

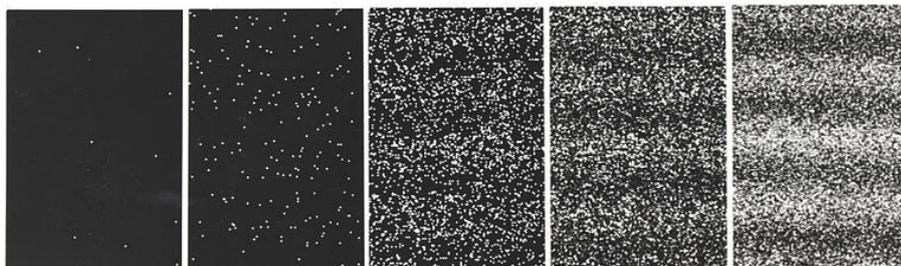
## QG100 - Química Geral - Teoria

Leandro Martínez

leandro@iqm.unicamp.br

### Lista de Exercícios I

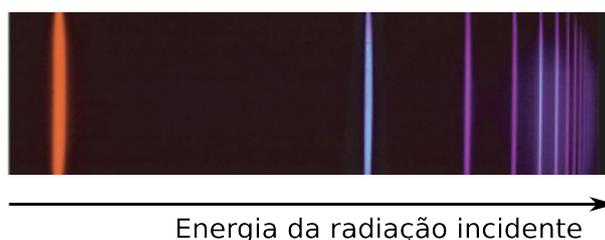
1. A figura abaixo mostra o famoso experimento de interferência de elétrons através de uma fenda dupla, realizado pelo Dr. Akira Tonomura, um dos grandes pesquisadores na área de microscopia eletrônica. Este experimento, compreendido detalhadamente, demonstra vários princípios do funcionamento do mundo microscópico, deixando pouca margem para a sugestão de interpretações clássicas.



Discuta os seguintes aspectos do experimento, procurando sempre encontrar explicações alternativas e, verificando qual seriam as implicações dessas explicações no resultado experimental. O mais importante é que você pense exaustivamente sobre estes comportamentos.

- (a) Apesar de que os elétrons são atirados individualmente através da fenda dupla, ao final do experimento o que se observa é uma série de franjas. A densidade de pontos em cada franja indica com que probabilidade cada elétron atinge o detector em cada posição. Pode-se fazer uma analogia entre essas franjas e um padrão de interferência gerado por uma onda atravessando a fenda dupla. Quem está interferindo com quem no experimento com elétrons? Se a interferência fosse entre elétrons, o que deveria acontecer no caso em que os elétrons são atirados um a um?
- (b) Se os elétrons fossem partículas macroscópicas como as que estamos habituados (bolas, balas, etc.), sua passagem por uma fenda dupla geraria um padrão diferente do observado. Do que depende a trajetória de cada partícula? É possível controlar, no experimento com partículas macroscópicas, onde cada partícula vai atingir o detector?
- (c) Se é possível controlar onde cada partícula atinge o detector, do que depende a aleatoriedade do resultado final em um experimento macroscópico? O que acontece no experimento macroscópico se antes da fenda dupla for colocada uma fenda simples que colime o feixe de partículas na direção de uma das fendas? O que acontece se os dois obstáculos são aproximados ou afastados?
- (d) Como ficaria o padrão de interferência de uma onda se propagando na água se for colocada uma fenda simples antes da fenda dupla (pense o que acontece variando a distância entre a fenda dupla e a fenda simples)? O resultado com elétrons será análogo a este experimento, considerando que a probabilidade do elétron atingir cada região do detector será proporcional ao quadrado da amplitude da onda. O que isto diz sobre a aleatoriedade do processo de geração de elétrons em relação à aleatoriedade do processo de geração de partículas, do item 1c?
- (e) Em vista do experimento acima, o que significa a "posição" de um elétron? O que de fato podemos dizer sobre essa posição antes, e depois de fazer uma medida? O que significa que o elétron tem um comportamento ondulatório, ou seja, em que isso de fato se manifesta?

