

Observações pós-monitoria

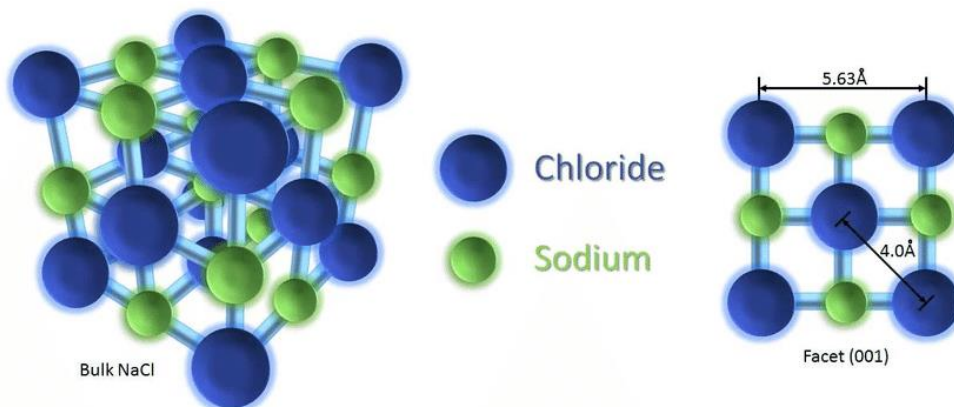
1. Rever Hibridização (sp^3 , sp^2 , sp)
2. Ligações iônicas e covalentes, como é a formação de estruturas organizadas/cristais?
3. Diagrama de energia para isolante, semicondutores e metais, rever banda de valência, banda de condução – “Teoria de Bandas”, pensar na combinação de orbitais atômicos de um número N bastante elevado, por ex $N = 10^{20}$ átomos.
4. **ERRATA:** Exercício 14, “**aromaticidade**” em vez de “atomicidade”. Em (c) corrigir para “ânion 1,3,5-cicloheptatrienil”. Ver discussão sobre Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).
5. SEMPRE verificar se as reações estão balanceadas.
6. Balanceamento redox em meio ácido, dica: separar semi-reações, balancear metal, balancear oxigênio com águas, balancear hidrogênios com H^+ , balancear elétrons e combinar as semi-reações. Balanceamento em meio básico: o mesmo, no final adicionar um OH^- para cada H^+ .

Acerca das estruturas cristalinas: O caso do SiO_2

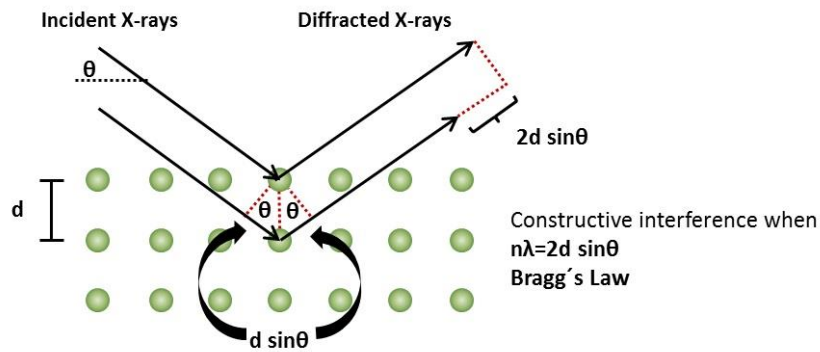
Na monitoria perguntaram: por qual motivo espécies com ligações iônicas formam estruturas cristalinas? E as formadas por ligações covalentes?

Este é um tema longo e mais profundo do que a disciplina sugere, porém segue uma discussão curta.

