

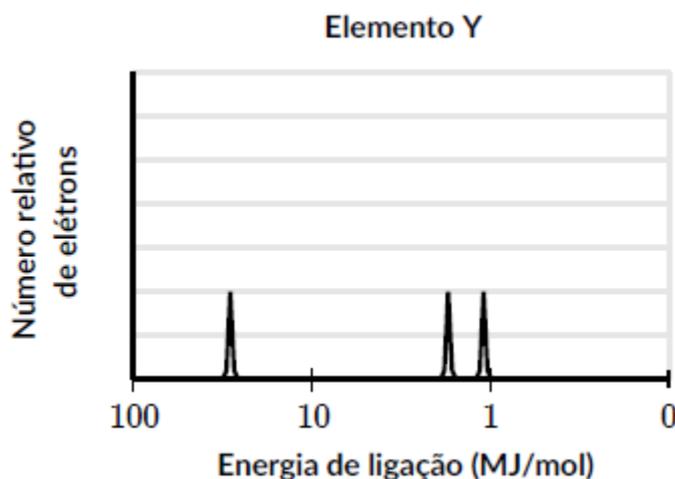
1ª Lista de Exercícios 2022 – PMT 3131

LIGAÇÕES QUÍMICAS

1. A interação da matéria com a radiação eletromagnética (luz) é uma das maneiras utilizadas por químicos e físicos para o estudo da matéria. Este tipo de interação é denominado espectroscopia. Existem diferentes tipos de espectroscopias que dependem da energia (frequência) da radiação eletromagnética utilizada. Na espectroscopia de fotoelétrons (PES-*photoelectron spectroscopy*) utiliza-se um feixe de fótons de elevada energia: tipicamente raios-X ou ultravioleta. Como resultado desta interação são emitidos elétrons com diferentes energias cinéticas (denominados fotoelétrons por terem sido gerados a partir da interação da matéria com a luz), cujos valores dependem da intensidade da interação entre os elétrons emitidos e seus respectivos núcleos: quanto mais forte esta interação menor a energia cinética do fotoelétron emitido. Nos espectros, a intensidade dos picos é proporcional ao número de elétrons emitidos com determinada energia cinética, enquanto a energia de ligação (determinada a partir da diferença entre a energia da radiação incidente, constante (**veja fórmula na questão 3**), e a energia cinética dos elétrons captados no detector) corresponde à intensidade da interação dos elétrons com seus respectivos núcleos.

Considere o espectro de fotoelétrons idealizado para um elemento desconhecido no estado neutro (Y) apresentado a seguir e responda:

- A qual elemento corresponde este espectro?
- Considerando que desejemos construir um espectro PES para o elemento com número atômico imediatamente superior àquele identificado, qual sua expectativa para a intensidade e posição (deslocamento em relação à figura apresentada) dos picos? Explique.



Fonte: Khan Academy

2. Esquematize um espectro de fotoelétrons idealizado para o elemento Cálcio no estado fundamental. Identifique no espectro o número de elétrons associado a cada pico e também o subnível de energia associado a cada um dos picos. Como não sabemos as energias de ligação entre os elétrons e o núcleo utilize uma escala arbitrária para identificar o posicionamento dos picos, indique claramente onde se encontram os picos com maior energia de ligação.
3. Em um experimento com fotoelétrons utiliza-se a seguinte equação para os cálculos das energias envolvidas:

$$E_{\text{fóton}} = h\nu = KE_{\text{elétron}} + \Phi$$

Onde:

ν - frequência em Hz

$h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s (constante de Planck)

$KE_{\text{elétron}}$ – energia cinética do elétron (J)

Φ - função trabalho, que corresponde à energia de ligação de um elétron com seu núcleo (J).

Considere que ao incidir uma onda eletromagnética com frequência $6,20 \times 10^{14}$ Hz são emitidos fotoelétrons com energia cinética de $2,98 \times 10^{-20}$ J. Determine o valor da função trabalho do elétron emitido.

4. O valor da função trabalho para o cobre metálico é $7,53 \times 10^{-19} \text{J}$. Determine a partir de qual frequência de luz será possível provocar a emissão deste fotoelétron. Qual será a energia cinética dos fotoelétrons emitidos se incidirmos sobre o cobre uma luz com $3,0 \times 10^{16} \text{ Hz}$? **Para resolver esta questão utilize as fórmulas e valores fornecidos na questão anterior.**
5. Faça uma distinção entre um espectro de emissão e um espectro de absorção. Use o átomo de hidrogênio como exemplo.
6. O princípio da incerteza de Heisenberg afirma que não podemos saber precisamente tanto a posição como a velocidade (determinada a partir do momento – energia) de uma partícula em um dado instante. De acordo com este princípio, quanto mais sabemos sobre a posição menos sabemos sobre a velocidade (momento) e vice-versa. Assim, por serem inversamente proporcionais, a diminuição na incerteza com relação à posição implica em um aumento na incerteza com relação à velocidade e vice-versa. Matematicamente, o princípio da incerteza é determinado por:

