

# **Rotação de Moléculas**

**André Luis Bonfim Bathista e Silva**

**IFSC-USP**

I INTRODUÇÃO.....	3
II GRAU DE LIBERDADE E A EQUIPARTIÇÃO DE ENERGIA	5
III ROTAÇÕES PASSIVAS E ATIVAS.....	6
IV COMBINAÇÕES DE ROTAÇÕES.....	11
VI ROTAÇÕES DAS LIGAÇÕES.....	15
VII CONFORMAÇÃO ROTACIONAL.....	18
VIII A VARIAÇÃO DE ENERGIA DE ROTAÇÃO.....	19
IX MOLÉCULAS LINEARES.....	21
X MOLÉCULAS NÃO LINEARES.....	23
XI MOLÉCULAS NÃO RÍGIDAS.....	24
Referência:.....	30

## **Aplicações**

# **COMENTÁRIOS SOBRE ROTAÇÃO MOLECULAR**

A principal idéia desta seção é fazer uma síntese sobre rotação molecular, iniciando um comentário sobre graus de liberdades e vetores e depois

## **I INTRODUÇÃO**

Todas as propriedades importantes das moléculas e macromoléculas, de maneira geral, dependem dos movimentos de seus átomos, por forças térmicas, ou de outra espécie. Assim, o estudo das macromoléculas tem interesse em produzir e ‘parar’ cadeias de átomos, ou ainda a mobilidade natural destas cadeias.

As ligações podem ser imaginadas como minúsculas molas espirais (Figura 1) entre os átomos; estas molas vibram e se a vibração é muito intensa, pode haver ruptura das ligações. As molas (ligações) podem também executar movimento de rotação sobre seus eixos e com isto, podem sofrer alongações ou ainda podem se curvar. Geralmente os movimentos vibratórios se realizam numa faixa de frequência de  $10^3$  vibrações por segundo

e as rotações  $10^{11}$  vibrações por segundo. Assim, a mobilidade das moléculas é simplesmente a soma das mobilidades das ligações individuais.

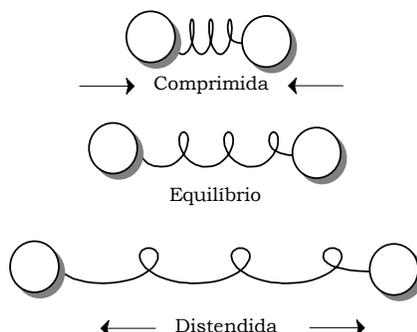


Figura 1: considerando as ligações como molas podemos pensá-la em três possíveis posições.

Considerando o modelo apresentado, temos três tipos de movimentos possíveis: Oscilatório (vibracional), Translacional e de Rotação. A cada tipo de movimento molecular corresponde um tipo de energia, expressando em forma de tabela,

Tabela 1: Valores das energias cinéticas e potencial

Energia Cinética	Energia Potencial
$E_{trans} = \frac{P^2}{2m}$	
$E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$	$E_{vib} = \frac{kx^2}{2}$
$E_{vib} = \frac{mv^2}{2}$	

Havendo um grande número de moléculas, os termos relativos a energias tem o mesmo valor médio (só depende da temperatura). O que podemos considerar que quando fornecemos energia térmica a um sistema gasoso não monoatômico, esta se distribui igualmente em cada modo em que a molécula pode absorver energia: energia cinética de translação, energia cinética de vibração, energia cinética de rotação e energia potencial de vibração(Trindade).

O enunciado acima é conhecido como *princípio de equipartição de energia*. A discussão deste enunciado será explanado na seguinte consideração.

## II GRAU DE LIBERDADE E A EQUIPARTIÇÃO DE ENERGIA

O grau de liberdade significa cada um dos parâmetros independentes necessários para caracterizar, de forma unívoca, qualquer configuração de um sistema mecânico. Uma partícula material que se move no espaço, por exemplo, tem três graus de liberdade, sendo estes as suas três coordenadas espaciais (x,y,z). Se a partícula for posta a mover-se a uma superfície, tem apenas dois graus de liberdade, as duas coordenadas que fixam sua posição num sistema de coordenadas sobre a superfície (x,y, ou espaço Euclidiano). E se estiver presa a uma linha, ela tem apenas um grau de liberdade, a sua coordenada linear. [Horácio]

Para calcularmos a energia média  $\bar{E}$  de um dado sistema de partículas, podemos utilizar o Princípio de Equipartição de Energia e para realizarmos este cálculo precisamos saber o número de graus de liberdade do sistema em estudo. Considerando o sistema, em um sistema ideal em relação a energia interna molecular,  $U_{inter}$ , assumirá o valor igual a zero. Uma partícula ao mover-se em três dimensões terá, nestas condições, a energia total igual à energia translacional e podendo ser escrita

$$E_{trans} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad [1]$$

onde, usando o princípio da equipartição, podemos calcular,

$$\bar{E}_{trans} = \frac{1}{2}kT_x + \frac{1}{2}kT_y + \frac{1}{2}kT_z = \frac{3}{2}kT \quad [2]$$

portanto o número de graus de liberdade de um sistema de  $n$  átomos é igual a  $3n$ . Ou seja, se uma molécula possuir por exemplo: 7 átomos, o grau de liberdade resultante será  $3 \times 7 = 21$  grau de liberdade translacional.

O outro grau de liberdade a ser considerado é o rotacional. A energia cinética rotacional molecular, pode ser expressa por duas formas, uma para moléculas lineares e a outra para moléculas não – lineares, sendo a primeira dada por

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}} \quad [3]$$

onde  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  são os momentos angulares nos eixos x, y, e z com  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  e  $I_{zz}$  os respectivos momentos de inércia. A energia cinética acima fica sendo de mesma forma que [1], terá também a média igual a,

$$\bar{E}_{rot} = \frac{1}{2}kT_x + \frac{1}{2}kT_y + \frac{1}{2}kT_z = \frac{3}{2}kT \quad [4]$$

por molécula. Entretanto deve ser notado que se a molécula é linear o momento angular ao longo do eixo que contém os átomos é desprezível. Supondo que este eixo é o z teremos a energia rotacional

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} \quad [5]$$

e conseqüentemente,

$$\bar{E}_{rot} = \frac{1}{2}kT_x + \frac{1}{2}kT_y = 2\left(\frac{1}{2}kT\right) = kT \quad [6]$$

por molécula linear. Ao considerarmos rotações em sistemas moleculares precisamos, portanto, distinguir entre moléculas lineares e não-lineares (cíclicas). **(Braga)**