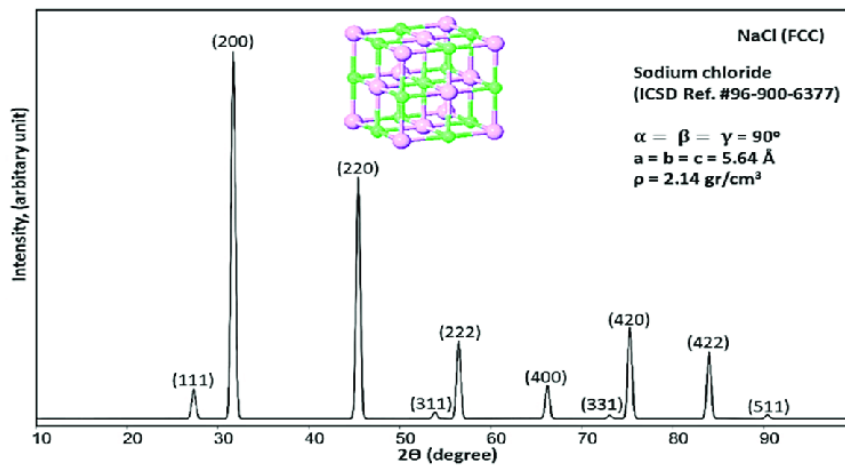
Quando tratamos de espécies formadas por ligações iônicas, como $NaCl$, cristais são formados em estado sólido e há uma **simetria** e **repetição** na organização dos íons, de modo a gerar uma estrutura tal como:



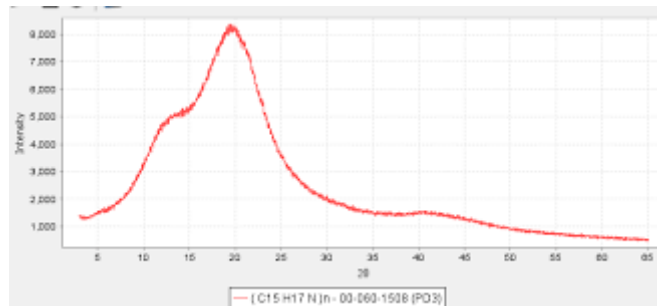
Há, portanto, regularidade nas distâncias e ângulos entre íons. Diferentes sais produzirão arranjos cúbicos, ortorrômbicos, hexagonais etc. E como caracterizamos os arranjos cristalinos? Por exemplo, pela chamada “Difração de Raios X”.



Para o *NaCl*, por exemplo, serão observados picos finos relativos a diferentes planos de difração:

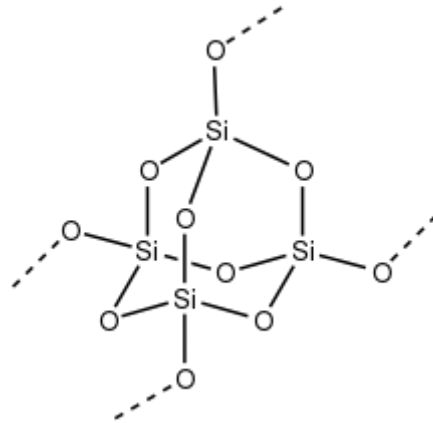


E em um polímero, com ligações covalentes, em que não há um arranjo com planos bem comportados, dado que há grande mobilidade das longas cadeias?