2. Usando a equação de de Broglie ( $\lambda = h/mv$ ):
- Qual o comprimento de onda de um próton que se desloca no espaço a 10 m/s? Desenhe uma função senoidal no papel com esse comprimento de onda, em uma escala em que a oscilação completa ocupe 10 cm.
  - Qual o comprimento de onda de um próton que se desloca a 5 m/s? Desenhe uma função senoidal no mesmo gráfico acima que corresponda a este novo comprimento de onda.
  - Repita o procedimento para um próton que se desloca a 1 m/s.
  - Repita o procedimento para um próton que está parado no espaço.
  - Considerando que a probabilidade de encontrar o próton em cada região do espaço é proporcional ao quadrado da amplitude da onda que o descreve e olhando para suas funções senoidais, note que a velocidade do próton tem relação com sua posição no espaço (ou sua distribuição de probabilidade). Com partículas macroscópicas isso é assim? (Isto é, a velocidade de uma partícula implica alguma coisa sobre sua posição?)
  - Se, de fato, uma partícula fosse descrita por essas funções senoidais que você desenhou (mas que não se limitam ao intervalo de 10 cm), o que você saberia de fato sobre *onde* a partícula se encontra? Lembre-se que a probabilidade de encontrar a partícula em cada posição de *todo* o espaço é proporcional ao quadrado da amplitude da onda.
  - A especificação de uma velocidade determina de forma precisa o comprimento de onda associado. Uma função com comprimento de onda bem definido se repete, oscilando, em todo o espaço. Assim, ao dizer que uma partícula tem uma determinada velocidade, você obriga essa partícula a ser encontrada com probabilidades não-nulas em qualquer lugar do espaço. Pense no que isso quer dizer em relação ao conhecimento possível sobre a posição de uma partícula da qual se conhece a sua velocidade.
3. Desenhe qualitativamente algumas das funções senoidais de uma variável que estão confinadas em um intervalo de 5 nm e que são nulas nas extremidades desse intervalo.
- Qual o comprimento de onda de cada função que você desenhou?
  - Qual a velocidade de um elétron que tem cada um desses comprimentos de onda, de acordo com a relação de de Broglie?
  - Qual a energia cinética de cada um desses elétrons?
  - Desenhe um diagrama de níveis de energia que contenha as 4 menores energias possíveis.
  - Indique no diagrama as possíveis transições entre as diferentes energias, e desenhe como deve ser o espectro de absorção de luz desse sistema, considerando que qualquer transição entre as quatro energias mais baixas pode acontecer.
4. A figura abaixo mostra o espectro de emissão do átomo de Hidrogênio, para comprimentos de onda na região da luz visível (as cores são reais).



Usando um raciocínio inverso ao da questão anterior, responda:

- (a) Desenhe um diagrama de níveis de energia que possa qualitativamente explicar o espectro.
  - (b) Se o elétron tivesse apenas energia cinética no átomo (o que não é verdade), como deveria variar seu comprimento de onda, de acordo com essas energias?
  - (c) A partir do espectro você pode afirmar que um elétron não pode *ter* no átomo de Hidrogênio uma energia que corresponde à luz verde (entre o vermelho e o azul)?
  - (d) A partir do espectro você pode afirmar que não há dois níveis de energia permitidos para o elétron que tenham uma diferença de energia que corresponde à luz verde?
  - (e) Qual a energia necessária para ejetar um elétron de um átomo de Hidrogênio, partindo do nível de energia de menor energia da série de transições deste espectro? (Procure na literatura a relação entre a cor e a energia da luz).
5. Quantitativamente, as energias das linhas observadas nos espectros de absorção e emissão do átomo de Hidrogênio podem ser descritas pela fórmula

$$E = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

onde  $R = 3,29 \times 10^{15}$  Hz é uma constante conhecida como constante de Rydberg, e  $n_1$  e  $n_2$  variam segundo  $n_1 = 1, 2, 3, \dots$  e  $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$

- (a) Qual a transição de maior energia possível? Qual a energia do nível de energia de menor energia, considerando que o elétron dissociado do átomo tem energia nula?
  - (b) Desenhe o aspecto qualitativo do espectro de absorção do átomo de Hidrogênio nas regiões do Infravermelho, Visível e Ultravioleta. Calcule as energias das transições de menor energia de cada série de linhas, e correlacione com a cor da linha observada na questão anterior no caso do espectro visível.
  - (c) Mostre em um diagrama de níveis de energia a que transições correspondem cada uma das séries de linhas que você desenhou, e indique o significado dos contadores  $n_1$  e  $n_2$ .
6. A solução da equação de Schroedinger para o átomo de Hidrogênio tem uma solução de menor energia que tem a forma

$$\Psi(r) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

onde  $a_0$  é o Raio de Bohr, e  $r$  é a distância entre o elétron e o núcleo.

