

Resolução da lista de exercícios 2- Ligação química, polaridade, efeitos químicos.

1. Que é orbital? O que são orbitais degenerados? O que é nó ou plano nodal?

Orbital é a região de maior probabilidade de encontrar um elétron.

Orbitais degenerados são orbitais de mesma energia.

Nó ou plano nodal é a região de probabilidade nula de encontrar um elétron.

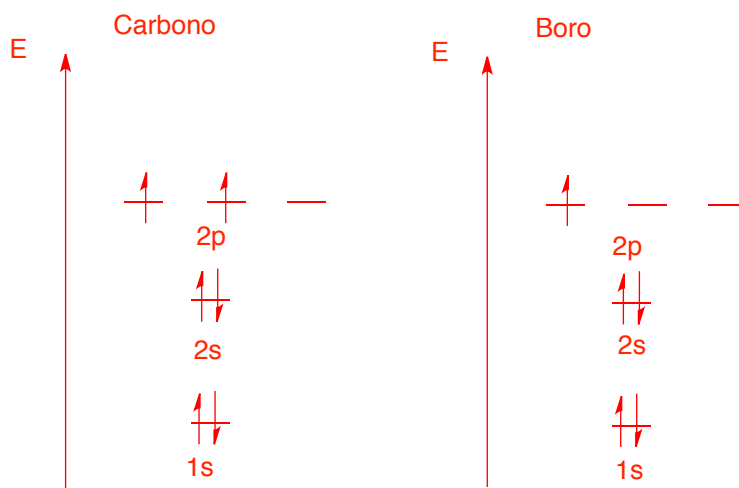
2. Quantos tipos de orbitais **s** existem? E Orbitais **p**? E quanto a diferença de energia entre os orbitais **p** de um mesmo nível eletrônico?

Existe somente um tipo de orbital **s** e 3 tipos de orbitais **p** (p_x , p_y e p_z). Os orbitais **p** de um mesmo nível são degenerados.

3. Desenhe o diagrama de orbitais atômicos para elementos abaixo. Identifique os elétrons de valência em cada caso.

(a) C ($Z = 6$)

(b) B ($Z = 5$)



4. O que ocorre quando dois átomos iguais se combinam? Que tipo de ligação é formada?

Ocorre a interação dos OAs formando novos OMs (ligantes e antiligantes). Como são dois átomos iguais os OAS têm mesma energia e formam uma ligação covalente apolar.

5. Quando a diferença de energia entre os orbitais atômicos é grande, que tipo de ligação é formada?

Neste caso não há a formação de OMs, ocorre a formação de ligação iônica.

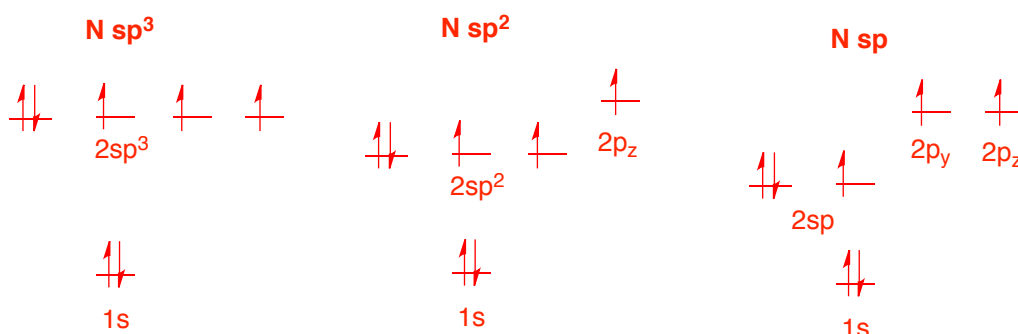
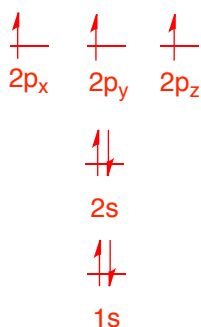
6. Para átomos diferentes, que tem OAs de energia não tão diferentes, quem contribuiu mais para o OM ligante e quem contribuiu mais para o OM antiligante?

O átomo mais eletronegativo (OAs de menor energia) contribuiu mais para o OM ligante. O átomo menos eletronegativo (OAs de maior energia) contribuiu mais com o OM antiligante.