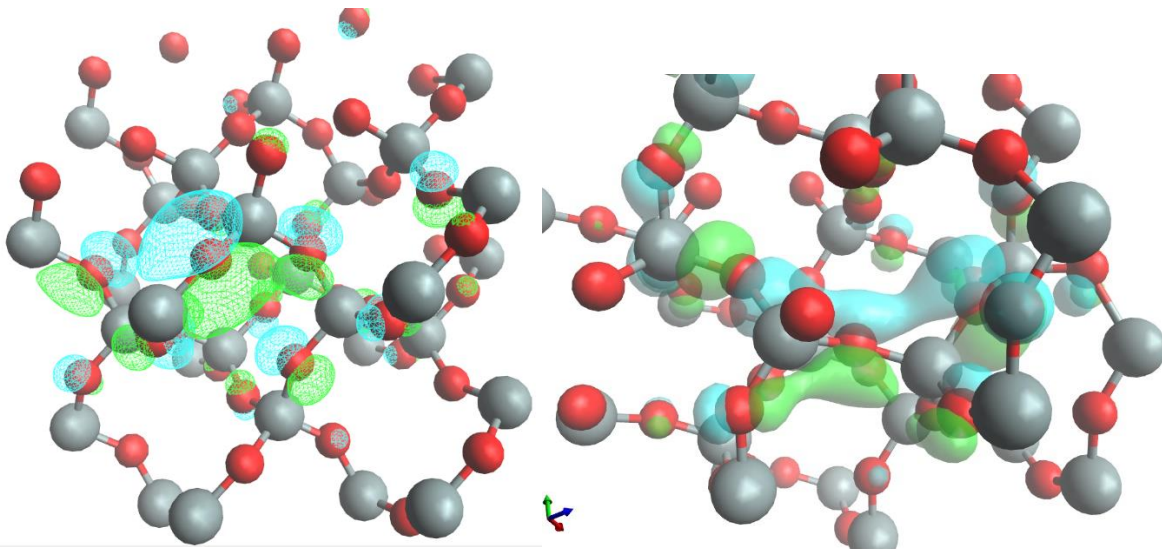


Neste caso, observa-se um contínuo ou bandas muito alargadas.

O que observamos para *SiO₂*, com ligações covalentes? A depender da quantidade de defeitos estruturais, ou seja, da **qualidade** do material, se aproximará de um sistema cristalino bem definido ou então de um material amorfo (muito heterogêneo). E por que ocorre a formação de uma rede cristalina no *SiO₂*? Vamos olhar a estrutura e as ligações:



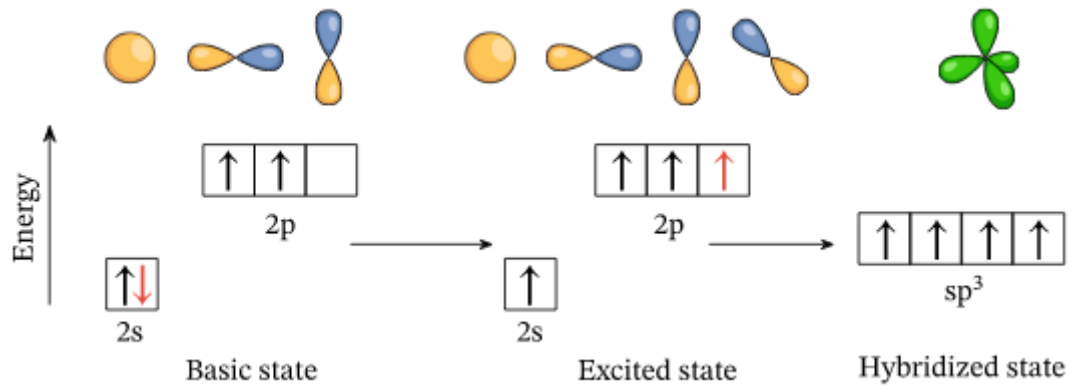
O Si é muito maior que um oxigênio, isso implica em ligações mais longas (camadas mais afastadas do núcleo), o que acaba dificultando a formação de ligações duplas, pois orbitais 3p do silício estariam bastante afastados dos orbitais 2p do oxigênio. Por depender de ligações sigma, simples, o dióxido de silício apresenta-se como uma **rede** compreendendo 2 oxigênios para cada silício. Notem na figura abaixo a dificuldade de acomodar densidade eletrônica (azul e verde), que acaba localizada principalmente nos oxigênios (vermelho) em vez do Si (cinza). Ligações duplas (pi) se tornam inviáveis com tal incompatibilidade de tamanho dos orbitais do Si e do O, portanto, ligações sigma são formadas preferencialmente e as espécies se organizam em rede.



Polímeros, vidros, cerâmicos etc podem ou não apresentar estrutura organizada, e com diversos graus de homogeneidade de rede. Tais estudos e técnicas de análises serão certamente estudados em profundidade em futuras disciplinas do curso de Materiais.

