das orbitais 3d. A EECL é a diferença entre a energia das orbitais 3d sem desdobramento de orbitais e a energia das orbitais 3d com desdobramento.



Valores de EECL (campo forte e campo fraco) Complexos octaédricos							
Nº de electrões	Ião divalente	Campo Fraco			Campo Forte		
		t_{2g}	e_g	EECL	t_{2g}	e_g	EECL
1	Sc	1	0	$2/5\Delta_o$	1	0	$2/5\Delta_o$
2	Ti	2	0	$4/5\Delta_o$	2	0	$4/5\Delta_o$
3	V	3	0	$6/5\Delta_o$	3	0	$6/5\Delta_o$
4	Cr	3	1	$3/5\Delta_o$	4	0	$8/5\Delta_o - P$
5	Mn	3	2	0	5	0	$10/5\Delta_o - 2P$
6	Fe	4	2	$2/5\Delta_o$	6	0	$12/5\Delta_o - 2P$
7	Co	5	2	$4/5\Delta_o$	6	1	$9/5\Delta_o - P$
8	Ni	6	2	$6/5\Delta_o$	6	2	$6/5\Delta_o$
9	Cu	6	3	$3/5\Delta_o$	6	3	$3/5\Delta_o$

7.7. Metais da primeira série de transição e geometria de coordenação

A geometria mais frequente é a octaédrica

Frequência de ocorrência de números de coordenação para alguns catiões de metais da primeira série de transição.

Catiões	Configuração electrónica	Número de coordenação (geometria)
crómio(III)	d^3	6(octaédrica)
ferro(III)	d^5	6(octaédrica) > 4(tetraédrica)
cobalto(II)	d^7	6(octaédrica) > 4(tetraédrica) > 4(q. plana)
cobalto(III)	d^6	6(octaédrica), outras muito raras
níquel(II)	d^8	6(octaédrica) > 4(q. plana) > 4(tetraédrica)
cobre(II)	d^9	6(octaédrica) > 4(q. plana) > 4(tetraédrica)

Os catiões dos metais da primeira série de transição são caracterizados por apresentarem cores muito diversas para o mesmo ião metálico complexado com diversos ligandos e por apresentarem diferentes estados de oxidação do metal para complexos formados com os mesmos ligandos.

Nos sistemas biológicos, também têm importância na formação de diversos complexos que actuam como componentes fundamentais de centros activos de proteínas, designadamente em reacção de catálise redox ou de catálise enzimática

8. Compostos (nomes – última aula prática)

Números de oxidação

+1	+2		+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3 +1	-2 +6 +4 +2	-1 +7 +5 +3 +1	Não faz ligação
Números de hidrogénios associado:				4H	3H	2H	1H	---

8.1. Ligação com hidrogénios (combinações binárias)

Os números de oxidação a negrito estão associados às ligações com hidrogénio

Composto do tipo HX

Ácido	Sal
-ídrico	-eto

Hidreto: composto binário em que entra o hidrogénio, ficando o H com nº de oxidação negativo (ex: hidreto de cálcio – CaH_2) (ocorre quando liga com elementos dos primeiros grupos)

Hidracito: composto binário em que entra o hidrogénio, ficando o H com nº de oxidação positivo

Ex: ácido sulfídrico \rightarrow ião sulfeto
 H_2S \rightarrow S^{2-}

8.2. Ligação ternária com hidrogénio e oxigénio (oxoácidos)

Os números de oxidação que não estão a negrito estão associados a compostos com hidrogénio e oxigénio, sendo o do hidrogénio sempre +1 e do oxigénio sempre -2

Composto do tipo HXO

Ácido	Sal
Per...ico	Per...ato
-ico	-ato
-oso	-ito
Hipo...oso	Hipo...ito

Analisemos segundo exemplos:

○ Ácido permangânico

O manganês está no grupo 7, portanto vai seguir os elementos do grupo 17. Assim, poderá ter números de oxidação +7, +5, +3 ou +1.

Sabemos á partida que apenas terá um hidrogénio (n.o. = +1). Contudo, pelo nome (per-), sabemos que o número de oxidação do manganês será +7 pois o prefixo per remete-nos para o maior número de oxidação.

Nota: os 4 prefixos apenas coexistem no grupo 17 da tabela. Para o 15 e 16 não existe o per- e para o 14 não existe o per- nem o hipo-.

Assim, o composto poderá designar-se de HMnO_4

○ Ácido crómico

O crómio está no grupo 6, portanto vai seguir os elementos do grupo 16. Números de oxidação: +6, +4, +2. Como acaba em ico e está no grupo 16, será

o maior número de oxidação possível para aquele grupo. Logo, tem número de oxidação +6. Pela mesma analogia, terá 2 hidrogénio. Logo, terá que ter 4 oxigénios. Assim:



- Ácido selenioso



- Ácido hipobromoso



Além destes compostos (oxoácidos) temos outros que não têm nenhuma das terminações anteriores. Digamos, juntam o sal correspondente com um outro elemento. Por exemplo, o fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) é o ião fosfato (que vem do ácido fosfórico – H_3PO_4) que se junta com o cálcio.

Nota:

Ligação de hidrogénio com elementos até ao grupo 15 – hidreto de X - XH_n

Ligação de hidrogénio com elementos do grupo 16 e 17 – X-eto de hidrogénio (no estado gasoso) ou ácido de X-ídrico (estado aquoso)

CH_4 , NH_3 , H_2O não são hidretos

Exceção: ácido nítrico – HNO_3

8.3. Ligação com oxigénio

Os óxidos são os mais fáceis. São compostos do tipo X_nO_m em que basta dizermos “óxido de X” seguido do número de oxidação do X em numeração romana. Quando o número de oxidação é 1, não aparece. Exemplificando:

K_2O – óxido de potássio; Co_2O_3 – óxido de cobalto (III); N_2O_5 – óxido de azoto (V)