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

Onde

Δx – incerteza associada à posição

Δp – incerteza associada ao momento ($p = mv$)

$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck)

Considere os seguintes dados sobre o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio (apenas 1 elétron em órbita circular em torno do núcleo):

Raio atômico (r) = $5,3 \times 10^{-11} \text{ m}$

Velocidade do elétron (v) = $2,2 \times 10^6 \text{ m/s}$

Massa do elétron (m) = $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Admita que a incerteza associada à velocidade do elétron seja igual a 10%. Como o momento é proporcional à velocidade, esta também seria a incerteza associada ao momento.

Com estes dados, calcule a incerteza associada à posição do elétron e compare com o diâmetro do átomo de Bohr, qual a sua conclusão?

Agora aplique o mesmo princípio para determinar a incerteza referente à posição, considerando uma bola com peso de 450 g e que viaja com a velocidade de 50 m/s (veja que esta já é uma velocidade bastante alta, considerando o nosso mundo macroscópico). Por ser um objeto macroscópico, conseguimos determinar com bastante precisão a sua velocidade, portanto, considere que a incerteza associada à velocidade seja de 1%. Utilize o princípio da incerteza de Heisenberg e determine qual seria a incerteza associada à posição deste objeto. Que conclusão você pode tirar quando comparado ao valor determinado no item anterior? Qual a significância deste parâmetro no mundo macroscópico?

7. De Broglie propôs a seguinte equação para calcular o comprimento de onda de uma partícula:

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

Onde:

λ = comprimento de onda em metros.

$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck)

m = massa do corpo (kg)

v = velocidade do corpo (m/s)

Considerando que para um elétron: $m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ e $v = 2,2 \times 10^6 \text{ m/s}$, determine o comprimento de onda de Broglie para o elétron.

Faça o mesmo para uma bola com 500 g, e viajando a uma velocidade de 50 m/s.

Sabendo que o comportamento de onda da matéria é mais significativo quando a onda encontra um obstáculo ou fenda com dimensões similares ao tamanho do comprimento de onda de de Broglie, explique porque um elétron difrata e um corpo macroscópico não difrata.

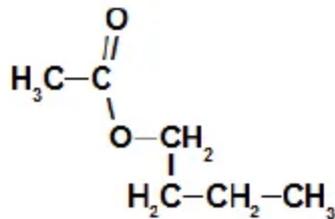
8. Qual elemento da tabela periódica apresenta a configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$?
9. Quantos elétrons de valência apresenta o elemento Bi em seu estado fundamental?
10. Qual elemento possui três elétrons 4p desemparelhados em seu estado fundamental?
11. Ao reagir com metais, o Br aceita um elétron para formar Br^- , presente por exemplo no KBr ou o CaBr_2 . Mas não encontramos compostos como K_2Br ou CaBr . Explique esse fato em termos dos orbitais atômicos e da energia de ionização. Procure os valores das energias de ionização do Br e compare as energias necessárias para retirar o primeiro e o segundo elétron deste elemento.
12. Para um composto iônico, explique, qualitativamente, o que é a energia de rede. Discuta como esta energia adicional é importante para a formação dos compostos iônicos. O que você espera que ocorra com a energia de rede quando a carga iônica é aumentada? Discuta qualitativamente o efeito do aumento da distância interiônica sobre o valor desta energia.
13. Indique a condutividade (condutor ou não condutor) e explique o mecanismo de condução dos seguintes compostos: a) NaCl (fundido) b) NaCl (solução aquosa) c) NaCl (sólido) d) CCl_4 (líquido).
14. Por que os compostos iônicos geralmente apresentam elevadas temperaturas de fusão, enquanto a maioria dos compostos covalentes simples tem baixas temperaturas de fusão?
15. Uma substância XY, formada a partir de dois elementos diferentes, entra em ebulição a -33°C . É mais provável que XY seja uma substância iônica ou covalente? Explique.
16. Explique o elevado ponto de fusão do diamante.
17. a) O que você entende por número de coordenação? b) Por que os cristais iônicos não apresentam número de coordenação 12? c) O que você espera que ocorra com o número de coordenação dos íons em um cristal iônico quando diminui a relação entre o raio de cátion e do ânion? d) Compare as células unitárias para compostos iônicos e metálicos (abordadas na primeira aula) e discuta como, para os compostos iônicos, a necessidade de atender os princípios da eletroneutralidade influi na determinação da menor unidade repetitiva para um cristal.
18. Como o arranjo dos compostos iônicos influencia seu ponto de fusão, sua dureza e sua ductilidade?
19. Um dos processos para a obtenção de sal de cozinha consiste em evaporar a água do mar, obtendo-se cristais de NaCl. Explique porque os compostos iônicos, ao se solidificarem, formam cristais.
20. Apresentamos a seguir a energia liberada (kJ/mol) na formação do reticulado de alguns sais de Li^+ e F^- , em kJ/mol: NaF: 923; MgF_2 : 2957; AlF_3 : 5497; LiF: 1033; LiCl: 845; LiBr: 797; LiI: 739. Explique as diferenças observadas baseando-se, qualitativamente, nos raios e cargas dos íons constituintes destes sais.
21. Explique por que o aumento do caráter covalente de uma ligação iônica implica em maior estabilidade dos compostos iônicos. Quais fatores contribuem para aumento do caráter covalente da ligação iônica?
22. Por que o diamante e o sal grosso (NaCl) tem durezas tão diferentes se ambos são sólidos cristalinos?
23. a) O que significa o termo *sobreposição* quando este se relaciona aos orbitais atômicos dos átomos? b) Represente a sobreposição entre os orbitais de dois átomos, cada um possuindo um elétron de valência em seu orbital 1s. c) Represente a sobreposição entre os orbitais de dois átomos, cada um possuindo um elétron de valência em seu orbital 2p. d) Idem, cada um possuindo dois elétrons na camada 2p. Represente esquematicamente.