7. Mostre através de diagrama de OAs a distribuição eletrônica para o N:

- (a) No estado fundamental
- (b) sp^3
- (c) sp^2
- (d) sp

**Estado Fundamental
N (Z = 7)**



8. Como ocorre a sobreposição construtiva de OAs formado OMs? E destrutiva? Em cada caso escreva o nome dos OMs formados.

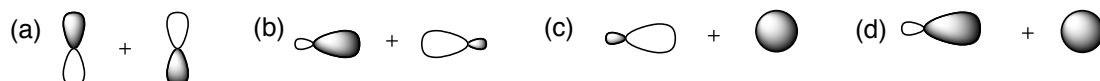
Uma sobreposição construtiva de orbitais ocorre quando os orbitais envolvidos estão na mesma fase. Quando isto ocorre há a formação de

OM ligante. Caso a sobreposição ocorra fora de fase ela é destrutiva e forma OM anti-ligante.

9. Liste os fatores que afetam a interação orbitalar.

Tamanho, energia e orientação dos orbitais (simetria).

10. Indique que tipo de orbitais moleculares são formados quando ocorre as sobreposições conforme a figura:



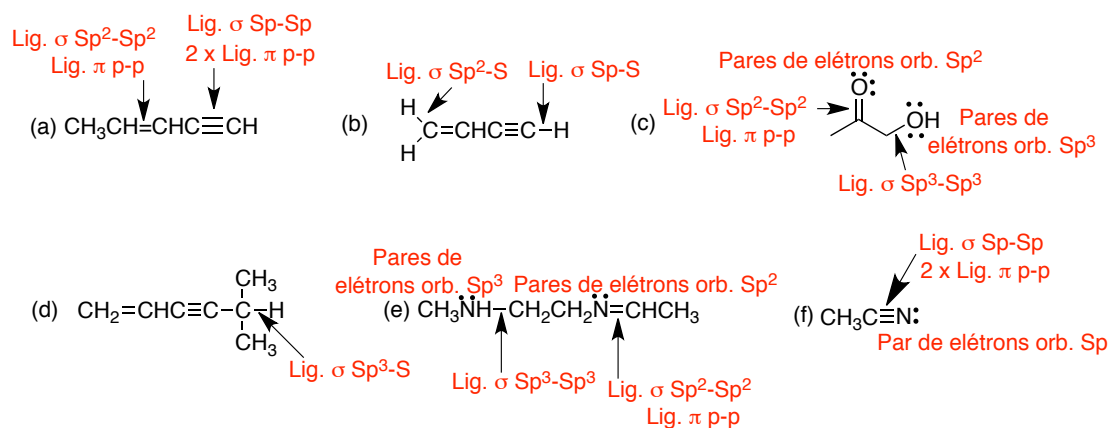
(a) Sobreposição fora de fase e lateral entre orbitais p = OM π^* (antiligante)

(b) Sobreposição fora de fase e frontal entre dois orbitais p = OM σ^* (antiligante)

(c) Sobreposição fora de fase e frontal entre um orbital p e um orbital s = OM σ^* (antiligante)

(d) Sobreposição em de fase e frontal entre um orbital p e um orbital s = OM σ (ligante)

11. Para cada uma das moléculas abaixo indique que orbitais, híbridos ou não, estão envolvidos na formação de cada ligação assinalada. Também indique que tipo de ligação está ocorrendo.

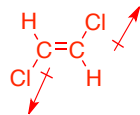
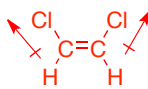


12. Colocar em ordem crescente quanto ao caráter iônico: HCl, NaCl, H-H, H-O-H, Me-O-Me.

H-H, Me-O-Me, H-O-H, HCl e NaCl.

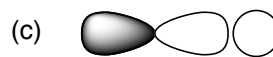
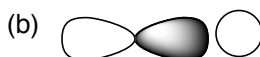
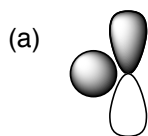
13. O composto $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ possui dois isômeros, um com momento de dipolo 0 D e outro com momento de dipolo 2,95 D. Mostre a fórmula estrutural dos dois compostos e relacione ao momento dipolar.

Composto Cis
Momento dipolar diferente de 0 ($\mu = 2,95$)
Há uma resultante dos dipolos



Composto Trans
Momento dipolar (μ) = 0
Dipolos de mesma intensidade em direções opostas

14. Considerando as sobreposições de orbitais desenhados abaixo: qual delas é antiligante? Qual é ligante? E qual é não ligante? Por que?