### III ROTAÇÕES PASSIVAS E ATIVAS

Determinadas as coordenadas de um sistema (partícula) associadas ao seu grau de liberdade, podemos representar este sistema (partícula) em termos de vetores e caso este sistema tenha uma mudança rotacional de sistemas de coordenadas, podemos expressar

estas novas coordenadas através dum tensor<sup>‡</sup> (matriz de transformação). Se  $\mathbf{A}$  for um vetor e  $\mathbf{A}'$  o mesmo vetor num outro sistema de coordenadas, existe em geral a seguinte relação entre as coordenadas  $(x,y,z)$  no primeiro sistema e as coordenadas  $(x',y',z')$  no segundo sistema:

$$\begin{aligned} A_x &= a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z' \\ A_y &= a_{21}x' + a_{22}y' + a_{23}z' \\ A_z &= a_{31}x' + a_{32}y' + a_{33}z' \end{aligned} \quad [1]$$

onde os parâmetros  $a_{11}, a_{12}, \dots$ , dependem dos sistemas de coordenadas, esta dependência dos parâmetros com as coordenadas está ligado diretamente com os ângulos formados após a rotação. Estes 9 parâmetros definem um *tensor de segunda ordem* que pode ser simbolizado pela matriz

$$\lambda = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \quad [2]$$

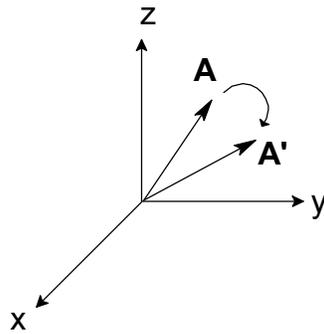
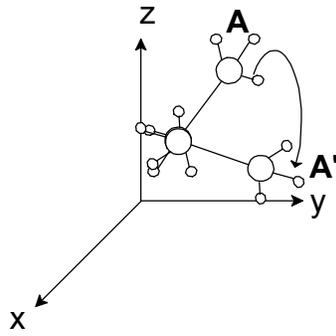
$\lambda$  representa um tensor matricial. A transformação dos dois vetores  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{A}'$  pode ser simbolizada por

$$\mathbf{A}' = \lambda \mathbf{A} \quad [3]$$

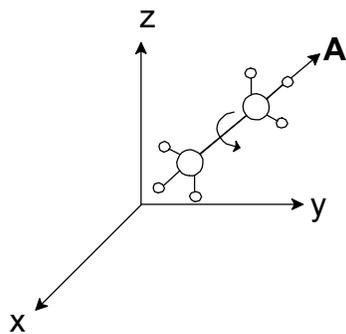
Podemos exemplificar dois tipos de rotação por representações gráficas a rotação passiva e ativa.

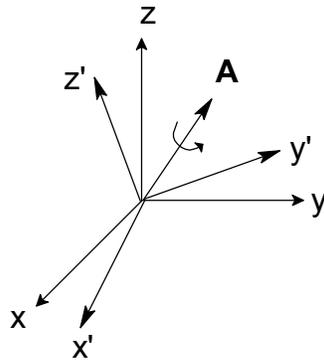
---

<sup>‡</sup> entidade matemática que se pode associar a várias grandezas físicas. Existem diversos tipos, com diferentes propriedades.



**Figura 1:** uma rotação ativa, onde o vetor  $A$  sofre uma inclinação a partir dum sistema de coordenadas fixas. Significa um deslocamento radial em relação a origem das coordenadas.





**Figura 2:** uma rotação passiva, o vetor **A** é fixo no espaço e o sistema de coordenadas é rodado ou seja esta rotação pode ser realizada em apenas uma das suas coordenadas.

Associando a rotação do sistema de coordenadas, podemos expressar juntamente a rotação ativa e passiva utilizando-se como exemplo duma molécula orgânica o Etano.

Exemplificando a partir da Figura 2 o tensor da rotação passiva, temos o vetor **A** como:

$$\vec{A} = Ax_{\hat{i}} + Ay_{\hat{j}} + Az_{\hat{k}} \quad [4]$$

as suas componentes linhas serão

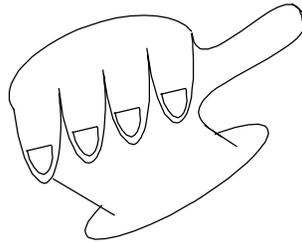
$$\begin{aligned} Ax' &= (Ax_{\hat{i}} + Ay_{\hat{j}} + Az_{\hat{k}})\hat{i}' \\ Ay' &= (Ax_{\hat{i}} + Ay_{\hat{j}} + Az_{\hat{k}})\hat{j}' \\ Az' &= (Ax_{\hat{i}} + Ay_{\hat{j}} + Az_{\hat{k}})\hat{k}' \end{aligned} \quad [5]$$

abrindo as suas componentes unitárias, temos

$$\begin{aligned}
 Ax' &= Ax(\hat{i}.\hat{i}') + Ay(\hat{j}.\hat{i}') + Az(\hat{k}.\hat{i}') \\
 Ay' &= Ax(\hat{i}.\hat{j}') + Ay(\hat{j}.\hat{j}') + Az(\hat{k}.\hat{j}') \quad [6] \\
 Ak' &= Ax(\hat{i}.\hat{k}') + Ay(\hat{j}.\hat{k}') + Az(\hat{k}.\hat{k}')
 \end{aligned}$$

sendo que [6] pode ser colocado na forma de matriz

$$\begin{bmatrix} Ax' \\ Ay' \\ Ak' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Ax(\hat{i}.\hat{i}') + Ay(\hat{j}.\hat{i}') + Az(\hat{k}.\hat{i}') \\ Ax(\hat{i}.\hat{j}') + Ay(\hat{j}.\hat{j}') + Az(\hat{k}.\hat{j}') \\ Ax(\hat{i}.\hat{k}') + Ay(\hat{j}.\hat{k}') + Az(\hat{k}.\hat{k}') \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Ax \\ Ay \\ Az \end{bmatrix} \quad [7]$$



Quando o dedão da mão direita aponta ao longo do vetor de rotação, os dedos indicam o sentido de rotação do sistema de coordenadas.

Vimos que um dado vetor  $\mathbf{A}$  está associado a um conjunto de três números, suas componentes, relativos a um certo sistema cartesiano ortogonal. Em vez de escrever  $(A_x, A_y, A_z)$ , escrevemos  $(A_1, A_2, A_3)$  e do mesmo modo  $(A'_1, A'_2, A'_3)$  em vez de  $(A'_x, A'_y, A'_z)$ . além disso, podemos representar o ângulo entre o  $m$ -ésimo eixo do sistema  $x', y', z'$  e o  $n$ -ésimo eixo do sistema  $x, y, z$  por  $\alpha_{mn}$  e o cosseno corresponde por  $a_{mn}$  i.e.,  $a_{mn} = \cos \alpha_{mn}$ . **[BUTKOV]**