- (a) Desenhe um gráfico de  $\Psi(r)$  em função de  $r$ .
- (b) Calcule os valores de  $|\Psi(r)|^2$  para  $r = 0$  e para  $r = a_0$ .
- (c) Faça um gráfico qualitativo mostrando qual o volume de um casca esférica de raio  $\Delta r$  a uma distância  $r$  do núcleo do átomo, em função de  $r$ .
- (d) Sabendo que  $|\Psi(r)|^2$  é a densidade de probabilidade (probabilidade por unidade de volume), mostre o perfil da probabilidade de encontrar o elétron em cada casca esférica do item anterior.
- (e) Desenhe, o melhor que puder, uma “nuvem” de probabilidade em um sistema de eixos de três dimensões, que represente da melhor forma possível a probabilidade que você representou no item anterior.

(f) Faça uma curva simples que, de forma aproximada porém simples, represente a nuvem desenhada no item anterior.

7. A solução de menor energia da equação de Schrodinger para o átomo de Hidrogênio, acima, pode ser comparada com uma das soluções que tem energia superior e corresponde aos números quânticos  $n = 2, l = 0, m_l = 0$ . Esta solução é:

$$\Psi(r) = -\frac{1}{4} \left( \frac{1}{2\pi a_0^5} \right)^{1/2} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/(2a_0)}$$

Vimos que ambas estas soluções, que tem o mesmo número quântico  $l = 0$ , são conhecidas como orbitais do tipo  $s$ . O que elas tem em comum? No que elas diferem? Desenhe, no mesmo gráfico a dependência com o raio da função  $\Psi(r)$  em cada caso, e esboce uma figura que represente a densidade eletrônica tridimensional correspondente.

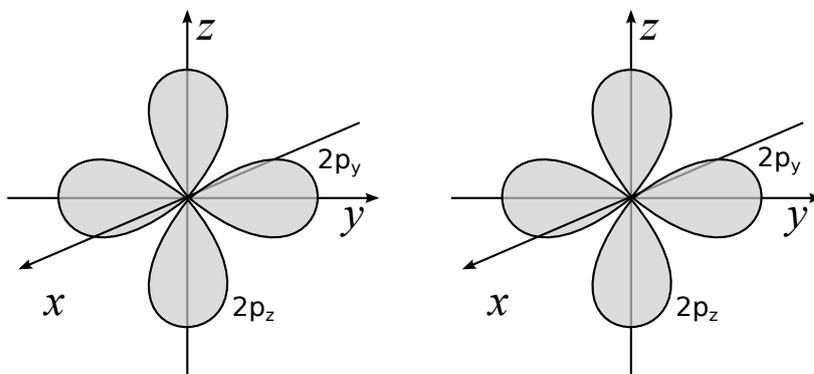
8. As funções de onda que chamamos do tipo  $p$  tem simetrias diferentes das funções do tipo  $s$  acima. Uma delas, para o átomo de Hidrogênio e correspondente aos números quânticos  $n = 2, l = 1, m_l = -1$ , tem a forma

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2\pi a_0^2} \right)^{1/2} r e^{-r/a_0} \cos(\theta)$$

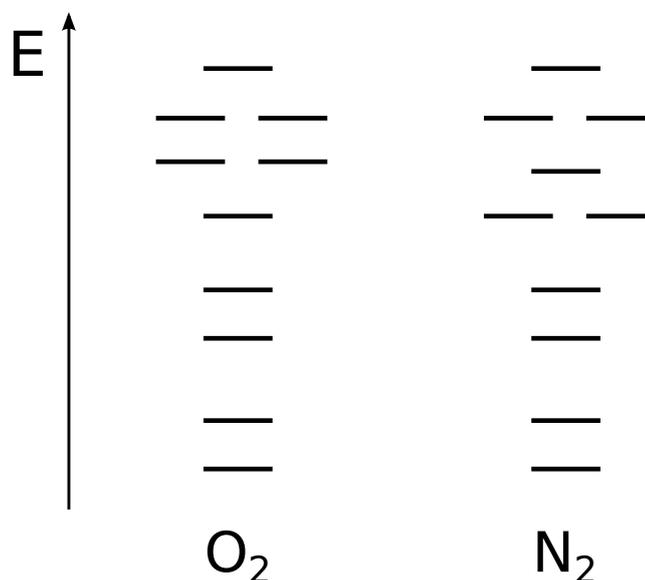
Porque dizemos que esta função não tem a mesma simetria que as funções do tipo  $s$  discutidas nas perguntas anteriores? Como você representa a densidade de probabilidade associada a esta função? Desenhe.