(a) Não ligante: Interação entre um orbital s e um orbital p. O orbital p está interagindo com seu nó, região em que não há elétrons.

(b) Antiligante: Sobreposição frontal entre um orbital s e um p. A sobreposição ocorre entre fases diferentes (fora de fase).

(c) Ligante: Sobreposição frontal entre um orbital s e um p. A sobreposição ocorre em fase.

15. O metóxido de sódio, NaOCH_3 , contém ligação(ões) covalente(s) e iônica(s). Identifique os tipos de ligações.

Ligação Na-O: Ligação iônica (grande diferença de eletronegatividade).

Ligação O-C: Ligação covalente polar (diferença de eletronegatividade considerável).

Ligação C-H: Ligação covalente apolar (pouca diferença de eletronegatividade).

16. Que tipos de ligações podem ser formadas entre orbitais s e p? Quais interações levarão a uma sobreposição melhor: $1s + 2p$ ou $1s + 3p$? Que ligações serão mais fortes: entre H e C, N, O e F ou entre H e Si, P, S e Cl?

Orbitais s e p podem combinar-se para formar ligações sigma. Não há problema na sobreposição entre orbital 1s e 2p ou 3p. No entanto, o orbital 2p tem energia mais próxima ao 1s que o orbital 3p, portanto leva a uma sobreposição melhor e uma ligação mais forte.

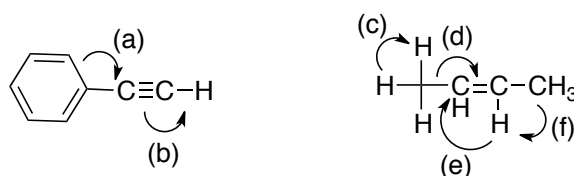
As ligações entre H e C, N, O, F são mais fortes que entre H e Si, P, S, Cl, pois os orbitais (OAs) 2p são utilizados para sobreposição ao orbital 1s

do hidrogênio no primeiro grupo. Enquanto o orbital 3p é utilizado para sobreposição no segundo grupo. Na verdade, em CH₄, NH₃ e H₂O o átomo central está hibridizado com a participação do orbital 2s (o orbital híbrido tem melhor sobreposição que o orbital 2p, pois tem menor energia, a hibridização leva a ganho de energia). As moléculas PH₃ e H₂S, por exemplo, não estão hibridizados. SiH₄ é tetraédrico e é difícil dizer se Flúor e Cloro nas moléculas lineares HF e HCl são hibridizados.

17. Se um átomo **A** utiliza 2 OAs p para formar ligação covalente com 2 átomos de hidrogênio, qual o ângulo entre estas ligações?

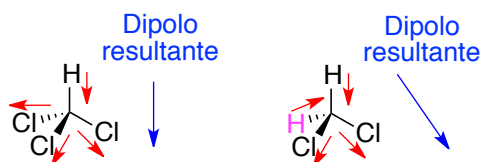
90 graus, pois os orbitais p estão a 90 graus um do outro. Por ser uma sobreposição direta mantém-se o ângulo.

18. Indicar os ângulos representados pelas letras a-f:

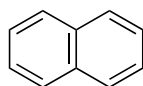


(a) 120, (b) 180, (c) 109, (d) 120, (e) 120, (f) 120

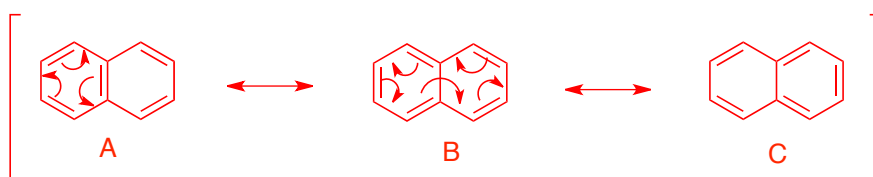
19. Justifique: O momento dipolar do diclorometano (CH₂Cl₂) é maior que o do clorofórmio (CHCl₃).