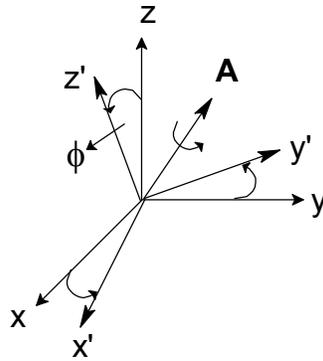
$$\begin{aligned}
 A'_1 &= a_{11}A_1 + a_{12}A_2 + a_{13}A_3 \\
 A'_2 &= a_{21}A_1 + a_{22}A_2 + a_{23}A_3 \\
 A'_3 &= a_{31}A_1 + a_{32}A_2 + a_{33}A_3
 \end{aligned}$$

ou de forma mais compacta

$$A'_{mn} = \sum_{n=1}^3 a_{mn} A_n \quad (m=1, 2, 3)$$

## IV COMBINAÇÕES DE ROTAÇÕES

Agora podemos, aplicar a idéia de tensor, a partir da combinação de duas rotações distintas, sendo a primeira uma rotação passiva do vetor  $\mathbf{A}$  num determinado ângulo  $\phi$  e depois seguido de uma rotação ativa num determinado ângulo  $\theta$ .



calculemos agora as componentes unitárias deste tensor individualmente, da rotação passiva.

$$\hat{i} \begin{cases} \hat{i} \cdot \hat{i}' = |\hat{i}| \cdot |\hat{i}'| \cos \phi = \cos \phi \\ \hat{i} \cdot \hat{j}' = |\hat{i}| \cdot |\hat{j}'| \cos 90^\circ + \phi = -\text{sen} \phi \\ \hat{i} \cdot \hat{k}' = |\hat{i}| \cdot |\hat{k}'| \cos 90^\circ - \phi = \text{sen} \phi \end{cases}$$

$$\hat{j} \begin{cases} \hat{j} \cdot \hat{i}' = |\hat{j}| \cdot |\hat{i}'| \cos 90^\circ - \phi = \text{sen} \phi \\ \hat{j} \cdot \hat{j}' = |\hat{j}| \cdot |\hat{j}'| \cos \phi = \cos \phi \\ \hat{j} \cdot \hat{k}' = |\hat{j}| \cdot |\hat{k}'| \cos 90^\circ + \phi = -\text{sen} \phi \end{cases}$$

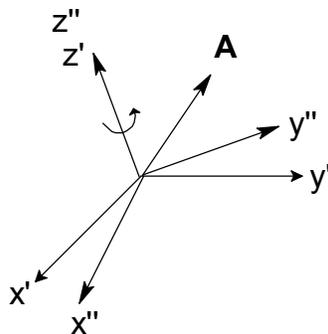
$$\hat{k} \begin{cases} \hat{k} \cdot \hat{i}' = |\hat{k}| \cdot |\hat{i}'| \cos 90^\circ + \phi = -\text{sen } \phi \\ \hat{k} \cdot \hat{j}' = |\hat{k}| \cdot |\hat{j}'| \cos 90^\circ - \phi = \text{sen } \phi \\ \hat{k} \cdot \hat{k}' = |\hat{k}| \cdot |\hat{k}'| \cos \phi = \cos \phi \end{cases}$$

$$\lambda_1 = \begin{bmatrix} \cos \phi & \text{sen } \phi & -\text{sen } \phi \\ -\text{sen } \phi & \cos \phi & \text{sen } \phi \\ \text{sen } \phi & -\text{sen } \phi & \cos \phi \end{bmatrix}$$

$$A' = \lambda_1 A$$

A matriz resultante, é uma matriz do tipo diagonal, a qual está mostrando explicitamente que não há dependência relacionada a apenas um produto unitário, i. e., esta matriz não possui uma coordenada privilegiada, de onde possa estar acontecendo o evento de rotação, ou seja, que seja responsável pela rotação do sistema. Isso ocorre devido a rotação ser passiva.

rotação ativa  $\theta$  em torno do eixo  $z'$



a matriz resultante da rotação passiva é dado por  $\lambda_2$ :

$$\lambda_2 = \begin{bmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta & 0 \\ -\text{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

e para podermos acharmos  $\lambda_3$ , utilizamos a seguinte relação

$$\lambda_3 = \lambda_2 \lambda_1$$

$$\lambda_3 = \begin{bmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta & 0 \\ -\text{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\phi & \text{sen}\phi & -\text{sen}\phi \\ -\text{sen}\phi & \cos\phi & \text{sen}\phi \\ \text{sen}\phi & -\text{sen}\phi & \cos\phi \end{bmatrix}$$

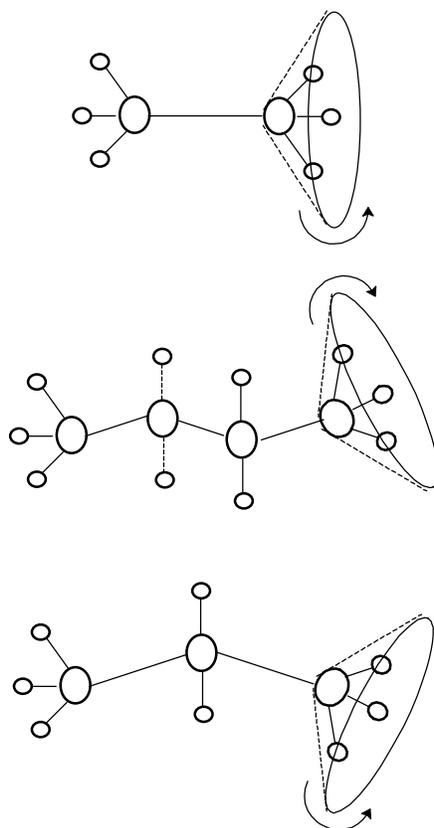
$$\lambda_3 = \begin{bmatrix} \cos\theta \cos\phi - \text{sen}\theta \text{sen}\phi + 0 & \cos\theta \text{sen}\phi + \text{sen}\theta \cos\phi + 0 & -\cos\theta \text{sen}\phi + \text{sen}\theta \text{sen}\phi + 0 \\ -\text{sen}\theta \cos\phi - \cos\theta \text{sen}\phi + 0 & -\text{sen}\theta \text{sen}\phi + \cos\theta \cos\phi + 0 & \text{sen}\theta \text{sen}\phi + \cos\theta \text{sen}\phi + 0 \\ 0 + 0 + \text{sen}\phi & 0 + 0 - \text{sen}\phi & 0 + 0 + \cos\phi \end{bmatrix}$$

$$\lambda_3 = \begin{bmatrix} \cos\theta \cos\phi - \text{sen}\theta \text{sen}\phi + 0 & \cos\theta \text{sen}\phi + \text{sen}\theta \cos\phi + 0 & -\cos\theta \text{sen}\phi + \text{sen}\theta \text{sen}\phi + 0 \\ -\text{sen}\theta \cos\phi - \cos\theta \text{sen}\phi + 0 & -\text{sen}\theta \text{sen}\phi + \cos\theta \cos\phi + 0 & \text{sen}\theta \text{sen}\phi + \cos\theta \text{sen}\phi + 0 \\ \text{sen}\phi & -\text{sen}\phi & \cos\phi \end{bmatrix}$$