24. A sobreposição de orbitais atômicos para a formação de uma ligação covalente dá origem a quantos orbitais moleculares? Quais são as características desses orbitais moleculares?
25. Para os átomos do segundo período da tabela periódica, é correto afirmar que os orbitais antiligantes só começarão a ser ocupados por elétrons quando todos os orbitais ligantes estiverem completamente preenchidos? Explique.
26. a) Esboce uma ligação σ construída a partir de orbitais p . b) Esboce uma ligação π . c) Numa ligação dupla, qual ligação geralmente é rompida inicialmente: σ ou π ? Explique.
27. Defina ordem de ligação segundo a teoria dos orbitais moleculares.
28. Utilize o diagrama de energia para os orbitais moleculares (OM) para moléculas homonucleares fornecido na apostila e explique por que as moléculas de B_2 e O_2 são paramagnéticas. Compare a ordem de ligação do O_2^+ e do O_2^- com a molécula de origem.
29. Explique o tipo de hibridação apresentada pelo carbono no etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4), etino (C_2H_2) e 1-2 propadieno (C_3H_4). Desenhe as moléculas destes hidrocarbonetos indicando os ângulos esperados de ligação, a geometria de cada átomo de carbono na molécula, o tipo de cada orbital molecular e os orbitais de origem de cada orbital molecular, o número de ligações sigma e o número de ligações Pi.
30. Dados quatro orbitais atômicos, um s e três p 's, e a configuração de quatro orbitais híbridos resultantes, sp^3 , explique as diferenças em forma e orientação e entre estes orbitais. Qual a porcentagem de caráter "s" nestes orbitais?
31. Por que os orbitais atômicos híbridos, apesar de direcionais, não podem formar ligações π .
32. Qual é a designação para os orbitais híbridos formados a partir da combinação de: (a) um orbital s e dois orbitais p ; (b) um orbital s e três orbitais p . Que geometria deve apresentar a molécula formada com estes átomos centrais hibridizados considerando que todos os orbitais híbridos formados estarão envolvidos em ligações. Para o caso em que nem todos os orbitais foram hibridizados, é correto afirmar que o orbital puro deverá permanecer vazio?
33. a) Começando pela distribuição dos elétrons nos orbitais do átomo de boro em seu estado fundamental, descreva as etapas necessárias para obter os orbitais híbridos apropriados para a formação do BF_3 . b) Qual o tipo de hibridização do átomo de B? c) Desenhe no espaço estes orbitais. d) Existem orbitais da camada de valência no B que não sofrem hibridação?
34. As moléculas BF_3 e SO_3 são descritas como trigonais planas. Essa informação define exatamente seus ângulos de ligação? Por quê?
35. Qual é a ordem de ligação do íon He_2^+ ?
36. Considerando as moléculas CO_2 , H_2O , NF_3 e BF_3 , quais delas possuem um momento dipolo elétrico resultante e quais não possuem? Explique levando em conta as eventuais hibridizações.
37. a) Se os orbitais de valência de um átomo são híbridos sp , quantos orbitais p não hibridizados permanecem no nível de valência? Quantas ligações pi o átomo pode formar? Isto depende do número de elétrons no nível de valência? b) Quantas ligações sigma e pi geralmente fazem parte de uma ligação tripla? c) De que modo ligações múltiplas trazem rigidez (impossibilidade de mudar as posições relativas dos átomos) para as moléculas?
38. Usando a teoria dos orbitais moleculares, explique por que O_2^+ possui ligações mais fortes que O_2 , enquanto N_2^+ possui ligações mais fracas do N_2 .
39. O que você espera que ocorra com o ponto de fusão de um polímero se forem formadas ligações covalentes entre as cadeias poliméricas? Qual a influência destas ligações sobre a fusibilidade de plásticos?