20. Abaixo está representada uma estrutura de Lewis para a molécula de Naftaleno:

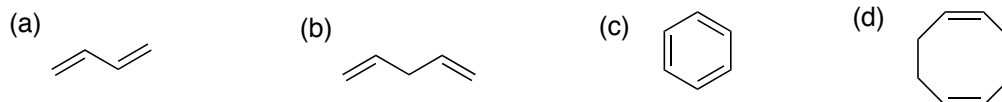


Mostre duas outras estruturas de Lewis, que não apresentam cargas, e que contribuem para o híbrido de ressonância que representa a molécula. Mostre também as setas envolvidas.



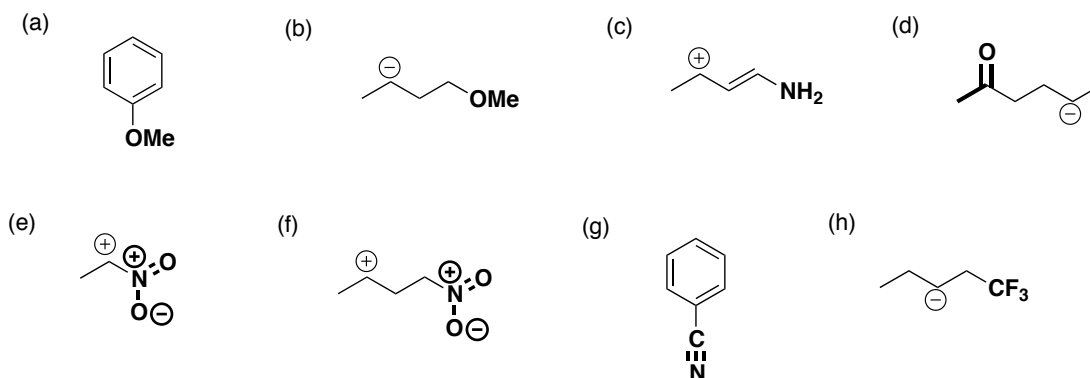
As setas representam movimentação eletrônica. Cada estrutura é uma estrutura canônica de ressonância ou um contribuidor de ressonância. O conjunto leva ao híbrido de ressonância que é a representação mais próxima da molécula do Naftaleno.

21. Qual destes compostos tem elétrons deslocalizados:

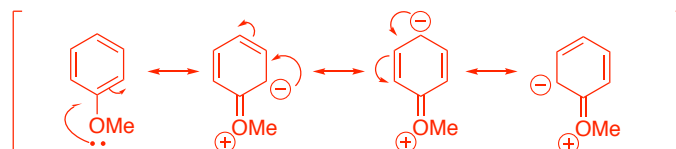


(a) e (c) Sistemas conjugados com todos os átomos sp^2 e orbitais p interagindo.

22. Identifique, em cada caso, o tipo de efeito eletrônico predominante (indutivo ou mesomérico, retirador ou doador) dos grupos em **negrito**. Em caso de efeito mesomérico, desenhe as estruturas de ressonância. Em caso de espécies carregadas, indique se o efeito estabiliza ou desestabiliza a carga.



(a) Doador por efeito mesomérico (pares de elétrons do oxigênio podem ser deslocalizados para dentro do anel aromático).



Carga negativa (densidade eletrônica) jogada para o anel aromático pelo grupo doador de elétrons. A carga negativa atinge as posições orto e para ao grupo OMe.

OBS: Existe um efeito retirador indutivo que é menor para esse exemplo, pois existe conjugação e possibilidade de efeito mesomérico.

(b) Como o sistema não é conjugado (há carbonos sp^3 entre o grupo OMe e a carga), o único efeito possível é retirador por efeito indutivo (devido a eletronegatividade do oxigênio). Como temos uma carga negativa, o

efeito indutivo retirador ajuda, um pouco, na estabilização da mesma (o efeito indutivo diminui com a distância). Neste caso, o carbânion permanece sp^3 que é mais vantajoso (carga em orbital de menor energia).

(c) Efeito doador mesomérico. Tem-se um sistema conjugado (orbitais p na sequência) e os pares de elétrons do Nitrogênio podem ser deslocalizados. Este efeito ajuda a estabilizar a carga positiva (carbocátion hibridizado sp^2 com carga positiva no orbital p).



Grupo amino deslocaliza seus pares de elétrons para ajudar na estabilização do carbocátion.