$$A'' = \lambda_2 \lambda_1 A'$$

$$\begin{bmatrix} Ax'' \\ Ay'' \\ Az'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta \cos\phi - \text{sen}\theta \text{sen}\phi & \cos\theta \text{sen}\phi + \text{sen}\theta \cos\phi & -\cos\theta \text{sen}\phi + \text{sen}\theta \text{sen}\phi \\ -\text{sen}\theta \cos\phi - \cos\theta \text{sen}\phi & -\text{sen}\theta \text{sen}\phi + \cos\theta \cos\phi & \text{sen}\theta \text{sen}\phi + \cos\theta \text{sen}\phi \\ \text{sen}\phi & -\text{sen}\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Ax' \\ Ay' \\ Az' \end{bmatrix}$$

um exemplo de combinação de rotações é a rotação do grupo metila do Etano, Propano, ou *n*-butano onde o grupo metila pode girar livremente no meio, este está fixo em apenas uma coordenada e possui um grau de liberdade (figura #).



**Figura:** as moléculas aqui apresentadas podemos trabalhar com elas classicamente.

## V ANGULOS DE *EULER*

Um corpo livre no espaço tem 6 graus de liberdade: três correspondentes às coordenadas do seu centro de massa e outros três correspondentes aos três *ângulos de Euler*, por exemplo. Quando um dos pontos do corpo for fixo, ele tem apenas estes três últimos graus de liberdade. Quando dois pontos forem fixos, ele tem apenas um, correspondente à liberdade de girar em torno de um eixo que passa pelos dois pontos. Finalmente, com três pontos não colineares fixos, o corpo não tem nenhum grau de liberdade. [horácio]

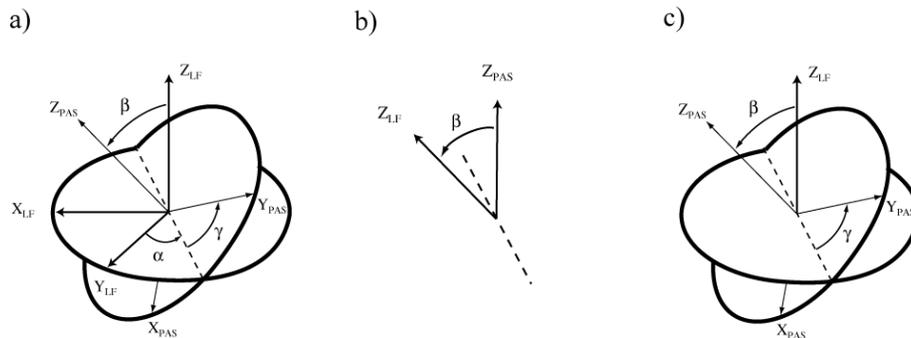


Figura # : definição dos ângulos de Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), como achar os ângulos de Euler dando um par de sistema de coordenadas, chamados de **a** e **b**.  $\alpha$  é o ângulo de rotação do eixo  $y^a$ , em torno do eixo  $z^a$ . Onto the linha dos nós, o qual é perpendicular aos eixos  $z^a$  e  $z^b$ .  $\beta$  é o ângulo entre os eixos  $z^a$  e  $z^b$ .  $\gamma$  é o ângulo entre a linha dos nós e o eixo  $y^b$ .

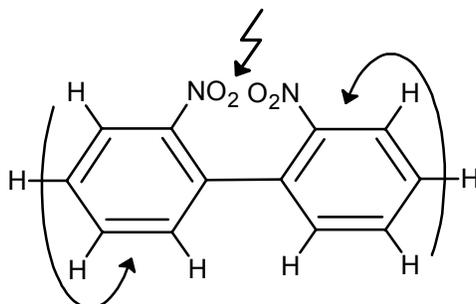
É de costume utilizar-se os três ângulos de Euler ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) para especificar rotações, tão bem quanto a orientação relativa de dois sistemas de coordenadas. Na Figura apresentada: a transição do sistema **a** para o sistema **b** (linha) é descrito pela rotação do sistema de coordenada pelo  $\alpha$  em torno do eixo  $z$ , seguido da rotação por uma rotação por  $\beta$ . Na Figura # é evidente que os ângulos  $\alpha, \beta$  coincidem com os ângulos esféricos  $\varphi, \theta$  do novo eixo  $z^a$  ou  $z^b$  com relação aos eixos  $x, y, z$ :  $\alpha = \varphi, \beta = \theta$  [Landau]

## VI ROTAÇÕES DAS LIGAÇÕES

Todas as rotações chegam a certas barreiras de energia, que as limitam ou se lhes opõem, estas são barreiras naturais de energia que toda partícula possui, quando movimenta-se. Existem certas rotações cuja barreira energética é muito baixa, estas são as rotações livres e se a temperatura for inferior a este limite mínimo de energia, a rotação se detém mecanicamente.

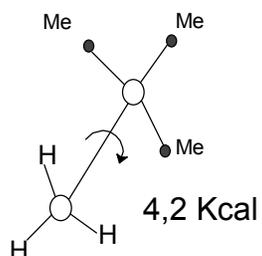
Os compostos orgânicos com duplas ligações ( $C=C$ ) possuem isômeros *cis* e *trans* que são estáveis com à temperatura ambiente porque há nessas condições uma barreira inerente à rotação, representada pela estrutura eletrônica. Para ultrapassá-la, requer-se grande quantidade de conteúdo energético. Já as ligações simples ( $C-C$ ) possuem geralmente barreiras energéticas muito pequenas, sendo que apenas temperaturas como a do ar líquido possibilitam isolar isômeros deste compostos. Porém, há certos casos, em que podemos ter barreira de ligações simples que se tornarão altamente energético devido a

efeitos estéricos que são os *impedimentos estéricos*, grupos volumosos, devidamente posicionados, impedindo a rotação [REY]. São exemplos freqüentes os difenilos orto substituídos (Figura #).



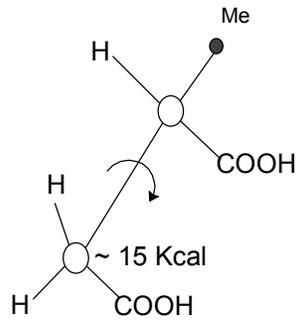
**Figura #:** exemplo de difenilo orto substituído. Este é um tipo de impedante estérico.

A inibição da rotação faz com que possamos encontrar isômeros a temperatura ambiente. Exemplo Figura #.