Hibridização: Crash-course de 2 minutos

Revisando o tema do Ensino Médio: No caso do metano, CH_4 , três orbitais 2p estão incompletos, porém 4 ligações com H ocorrem. Como explicar?

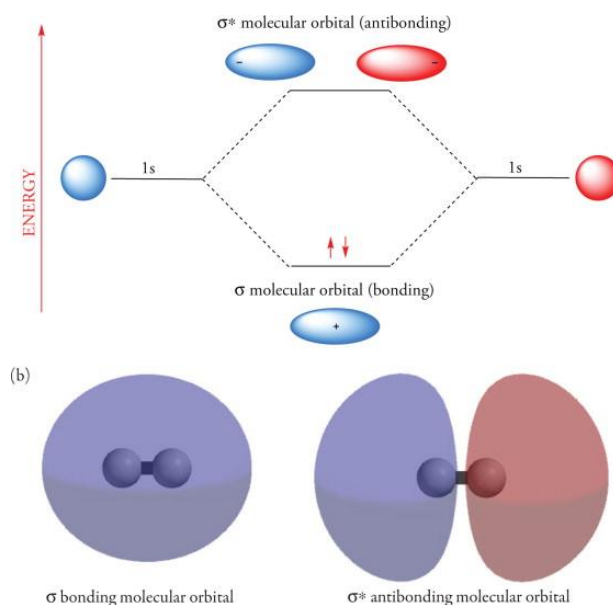


Nas ligações covalentes, é muito comum a **mistura de orbitais s e p**, que ocorre quando um elétron por exemplo de $2s^2$ é excitado ao nível $2p^2$ formando $2s^1 2p^3$ por um curto período de tempo, e logo há uma **mescla dos orbitais** formando quatro orbitais denominados '**hibridizados**' (misturados), de mesma energia (degenerados). Por ser uma mescla de 1 orbital s com 3 orbitais p, denominamos **hibridização sp^3** . Quando ocorre a mistura de 1 orbital s com 2 orbitais p, vemos a formação de três orbitais sp^2 e restará um orbital p não hibridizado. Notem que a forma e a distribuição espacial dos orbitais muda, uma vez que novamente a repulsão eletrônica entra em jogo.

Teoria de Orbitais Moleculares (TOM): Crash-course de 3 minutos

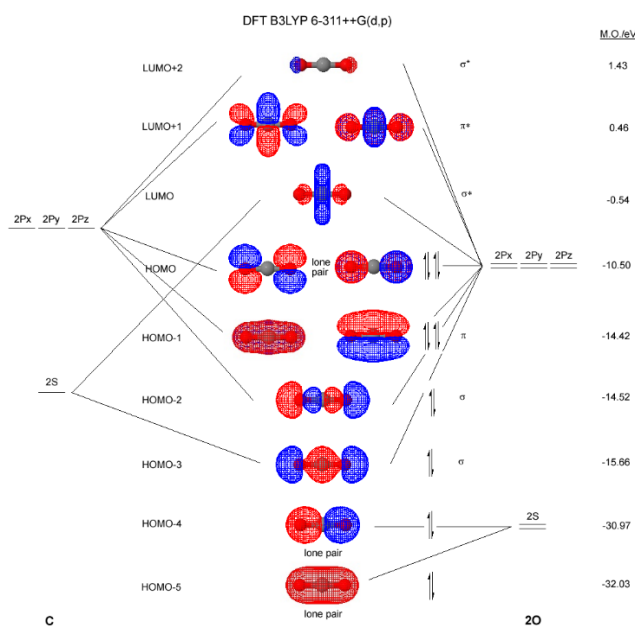
Quando **orbitais atômicos** se combinam, há a formação de ligações e então tratamos de **orbitais moleculares**.