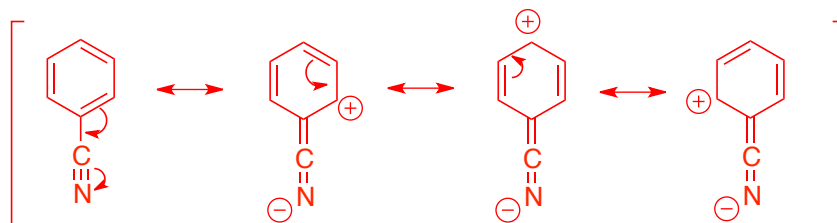
OBS: Existe um efeito retirador indutivo que é menor para esse exemplo, pois existe conjugação e possibilidade de efeito mesomérico.

(d) Efeito retirador por efeito Indutivo. Não se observa um sistema conjugado (há carbonos sp^3 entre a carga e o grupo carbonila, impedindo o efeito mesomérico). O único efeito possível é o indutivo devido a maior eletronegatividade do oxigênio. O efeito retirador indutivo ajuda, um pouco, a estabilizar a carga negativa.

(e) Retirador por efeito mesomérico. Desestabiliza o carbocátion, que já é deficiente em elétrons. Desenhar as estruturas de ressonância seria irreal, já que não há elétrons para serem atraídos.

(f) Retirador por efeito indutivo. Como não se observa um sistema conjugado, o único efeito possível é o indutivo. Como o Nitrogênio tem carga positiva, ele atrai elétrons através da polarização da ligação. Este efeito desestabiliza o carbocátion.

(g) Retirador por efeito mesomérico. Há um sistema conjugado ligado diretamente ao grupo ciano. Esse grupo diminui a densidade eletrônica do anel aromático.



Grupo CN diminui a densidade eletrônica do anel aromático (atrai elétrons), isto pode ser observado através das estruturas de ressonância.

(h) Retirador por efeito indutivo, devido a maior eletronegatividade dos átomos de flúor. Ajuda a estabilizar a carga negativa.

23. Que tipo de ligações podem ser formadas entre um orbital s e um p?

Somente ligações sigma.

24. Qual combinação tem melhor sobreposição: $1s + 2p$ ou $1s + 3p$?

A primeira pois os tamanhos dos orbitais são mais parecidos.

A energia também pode ser considerada: orbital $3s$ tem maior diferença de energia quando comparado ao $1s$.

25. Coloque os orbitais em ordem de energia:

(a) sp , sp^2 , sp^3

(b) $2sp^2$, $2p$

(c) $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

(a) $sp < sp^2 < sp^3$

(b) $2sp^2 < 2p$

(c) $1s < 2s < 2p_x \sim 2p_y \sim 2p_z$

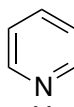
26. Qual dos compostos abaixo é aromático? Justifique usando a regra de Huckel.



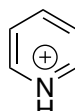
(a)



(b)



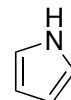
(c)



(d)



(e)



(f)



(a)

É cíclico, porém não tem todos os átomos hibridizados sp^2 .
Portanto, não é aromático.
Além disto: $4n + 2 = 4$
 $n = 0,5$



(b)

O ânion prefere se hibridizar sp^2 e colocar os elétrons em orbital p.
Assim é cíclico, tem todos os átomos sp^2 e tem 6 elétrons π .
 $4n + 2 = 6$
 $n = 1$

É aromático



(c)

É cíclico, planar e tem todos os átomos hibridizados sp^2 .
Os pares de elétrons do nitrogênio preferem ficar em orbital sp^2 , assim tem-se somente 6 elétrons π .
 $4n + 2 = 6$
 $n = 1$

É aromático



(d)

Como os pares de elétrons não ligantes do nitrogênio não estão envolvidos com a aromaticidade, a protonação não interrompe a aromaticidade.
Ainda é aromático.



(e)

É cíclico, planar e com todos os átomos sp^2 . Como o oxigênio tem dois pares não compartilhados, um fica no orbital sp^2 e o outro em no orbital p.
Assim: $4n + 2 = 6$
 $n = 1$

É aromático.