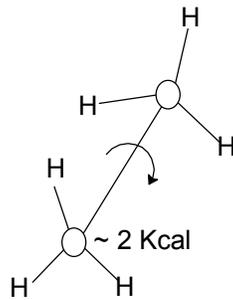


**Figura #:** 2-dimetil-propano

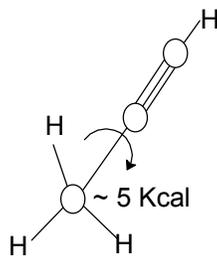
Pode existir ainda outra barreira sob forma de forças dipolares, exemplo é o ácido metilsuccinico (dipolar C=O) Figura #.



As vezes, em vez de reforçarmos a barreira, tornamo-la mais débil, um exemplo é o próprio Etano (Figura #).



E o Metil acetileno tem ainda menor Figura #.



Para ambos os tratamentos clássicos ou quânticos, a média da energia rotacional de um número de moléculas de avogadro é  $\frac{1}{2} R t$  por grau de liberdade. A rotação de uma molécula não linear pode ser tratada em termos de rotação sobre três eixos ortogonais (x,y,z). as três rotações constitui de 3 graus de liberdade, e classicamente pode ser esperado

que há  $\frac{1}{2} R_t$  de energia cinética por grau de liberdade, a energia rotacional total será de  $\frac{3}{2} R_t$

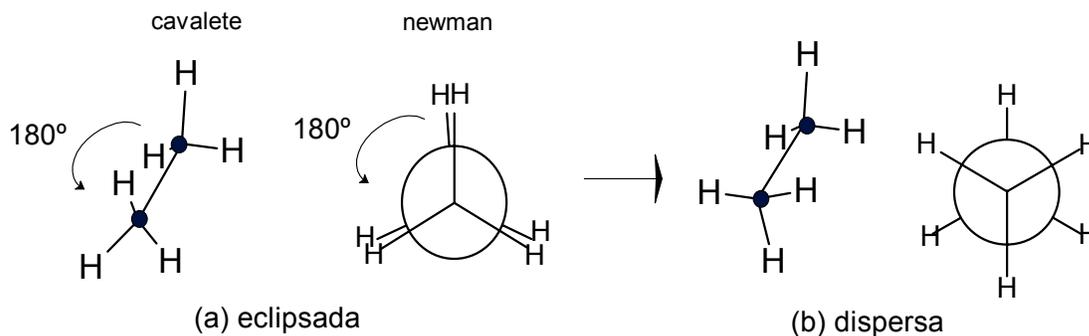
Já uma mudança no momento angular ( $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ) sobre o eixo da molécula sob rotação depende de uma mudança interna dos elétrons da molécula. Tal mudança ocorre somente por excitação da molécula a um alto estado de energia. Para isso, requer uma soma de muitas energias da maioria das moléculas. Moléculas lineares tem, portanto 2 *graus de liberdades* e classicamente pode ser exposto que possui  $R_t$  de energia cinética ( $K=2 \cdot \frac{1}{2} R_t = R_t$ ). [BARROW]

$$K = 2 \frac{1}{2} R_t = R_t$$

## VII CONFORMAÇÃO ROTACIONAL

Os diferentes arranjos dos átomos que se obtém pela rotação em torno de uma ligação simples é denominada conformação de uma molécula. As conformações não devem ser confundidas com as configurações. As configurações são as diferentes disposições espaciais de estereoisômeros, as quais não podem ser transformadas uns nos outros pela rotação em torno de uma ligação simples. [COWIE]

Podemos ver diversas conformações do Etano, pela convenção gráfica de Newman ou pela convenção do Cavalete. Veja a Figura # [Amaral]



**Figura #:** (a) Aquele em que os átomos de hidrogênio de um dos carbonos também se superpõe aos átomos de hidrogênio do outro é denominado conformação eclipsada (eclipsed). Nesta, o átomo de hidrogênio de um dos carbonos acham-se o mais próximo possível dos átomos de hidrogênio do outro átomo de carbono. (b) Girando-se o átomo de carbono da frente de 180° obtém-se a conformação denominada dispersa (staggered). Nesta, os átomos de hidrogênio acham-se o mais afastados possível dos átomos de hidrogênio do outro carbono.

Observando-se o modelo da molécula do etano de maneira que os seus átomos de carbono fiquem superpostos e conservando-se o de trás fixo, girando-se o da frente, observamos vários tipos de conformações. Entre as conformações eclipsadas e as dispersas temos as denominadas conformações intermediárias [COWIE]. No entanto mesmo que todos os ângulos de ligação se conservem tetrahédricos, um dos grupos de metilas podem girar em relação ao outro, em torno da ligação C-C como um eixo. Essa rotação não é completamente livre. A energia potencial de conformação não simétrica é ligeiramente menor do que a conformação simétrica [Gurnee].

## VIII A VARIAÇÃO DE ENERGIA DE ROTAÇÃO

A distribuição das conformações\* *trans* (t) e *cis* (c) ao longo de uma cadeia molecular tem função com a temperatura e relativo a estabilidade destes estados. Consequentemente há uma desigual distribuição de cada um destes estados *cis* e *trans* ao longo da molécula. A razão do

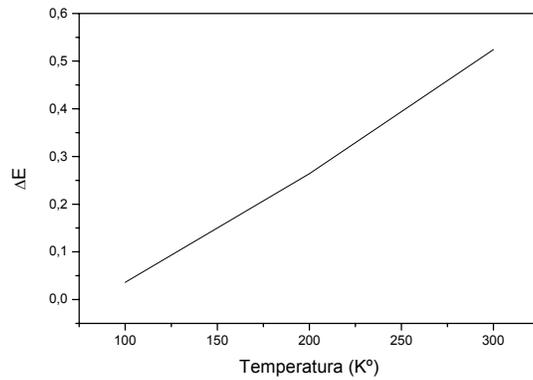
número dos estados *cis*  $n_c$  e *trans*  $n_t$  é governado pelo fator de Boltzmann

$$\frac{n_c}{n_t} = 2e^{-\left(\frac{\Delta E}{kt}\right)}$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $\Delta E$  é a variação de energia entre dois mínimos, e o 2 surge por causa dos estados  $\pm$  *Cis*. Para a molécula do Etano o  $\Delta E = 12,6$  Kj/mol e para o poli(etileno) o  $\Delta E$  é acima de 3,34 Kj/mol e os valores de  $(n_c/n_t)$  para 100, 200 e 300 K são 0.036, 0.264, e 0.524 Kj/mol respectivamente. Mostrando que as cadeias tornam-se menos estendidas e mais compactadas (espiraladas) com o decréscimo da temperatura. Veja na figura # progressão linear da  $\Delta E$  com a variação da temperatura do poli(etileno).