9. Descreva o experimento em que foi descoberto o *spin* do elétron.
10. Desenhe diagramas de níveis de energia para todos os elementos da tabela periódica, usando a informação do preenchimento dos orbitais que a tabela fornece. Preencha cada um dos diagramas com os elétrons correspondentes, respeitando o princípio de exclusão de Pauli, a minimização da repulsão eletrônica, e a orientação preferencial dos *spins* desemparelhados. Indique os elementos entre os quais há inversões nos níveis de energia, e aqueles em que o preenchimento não satisfaz a regra de que os orbitais de menor energia são preenchidos primeiro. Explique estas exceções com argumentos qualitativos, se possível.
11. Desenhe os diagramas de níveis de energia de dois átomos de elementos que estão *na mesma coluna* da tabela periódica, mas em linhas sucessivas. Faça as figuras levando em consideração o efeito da carga nuclear para indicar as energias relativas dos orbitais equivalentes nos dois átomos. Lembre-se que a energia de um orbital está relacionada com a distância média dos elétrons que o ocupam ao núcleo.
- (a) Para orbitais equivalentes (por exemplo, os orbitais  $2p$  de cada átomo), em que átomo os elétrons estão mais próximos do núcleo?
  - (b) Para o orbital mais externo, que elétrons estão em média mais próximos do núcleo?
  - (c) Verifique em uma tabela de Raios Atômicos se suas observações são consistentes com sua discussão acima. Ou seja, você acertou as energias relativas dos orbitais, pelo menos enquanto seu efeito sobre raios atômicos?
  - (d) Repita o mesmo procedimento para dois elementos da segunda coluna da tabela periódica (Grupo II), para dois elementos do Grupo 10 e sexto e sétimo períodos, e para dois halogênios (Grupo VII).
12. Repita a questão acima mas discuta a energia de ionização dos dois átomos em cada caso.

13. Desenhe ilustrativamente a formação dos orbitais moleculares da molécula de Hidrogênio ( $H_2$ ). Discuta qual o orbital de menor energia e o de maior energia formados. Preencha os orbitais, e indique a nomenclatura ( $\sigma$  ou  $\pi$ , ligante ou anti-ligante) correspondente.
14. A figura abaixo mostra a aproximação de dois orbitais  $2p_y$  e de dois orbitais  $2p_z$ . Mostre como a soma e a subtração de cada par destes orbitais gera orbitais com simetria  $\sigma$  ou  $\pi$ , e quais são as formas aproximadas dos orbitais ligantes e anti-ligantes formados. Faça um diagrama de níveis de energia.



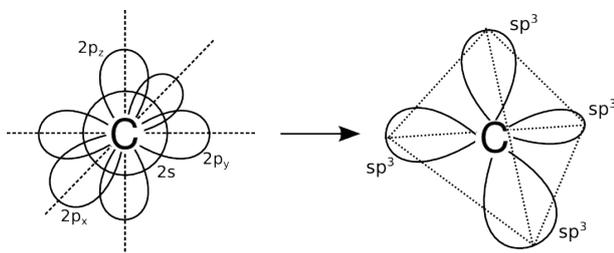
15. A figura abaixo mostra os diagramas de níveis de energia das moléculas de Oxigênio ( $O_2$ ) e Nitrogênio ( $N_2$ ). Preencha os diagramas com os elétrons correspondentes às moléculas neutras. Qual molécula tem elétrons desemparelhados, e qual não tem? Desenhe, em cada caso, o modelo de formação dos orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos, e com isso defina a nomenclatura ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ) de cada orbital. Explique qualitativamente a ordem de energias encontradas, e em que casos ela não corresponde à ordem esperada.



16. Desenhe as estruturas de Lewis de:  $CH_4$ ;  $NH_3$ ;  $H_2C_2$ ;  $H_2CO$ ;  $BH_3$ ;  $N_2$ ;  $O_2$ ;  $F_2$ ;  $Cl_2$ ;  $CO_2$ ;  $NO_2$ ;  $HBr$ ;  $SF_6$ ;  $CO_3^{2-}$ ;  $C_2H_4$ ;  $SO_3^{2-}$ ;  $NO_3^-$ ;  $NF_3$ ;  $O_3$ ;  $SF_4$ ;  $H_2O$ . Lembre-se de representar todos os elétrons das camadas de valência, incluindo os que não formam ligações químicas. Indique as cargas formais de todos os átomos, quando forem diferentes de zero.
17. Desenhe todas as moléculas acima, agora com a preocupação de representar de forma correta a geometria de cada molécula. Observe o princípio da repulsão eletrônica dos elétrons de valência. Indique os ângulos aproximados entre as ligações químicas.