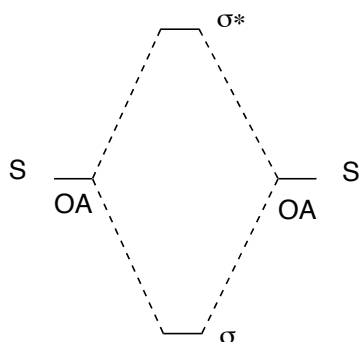
(f)

É cíclico, planar e todos os átomos são sp^2 .
Os pares não compartilhados ficam em orbital p.
Assim: $4n + 2 = 6$
 $n = 1$

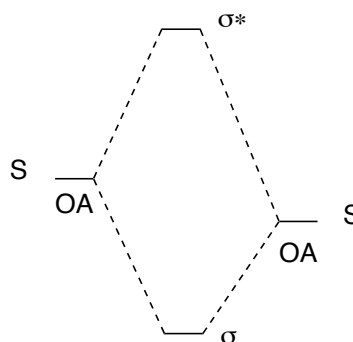
É aromático

Como o par de elétrons não ligante está envolvido na aromaticidade, se protonado não é mais aromático.

27. Em qual composto, molécula A ou B, há maior sobreposição entre os orbitais atômicos? Explique.



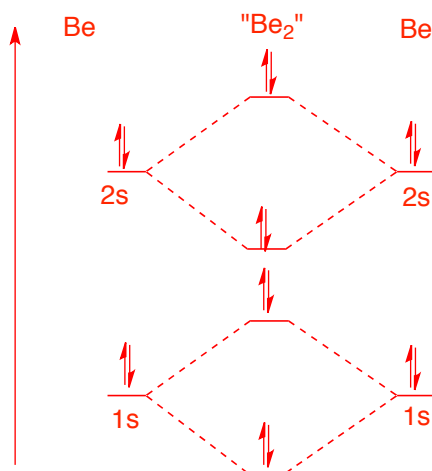
Molécula A



Molécula B

Para saber sobre a condição de sobreposição dos orbitais atômicos (OAs) devemos comparar a energia destes orbitais (esta é a única informação oferecida). Temos que na molécula A, a sobreposição é mais efetiva, pois os OAs têm energia similar. Enquanto na Molécula B, há uma diferença de energia entre os OAs.

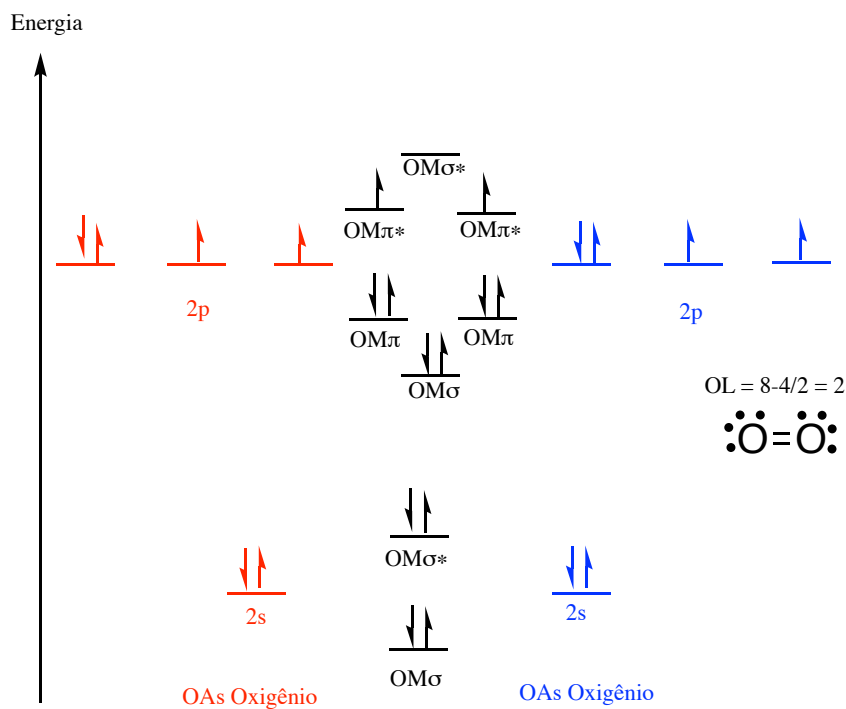
28. A molécula de Be₂ existe? Explique utilizando diagrama de orbitais moleculares (OMs) e ordem de ligação.



$$OL = \frac{n. \text{elétrons ligantes} - n. \text{elétrons antiligantes}}{2} = \frac{4-4}{2} = 0$$

Não há ligação efetiva unindo os átomos de Be, portanto a molécula Be₂ não existe.

29. Desenhe o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de O₂.



30. Desenhe as estruturas de ressonância para os compostos abaixo. Indique qual das estruturas contribui mais.