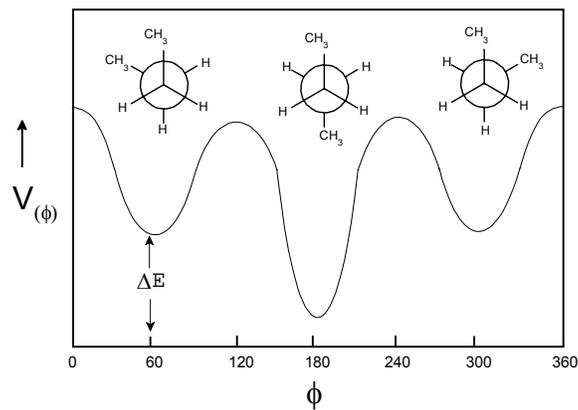
---

\* Neste caso podemos falar de conformações no sentido oriundo da rotação molecular



**Figura:** a energia relacionada a rotação do segmento molecular do poli(etileno), sendo  $\Delta E$  em KJ/mol e T em  $^{\circ}K$ . a possibilidade de rotação em torno da cada uma das ligações C-C permite à cadeia tomar um grande número de conformações diferentes, i. e., formas tridimensionais diversas, torcidas e enroladas.

Podemos plotar a mudança de energia potencial  $V(\phi)$  em função do ângulo de diedro (Figura#). Exemplificamos isso com a molécula do butano, o resultado é três mínimo de  $\phi = \pi, \pi/3$  e  $5\pi/3$  chamados de estados trans e  $\pm$  cis respectivamente, e o maior vale da posição trans, indica que esta é a posição de máxima estabilidade.



Na Tabela 1 indica a barreira de mais alta energia para a rotação livre ao redor das ligações a temperatura ambiente. (amaral)

Tabela 1: [rey]

Moléculas	Cal. Mol <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	2.750
H <sub>3</sub> C-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.900
H <sub>3</sub> C-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.400
H <sub>3</sub> C-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.200
H <sub>3</sub> C-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	3.550
H <sub>3</sub> C-CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4.700
H <sub>3</sub> C-CH=CH <sub>2</sub>	1.950
H <sub>3</sub> C-CH=CH-CH <sub>3</sub> <i>cis</i>	450 – 700
H <sub>3</sub> C-CH=CH-CH <sub>3</sub> <i>trans</i>	1.950
H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>3</sub>	500
H <sub>3</sub> C-OH	1.070
H <sub>3</sub> C-SiF <sub>3</sub>	1.100
H <sub>3</sub> C-CF <sub>2</sub> Cl	4.000

Da tabela # podemos resumir o seguinte: a) as interações do tipo CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> possuem uma barreira de potencial entre 1000 a 400 cal.mol<sup>-1</sup> ( a energia cinética média por grau<sup>\*</sup> de rotação à temperatura ambiente ~ 600 cal); b) quando um H é substituído por um grupo metila a barreira aumenta consideravelmente (série dos hidrocarbonetos); c) os elementos substituídos por <sup>35</sup>Cl ou <sup>19</sup>F produz restrição na rotação; d) SH, OH e NH<sub>2</sub> diminuem a barreira e as rotações ao redor de C-O, C-Si, C-S dão-se com muita facilidade; e) as barreiras diminuem consideravelmente quando as ligações σ envolvidas na rotação, estão próximas a ligações π e este aumento de flexibilidade na cadeia é especialmente importada em relação a propriedades elastoméricas.

## IX MOLÉCULAS LINEARES

Uma molécula linear pode absorver energia em casos de rotação e vibração tão bem como em translação ou excitação eletrônica. O problema do rotor rígido da Mecânica Quântica está prontamente resolvida para o nível de energia, dado por:

$$E_{rot} = \frac{(j+1)jh^2}{8\pi^2 I} \text{ onde } j = 0, 1, 2, 3...$$

\* o grau a que refere-se é qualquer ângulo θ, que varie com unidade de 1 grau.

onde  $j$  é o número quântico rotacional e  $I$  o momento de inércia em relação ao centro de massa.  $h = j \cdot s$  e  $I = \text{kg} \cdot \text{m}^2$ ,  $E_{\text{rot}}$  é dado em Joules.

os níveis de energia de rotação são tipicamente espaçamentos fechados que, novamente, por integração em lugar de adição é adequada para a avaliação da função de partição. Precisa-se de somente um o momento de inércia ou seu equivalente, a constante rotacional, para avaliar a função de partição rotacional. a constante de rotacional é definida como  $B \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (h/8\pi^2 I c) 10^{-2}$ , onde  $c$  é o velocidade de luz em  $\text{cm}^{-1}$ , ou como  $B \text{ (MHz)} = (h/8\pi^2 I c) 10^{-6}$ . assim sabendo qualquer um  $I \text{ (kg} \cdot \text{m}^2\text{)}$  ou  $B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  ou  $B \text{ (MHz)}$  é conhecido todos. Veja na Tabela 2 alguns dados referentes a rotação de moléculas lineares. Note também que uma molécula linear tem o mesmo momento sobre cada um dos seus eixos de rotação que estão perpendicularmente relacionados ao seu centro.

Omitindo o exercício matemático, basta para dizer que a funções de partição rotacional torna-se

$$f_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

a quantidade  $\sigma$  é chamado o número de simetria e é avaliada por inspeção da molécula. este é igual a 1 para moléculas assimétricas e 2 para moléculas simétricas.

**Tabela 2:** dados rotacional de várias moléculas lineares (todos os momento são da ordem de  $10^{-47}$ )

Molécula	$B \text{ (MHz)}$ ou $I \text{ (kgm}^2\text{)}$	Molécula	$B \text{ (MHz)}$ ou $I \text{ (kgm}^2\text{)}$
H <sub>2</sub>	$0.473 \times 10^{-47}$	CS	24,495.592
F <sub>2</sub>	$31.8 \times 10^{-47}$	Al <sup>35</sup> Cl	7,288.73
Cl <sub>2</sub>	$113.5 \times 10^{-47}$	COS	6081.49255
Br <sub>2</sub>	$341.4 \times 10^{-47}$	HCN	44,315.9757
I <sub>2</sub>	$740.5 \times 10^{-47}$	FCN	10,544.20
F <sup>35</sup> Cl	15,483.688	LiOH	35,342.44
F <sup>37</sup> Cl	15,189.221	N <sub>2</sub> O	$\left\{ \begin{array}{l} 66.1 \times 10^{-47} \\ 12,561.6338 \end{array} \right.$
HI	192,658.8		

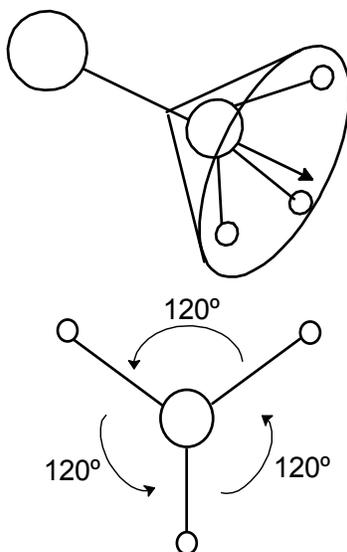
O <sub>2</sub>	19.2 x 10 <sup>-47</sup>	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	175 x 10 <sup>-47</sup>
N <sub>2</sub>	13.8 x 10 <sup>-47</sup>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	395.2 x 10 <sup>-47</sup>
CO	57,635.970	OH	1.513 x 10 <sup>-47</sup>
H <sup>35</sup> Cl	312,991.30		

