

Lista de Exercícios: Cinética, Termodinâmica e Intermediários Reativos (Unidade 2)

Bloco 1: Termodinâmica e Cinética das Reações

1. Qual a diferença conceitual fundamental entre a Termodinâmica e a Cinética no estudo das reações químicas orgânicas? Relacione cada área com o “caminho” e o “destino” da reação.
2. Em uma determinada reação de substituição, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) é um valor negativo. O que isso indica sobre o equilíbrio da reação e a proporção entre reagentes e produtos no estado final?
3. Defina o conceito de “Energia de Ativação” (E_a) e explique detalhadamente por que algumas reações altamente exotérmicas podem demorar anos para ocorrer na ausência de um catalisador.
4. Qual é a diferença estrutural e termodinâmica entre um “Estado de Transição” e um “Intermediário Reativo” em um perfil de energia? Qual deles poderia, teoricamente, ser isolado ou detectado?
5. Esboce ou descreva os componentes de um diagrama de coordenada de reação para uma reação química que ocorre em duas etapas, sendo a primeira etapa altamente endotérmica e a segunda etapa fortemente exotérmica, onde o produto final tem energia menor que o reagente inicial. Indique qual das duas é a etapa determinante da velocidade.
6. Em um gráfico de energia com múltiplas etapas, como identificamos a “etapa determinante da velocidade” da reação global?
7. O que afirma o Postulado de Hammond? Se uma reação é fortemente exotérmica, a estrutura do estado de transição se assemelhará mais à dos reagentes ou à dos produtos?

Bloco 2: Estrutura e Estabilidade de Carbocátions (Capítulo 6)

8. Descreva a estrutura de um carbocátion típico em termos de hibridização do átomo de carbono central, geometria molecular e a presença ou ausência de orbitais vazios.

9. Classifique os seguintes carbocátions em ordem crescente de estabilidade: cátion metila, cátion isopropila (secundário), cátion terc-butila (terciário) e cátion etila (primário).
10. O conceito de “Efeito Indutivo Doador” é frequentemente utilizado para explicar a estabilidade de carbocátions. Explique como os grupos alquila atuam estabilizando um centro positivo através desse efeito.
11. Explique o fenômeno da “Hiperconjugação” em um carbocátion. Como a sobreposição de orbitais explica a maior estabilidade de um carbocátion terciário em relação a um carbocátion primário?
12. O cátion alila ($CH_2 = CH - CH_2^+$) é um cátion primário, mas possui uma estabilidade comparável à de um carbocátion secundário comum. Explique essa estabilidade excepcional com base na teoria da ressonância, desenhando ou descrevendo as estruturas contribuintes.

Bloco 3: Radicais Livres (Capítulo 10)

13. O que é um radical livre de carbono e qual é a principal diferença no seu processo de formação em comparação com a formação de carbocátions (quebra homolítica versus heterolítica)?
14. Qual é a hibridização e a geometria mais aceitas para o átomo de carbono que carrega o elétron desemparelhado em um radical alquila simples? Onde esse elétron se localiza?
15. A ordem de estabilidade dos radicais alquila segue a mesma tendência da dos carbocátions ou da dos carbânions? Liste a ordem correta para os radicais metila, primário, secundário e terciário.
16. A cloração do metano via radicais livres exige luz ultravioleta (ou altas temperaturas) para iniciar. Por que essa energia inicial é necessária se o processo global é exotérmico?
17. O radical benzila ($C_6H_5 - CH_2^\bullet$) e o radical alila são muito estáveis. Usando o conceito de deslocalização de elétrons, justifique essa estabilidade.

Bloco 4: Carbânions e Fatores Comparativos

18. Descreva a estrutura eletrônica e a geometria de um carbânion alquila comum (como o ânion metila, CH_3^-). Qual é a hibridização do átomo de carbono?

19. A estabilidade dos carbânions em relação aos grupos alquila substituintes (primário, secundário, terciário) é diametralmente oposta à dos carbocátions. Justifique essa inversão utilizando novamente o conceito do efeito indutivo.

20. Um carbânion posicionado de forma vizinha a uma ligação dupla (um carbânion alílico) tem sua estabilidade aumentada ou diminuída? Justifique sua resposta com base no formalismo da deslocalização.