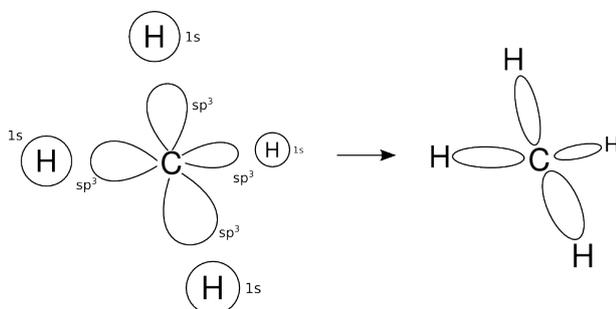
18. Para entender a formação de ligações com a geometria e simetria corretas, usamos o conceito de hibridização dos orbitais atômicos. Por exemplo, a formação (conceitual) do Metano ( $\text{CH}_4$ ) pode ser representada pelas seguintes etapas:

- Hibridização dos orbitais 2s e 2p do Carbono, formando 4 orbitais híbridos  $sp^3$ :



Note que os orbitais  $sp^3$  são simétricos e distribuídos de forma tetraédrica em torno do átomo.

- Aproximação dos átomos de hidrogênio com seus orbitais 1s ao longo das direções dos orbitais  $sp^3$ , e formação das ligações  $\sigma$  Carbono-Hidrogênio.



Represente o mesmo processo, para entender a relação entre geometria e hibridização, para as seguintes moléculas:

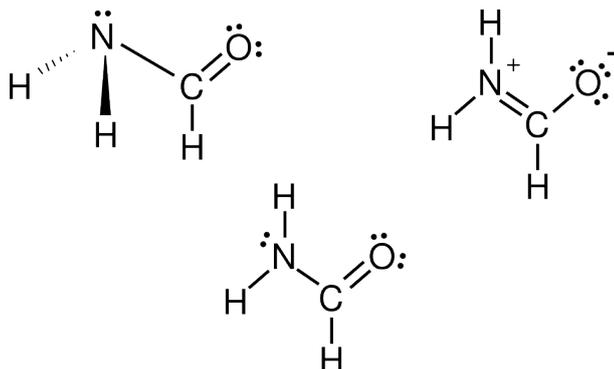
- $\text{H}_2\text{CCH}_2$
- $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HCCH}$
- $\text{CN}^-$
- $\text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{CO}_2$
- $\text{NH}_4^+$
- $\text{C}_6\text{H}_6$
- $\text{HCl}$
- $\text{Cl}_2$
- $\text{BH}_3$
- $\text{BH}_4^-$
- $\text{H}_2\text{CCCH}_2$

19. Escreva a estrutura de Lewis das moléculas abaixo e indique a hibridização de cada átomo (exceto hidrogênios). Lembre-se de colocar corretamente as cargas formais.

- $\text{CH}_4$
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_2$

- (c) HCCH
- (d)  $\text{HC}_2\text{NH}_3^+$
- (e)  $\text{CO}_2$
- (f)  $\text{CO}_3^{2-}$
- (g)  $\text{H}_2\text{N}_2\text{H}_2$

20. Observe as três estrutura abaixo, da mesma molécula ( $\text{H}_2\text{NCHO}$ ). Todas estão desenhadas procurando representar a geometria molecular de maneira adequada.



- (a) Mostre que estruturas são geometricamente equivalentes, e qual não é.
  - (b) Indique a hibridização de cada elemento (exceto hidrogênios).
  - (c) Quais estruturas são apenas representações parciais da distribuição eletrônica da mesma estrutura? Represente o movimento dos elétrons que leva de uma representação à outra.
  - (d) Indique, entre as estruturas geometricamente equivalentes, qual deve ser a mais importante.
  - (e) Se um íon  $\text{H}^+$  estiver disponível na mesma solução em que essa molécula se encontra, ele vai se ligar preferencialmente ao Oxigênio ou ao Nitrogênio?
21. Escreva as estruturas de Lewis, representando as estruturas de ressonância mais importantes, das moléculas abaixo. Indique a hibridização de cada átomo (exceto hidrogênios). Procure representar a geometria molecular de forma adequada em torno de cada átomo.

- (a)  $\text{C}_6\text{H}_6$
- (b)  $\text{CO}_3^{2-}$
- (c)  $\text{NO}_3^-$
- (d)  $\text{O}_3$
- (e)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^-$
- (f)  $\text{NCO}^-$
- (g)  $\text{H}_2\text{CN}_2$