## X MOLÉCULAS NÃO LINEARES

Moléculas rígidas não lineares só diferem tendo um grau de liberdade rotacional adicional, para a massa da molécula é distribuído agora em três eixos principais de rotação em lugar de só dois. O problema da Mecânica Quântica de um rotor tridimensional é resolvido prontamente, os níveis de energia são suficientemente fechados junto a função de partição que pode ser expressada como

$$f_{rot} = \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 I k T)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3}$$

onde  $I_A$ ,  $I_B$ , e  $I_C$  são os momentos de inércia principais em kg.m<sup>2</sup>. O número de simetria,  $\sigma$ , tem o mesmo significado para moléculas nonlinear como fez para moléculas lineares, e seu valor pode ser determinado através de inspeção como o número total de orientações indistinguíveis da molécula. Por exemplo, CH<sub>3</sub>Cl pode ser girado 120° três vezes sobre a ligação C-Cl sem observar mudança. assim  $\sigma$  para CH<sub>3</sub>Cl é 3 (Figura #). Já o Benzeno Planar pode ser girado seis vezes sobre um eixo perpendicular ao plano e então pode ser virado e pode ser girado mais 6 vezes. assim  $\sigma$  para C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> é 12. E assim por diante. a Tabela 4 mostra uma lista de simetria de várias moléculas. Note que a entropia molar varia como  $R \ln \sigma$ . Por exemplo, a entropia do monodeuterobenzeno é maior do que a do benzeno dado por  $-R (\ln 2 - \ln 12)$  ou 7.5 J/mol K.



**Figura #:** como se o plano fosse a ligação C-Cl e a rotação dá-se em torno desta ligação do grupo metila, um dos hidrogênios do grupo metila pode realizar três rotações de  $120^\circ$ , sendo que a soma das três rotações dá  $360^\circ$  e a razão entre a soma e o ângulo é 3. Neste caso o  $\sigma$  de simetria molecular é 3.

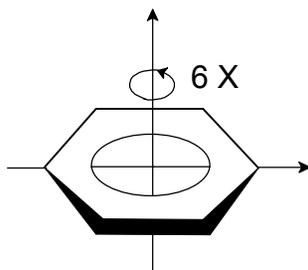


Figura #: esquema de rotação do Benzeno Planar que pode ser girado seis vezes sobre um eixo perpendicular ao plano e então pode ser virado e pode ser girado mais 6 vezes. assim  $\sigma$  para  $C_6H_6$  é 12.

## XI MOLÉCULAS NÃO RÍGIDAS

Grupos dentro de uma molécula podem girar sobre uma única ligação que se junta àquele grupo ao eixo da molécula. Por exemplo, considere o metanol onde o hidrogênio do grupo hidroxila não está em linha com o ligação de C-O. Rotação interna do -OH pode acontecer, e a rotação é dificultada com o hidrogênio da hidroxila passa por cada dos três hidrogênio de grupo metil. Dependendo da molécula, a rotação interna pode ser livre ou dificultado ou até mesmo mudar em caráter duma baixo-freqüência oscilação torsional como uma barreira de rotação que aumenta de zero para alguns kJ para muito mais. Dimetil

cadmiun, as metilas estão separadamente tão distantes que elas não apresentam retardamento interno, e a rotação acontece livremente. Já no metanol, a rotação acontece dificultada. No 1,3-Butadieno, a barreira para rotação interna é tão alta que dois isômeros conformacionais, cis e trans, pode existir.

Para a rotação livre, a função de partição é dada por

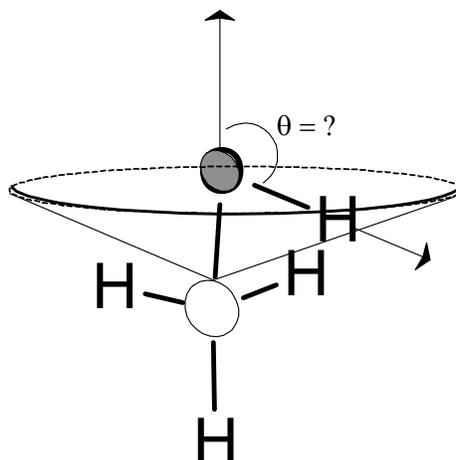
$$f_{\text{int rot}} = \frac{2.7928}{n} (10^{45} I_r T)^{1/2}$$

onde  $n$  é um tipo de número de simetria interno igual para o numero orientações equivalentes do grupo giratório relativo para ao resto da molécula. Em  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ,  $n = 3$ .  $I_r$  é o momento de inércia interno em  $\text{Kg.m}^2$ , e  $T$  é temperatura em Kelvins. desde então  $f_{\text{int rot}}$  varia com  $T^{1/2}$ , a rotação interna livre sempre contribui a uma constante  $1/2 R$  para a capacidade de calor. Por outro lado, uma barreira alta, como do etileno, resulta numa torção de baixa-freqüência cuja contribuição para a capacidade de calor é determinada como um oscilador de Einstein que, de modo habitual, contribui entre 0 e  $R$  à capacidade de calor. Algumas freqüências de torções aparecem na Tabela 3.

**Tabela 2:** Nesta Tabela, são levados grupos múltiplos para estar oscilando independentemente, como é todo o outro Einstein osciladores.[essays in physical]

Molécula	Freqüência ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{CHO}$	150
$\text{CH}_3\text{CHF}_2$	222
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	109
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	242
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	269

se rotação, livre ou dificultado, pode acontecer, haverá  $3n-6-r$  oscilador onde  $r$  é o número de tais grupos giratórios dentro da molécula. por exemplo, acetona tem dois metil giratórios,  $r = 2$ , e há 22 freqüências vibracionais.



**Figura #:** considere o metanol onde o hidrogênio do grupo hidroxila não está em linha com o ligação de C-O. Rotação interna do -OH pode acontecer, e a rotação é dificultada com o hidrogênio da hidroxila passa por cada dos três hidrogênio de grupo metil. Sendo caracterizado como um impedante estérico

**Tabela 4:** números de simetrias de várias moléculas

Cpd	$\sigma$	Cpd	$\sigma$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3
CO <sub>2</sub>	2	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2
CO	1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2
H <sub>2</sub>	2	CCl <sub>4</sub>	12
CH <sub>4</sub>	12	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4
CH <sub>3</sub> Cl	3	UF <sub>6</sub>	24
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2	NH <sub>3</sub>	3
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12	SF <sub>6</sub>	24
BF <sub>3</sub> (planar)	6	<i>Trans</i> cy - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (forma de cadeira)	6
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (tetraédrica)	4	<i>Cis</i> cy - C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (forma de barco)	2
H <sub>2</sub> O	2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2

## MOMENTO DE INÉRCIA ROTACIONAL MOLECULAR

A chave do parâmetro molecular que nós precisaremos é o momento de inércia  $I$  da molécula. O momento de inércia de uma molécula é definido como a massa de cada átomo

multiplicada pela sua distância perpendicular ao eixo de rotacional que atravessa o centro de massa da molécula.