40. Por que a vida é baseada no elemento carbono? Por que não existem formas de vida baseadas no silício?
41. Comente a seguinte afirmação: “As ligações químicas são ou 100% iônicas ou 100% covalentes”. Exemplifique analisando o caráter covalente ou iônico das ligações em F_2 , NF_3 , CF_4 , BF_3 , BeF_2 e LiF .
42. Quais as diferenças entre ligações intermoleculares e intramoleculares? Diferencie-as quanto à intensidade.
43. Caracterize as forças intermoleculares que agem nas substâncias moleculares. Como estas forças influenciam as propriedades físicas destas substâncias?
44. Por que as substâncias moleculares geralmente apresentam baixos pontos de fusão, reduzida dureza e baixa solubilidade em água? Como você explica o fato de os açúcares terem alta solubilidade em água?
45. a) Como uma molécula polar difere de uma apolar? b) Quais fatores afetam o momento de dipolo de uma molécula diatômica? c) Qual das seguintes moléculas deve ter momento dipolo diferente de zero (explique): ClF ; CO ; CO_2 ; H_2O ?
46. Por que água e etanol (C_2H_5OH) formam uma mistura homogênea? Explique como a adição de um soluto a um solvente pode aumentar o ponto de ebulição da solução.
47. Por que a adição de $NaCl$ faz com que a água congele a temperaturas mais baixas?
48. Explique por que uma molécula grande ou mais pesada, geralmente, tem ponto de ebulição maior que as moléculas menores ou mais leves, mesmo considerando que as duas moléculas sejam compostas pelos mesmos átomos.
49. Por que o malcheiroso gás sulfídrico (H_2S) tem ponto de ebulição mais elevado do que HCl ?
50. O que são plásticos? Quais os tipos de ligações químicas presentes nestes materiais? Faça uma associação entre os tipos de ligações químicas
51. O que são cerâmicas? Quais os tipos de ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos? O que você espera da condutividade elétrica de uma cerâmica?
52. Por que o congelamento da água resulta em expansão e não em contração de volume? Como isto é importante para a vida marinha em oceanos gelados?
53. Quais orbitais atômicos estão envolvidos na ligação que liga o grupo metila (CH_3) ao carbono central no propeno $H_2C=CH-CH_3$? Qual o tipo de ligação formada?
54. Usando a teoria dos orbitais moleculares, apresente a distribuição eletrônica do C_2 .
55. Comente a seguinte afirmação: “Uma molécula só pode ser paramagnética se possuir elétrons desemparelhados ocupando orbitais moleculares ligantes”. Exemplifique.
56. Discuta a seguinte afirmação: “orbitais híbridos só são formados para abrigar elétrons que irão participar de ligações químicas.”
57. O raio atômico da prata é 144 pm e sua densidade $10,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Sua estrutura cristalina é CFC ou CCC?
58. Seja um cristal iônico de XY com estrutura do $NaCl$. Calcule a menor relação R_X / R_Y para que esta estrutura seja possível (R é o raio iônico). Explique.
59. Mostre a configuração eletrônica do íon H_2^+ . Desenhe o diagrama de energia e compare a OL desse íon com He_2^+ e com o H_2 . Podemos esperar que o íon H_2^+ exista? A ligação química H-H é mais forte ou mais fraca no H_2^+ em comparação com o H_2 ? Justifique sua resposta.

60. Considere as configurações do estado fundamental para as moléculas diatômicas homonucleares de Li_2 ao Ne_2 , e faça uma correlação com as seguintes características: ligação tripla; ligação π , ligação σ , paramagnética; diamagnética e ligação dupla.

61. Considere o éster: etanoato de butila, cuja fórmula estrutural está apresentada a seguir. Para esta molécula, indique a geometria, hibridização e ângulo de ligação para todos os átomos de C e de O, o número de ligações sigma e Pi.



Dica1: Para os átomos de oxigênio, antes de indicar o tipo de hibridização, não esqueça que este elemento apresenta pares de elétrons isolados que irão ocupar orbitais híbridos.

Dica2: Não é possível determinar ângulo de ligação para átomos que se encontram ligados a apenas um outro átomo, independentemente do número de ligações feita entre estes átomos.