Vamos pensar no caso da formação de H_2 . Cada H possui um elétron em $1s^1$, sabemos que orbitais completos se tornam mais estáveis, portanto a formação de uma ligação estável implica em menor energia. Do ponto de vista da combinação de orbitais temos:



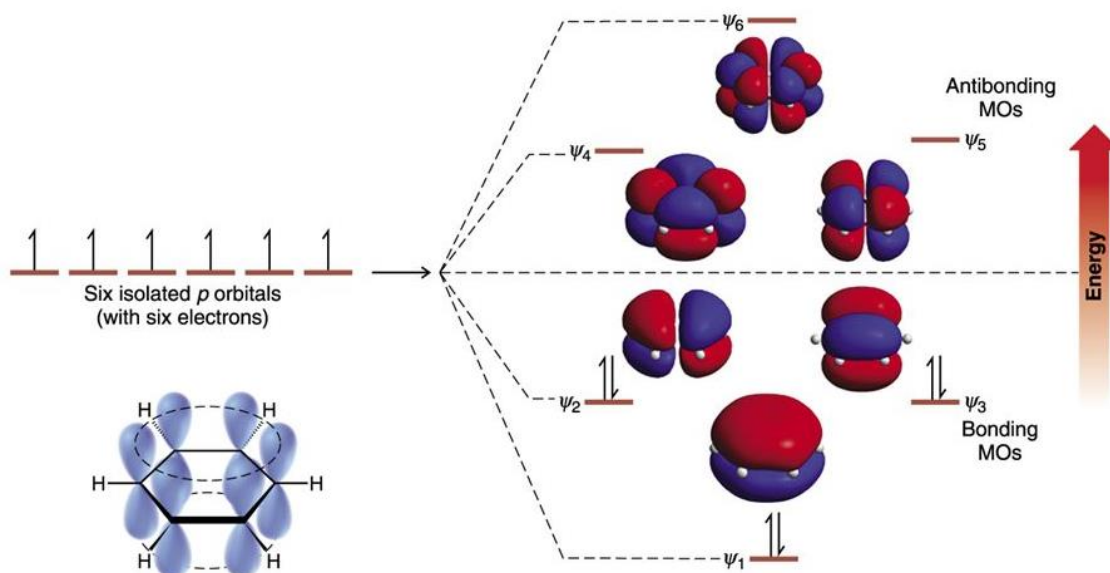
Ou seja, há a mistura de um orbital atômico $1s^1$ de um H com outro $1s^1$ do segundo H formando um orbital molecular **sigma ligante**, com 2 elétrons, orbital completamente ocupado e estável, portanto, com menor energia. O segundo orbital passa a ter energia elevada (anti-ligante), porém não é ocupado por elétrons e não afetará a molécula de H_2 .

E no caso de um CO_2 , em que temos 3 átomos e orbitais s, p em diferentes camadas? É a mesma coisa, porém o diagrama fica um pouco mais complexo. Quanto mais orbitais, mais complexo. Vão precisar desenhar isso neste curso? Por hora, não.



Aromáticos: O que explica a estabilidade?

Aromáticos são especialmente estáveis pelos elétrons em orbitais pi delocalizados ao longo das ligações duplas conjugadas. Notem que a presença de **conjugação é requerida**. Ocorrendo ligações simples apenas (orbitais sp^3), não há aromaticidade. A presença de elétrons desemparelhados também quebra a aromaticidade, pois são menos estáveis. No caso do benzeno:



Partimos de 6 orbitais p, cada um com 1 elétron, portanto temos que distribuir 6 elétrons nos orbitais moleculares resultantes. O que resulta é a formação de três orbitais moleculares totalmente preenchidos e com elétrons distribuídos ao longo da cadeia conjugada. Temos, então, uma molécula aromática.

E no caso do ciclopentadieno? Se há sp^3 , não há conjugação e, portanto, não pode ser aromático. Cátion e ânion ciclopentadienil, entretanto, possuem 5 orbitais p conjugados. Na distribuição eletrônica via TOM, o cátion terá 2 elétrons desemparelhados, com baixa estabilidade e por isso não é aromático. O ânion, com 2 elétrons a mais, terá 3 orbitais moleculares plenamente preenchidos, sendo então aromático. O raciocínio segue para demais espécies cíclicas.