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

onde  $r_i$  é a distância perpendicular do átomo  $i$  ao eixo de rotação. O momento de inércia depende da massa do átomo presente e a geometria molecular, ou seja, o momento de inércia está em função da massa dos átomos e da geometria molecular  $I_{(m,0)}$ . Em geral, as propriedades rotacionais de qualquer molécula pode ser expresso em termos do momento de inércia sobre três eixos perpendiculares ajustados na molécula (Figura #). Veja na Tabela # algumas expressões para o momento de inércia de moléculas simétricas.

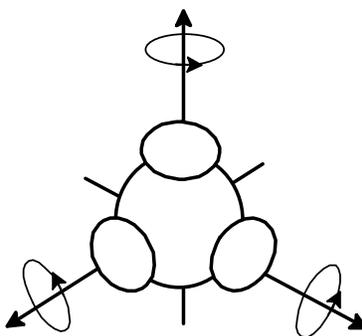
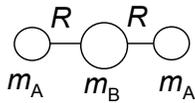


Figura #: um rotor simétrico possui os mesmos valores dos momentos de inércia de cada componente da molécula. Todos os eixos de rotação coincidem com o centro de massa da molécula. Para moléculas lineares o momento de inércia do eixo internuclear é zero.

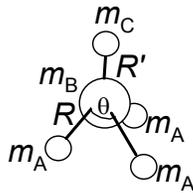
Tabela #:

Moléculas	Momentos de inércia
<p style="text-align: center;">Diatômica</p>	$I = \frac{m_A m_B}{m} R^2 = \mu R^2$
<p style="text-align: center;">Rotor Linear</p>	$I = m_A R^2 + m_C R'^2 - \frac{(m_A R - m_C R')^2}{m}$



$$I = 2m_A R^2$$

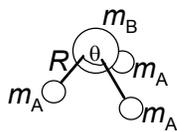
Rotor Linear



$$I_{||} = 2m_A R^2 (1 - \cos\theta)$$

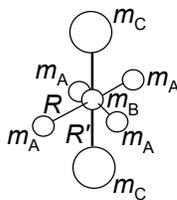
$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_A}{m} (m_B + m_C) R^2 (1 + 2\cos\theta) + \frac{m_C R'}{m} \{ (3m_A + m_B) R' + 6m_A R [\frac{1}{3} ((1 + 2\cos\theta))^{1/2}] \}$$

Rotor Simétrico



$$I_{||} = 2m_A R^2 (1 - \cos\theta)$$

$$I_{\perp} = m_A R^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_A m_B}{m} R^2 (1 + 2\cos\theta)$$

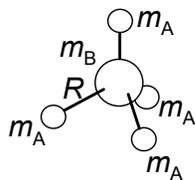


$$I_{||} = 4m_A R^2$$

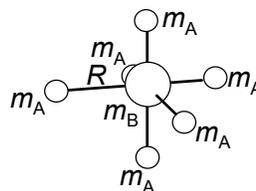
$$I_{\perp} = 2m_A R^2 + 2m_C R'^2$$

Rotor esférico

Rotor esférico



$$I = \frac{8}{3} m_A R^2$$



$$I = 4m_A R^2$$

Um exemplo de cálculo do momento de inércia de uma molécula de H<sub>2</sub>O ao redor do seu eixo, pode ser calculado da seguinte forma: de acordo com a equação #, o momento de inércia é a soma das massas multiplicada pela sua distância ao quadrado do eixo de rotação. Este pode ser expressado utilizando-se da trigonometria e o ângulo de ligação ( $\theta$ ) e comprimento da ligação ( $R$ ) (Figura #).

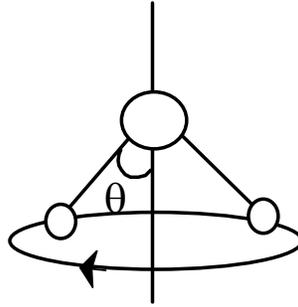


Figura #:

A solução do problema seguindo a equação #,

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + 0 + m_H r_H^2 = 2m_H r_H^2$$

se o ângulo da molécula é denotado como  $2\theta$  e seu comprimento da ligação é  $R$ , trigonometricamente temos,

$$r_H = R \sin\theta$$

substituindo (#) em (#)

$$I = 2m_H R^2 \sin^2 \theta$$

para  $\text{H}_2\text{O}$ , o ângulo de ligação é  $104,5^\circ$  e o comprimento de ligação  $95.7 \text{ pm}$ , tendo estes valores podemos substituir em (#)

$$I = 2 \cdot (1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}) \cdot (9.57 \times 10^{-11} \text{ m})^2 \cdot \sin^2 52.3^\circ$$

$$I = 1.91 \times 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

comentários: a massa de átomo de O não faz nenhuma contribuição ao momento de inércia para este modo de rotação, este fica imóvel enquanto os átomos de H giram ao redor.

Nós suporemos inicialmente que moléculas são rotores rígidos que não torcem sobre tensão de rotação. Rotores rígidos podem ser classificados em quatro tipos.

**ROTOR ESFÉRICO:** o rotor esférico possui três momentos de inércia iguais.

## Referência:

TRINDADE, D. F. et al. Conceito Fundamentais, In: Química Básica Teórica (1984) SP: Ed. Parma, Brasil

MACEDO, H. Dicionário de física,

LANDAU, L. LIFSHITZ, E. Mecânica Quântica, Teoria não relativista, **1985**. Mir, Moscou. Vol.1.

SEARS, F. W. Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística.1979, Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro.

COWIE, J. M. Polymers: chemistry & Physics of Modern Materials. 1973, 298 p. Biling & Sons.

AMARAL, L. Química Orgânica, 1985, 2<sup>a</sup> edição, 498 p. Ed. Moderna.

REY, A. B. Propriedades Físico-Químicas das Moléculas In: Física/Química Modernas. V. 4, SP, Ed. Fortaleza, **1970**

BARROW,

BUTKOV, E. Física Matemática, 1988. Editora Guanabara, Rio de Janeiro. 725 p.

Alfrey, T. GURNEE, E. F. Polímeros Orgânicos. 1971, Ed. Edgard Blücher.

HENRY, A. MCGEE, Jr. Building Enthusiasm for Quantum Mechanics and Statistical Mechanics, In: Essays In Physical Chemistry, 1988, American Chemical Society.

AKTINS, P. W. Spectroscopy 1; rotational and vibrational spectra, In: Physical Chemistry, 1994.