

PQI-2110 – QUÍMICA TECNOLÓGICA GERAL

LISTA DE EXERCÍCIOS: LIGAÇÕES QUÍMICAS

AULA 4 - GABARITO

4.1. Explique o tipo de hibridização apresentado 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, o tipo de cada orbital molecular e os orbitais de origem de cada orbital molecular.

R:

Etano		$C \xrightarrow{\sigma_{s-sp^3}} H$ $C \xrightarrow{\sigma_{sp^3}} C$
Eteno		$C \xrightarrow{\sigma_{s-sp^2}} H$ $C \xrightarrow{\sigma_{sp^2}} C$ π
Etino		$C \xrightarrow{\sigma_{s-sp}} H$ $C \xrightarrow{\sigma_{sp}} C$ π
Propadieno		$C \xrightarrow{\sigma_{s-sp^2}} H$ $C \xrightarrow{\sigma_{sp-sp^2}} C$ π

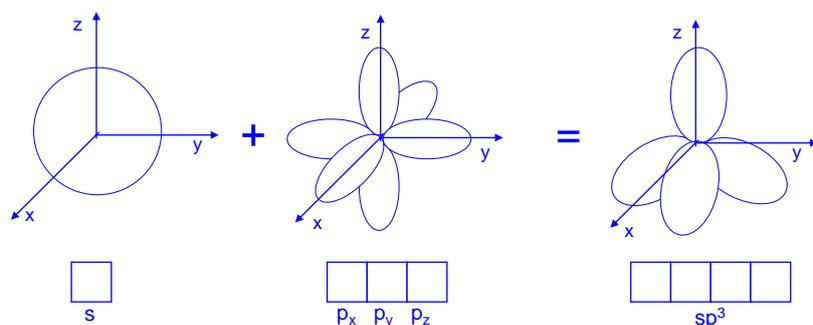
Para o átomo de carbono estar ligado a quatro outros átomos, ele deve ter uma hibridização sp^3 , ou seja, o orbital 2s se combinou com os três orbitais do subnível 2p para formar quatro orbitais híbridos sp^3 . Estes orbitais estão distribuídos simetricamente em arranjo tetraédrico com ângulos de $109,5^\circ$ entre eles. Portanto, os ângulos de ligação para os dois carbonos da molécula do etano são de $109,5^\circ$. É possível ter rotação no eixo da ligação C–C na molécula do etano.

Para o carbono estar ligado a três outros átomos, ele deve ter uma hibridização sp^2 que se originou da sobreposição dos orbitais 2s, $2p_x$ e $2p_y$. Esta sobreposição dá origem a três orbitais híbridos em arranjo trigonal planar com ângulos de 120° . O carbono sp^2 pode fazer três ligações sigma e ainda uma ligação pi usando o orbital $2p_z$. Na molécula do eteno, os ângulos de ligação são todos de 120° . Graças à ligação pi, não é possível ter rotação no eixo da ligação C–C, de forma que a molécula do eteno é planar.

Para o carbono estar ligado linearmente a dois outros átomos, ele deve ter uma hibridização sp que se originou da sobreposição dos orbitais 2s e $2p_x$. Esta sobreposição dá origem a dois orbitais híbridos em arranjo linear e ângulo de 180° . O carbono sp pode fazer duas ligações sigma usando os orbitais híbridos e duas ligação pi usando os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, como ocorre nos átomos de carbono do etino e no átomo central do propadieno.

4.2. Considere quatro orbitais atômicos, sendo um do tipo s e três do tipo p, e quatro orbitais híbridos sp^3 , resultantes da sobreposição dos orbitais atômicos anteriores. Explique as diferenças em forma e orientação no espaço destes orbitais.

R: Um orbital s não tem orientação com os eixos cartesianos, tendo uma geometria esférica. Já os três orbitais de um subnível p, denominados p_x , p_y e p_z , estão orientados com os eixos cartesianos (ângulos de 90°), conforme a figura. Cada orbital p é composto por duas nuvens eletrônicas em sentidos opostos do eixo. Na camada, a sobreposição dos orbitais s, p_x , p_y e p_z dá origem a quatro orbitais híbridos sp^3 , sendo suas nuvens eletrônicas distribuídas simetricamente em arranjo tetraédrico com ângulos de $109,5^\circ$.

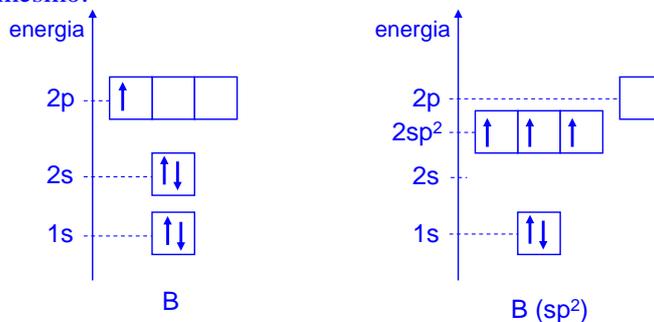


4.3. O trifluoreto de boro é um gás incolor e muito tóxico. Sua molécula tem geometria trigonal planar. (a) Qual o tipo de hidridização do átomo de boro? (b) A partir da distribuição eletrônica do boro, descreva a formação dos orbitais híbridos. (c) Desenhe a molécula do BF_3 e indique os orbitais moleculares e os orbitais atômicos de origem. (d) Existem orbitais atômicos de valência no boro que não sofreram hibridização? Caso sim, como eles estão orientados em relação aos orbitais híbridos?

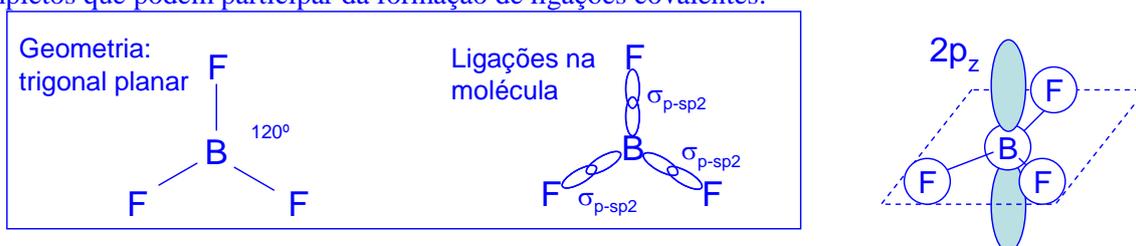
R: (a) A geometria trigonal planar é característica de uma hibridização sp^2 .

(b) $\text{B}(z=5): 1s^2 2s^2 2p^1$

Na hibridização sp^2 , os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ se sobrepõem originando os três orbitais híbridos. Os elétrons que ocupavam os orbitais de origem passam a ocupar os orbitais híbridos, sendo distribuídos igualmente já que o nível de energia é o mesmo.



(c) Distribuição eletrônica do flúor: $\text{F}(z=9) 1s^2 2s^2 2p^5$. O orbital $2p_z$ do flúor está incompleto e pode participar da formação de uma ligação covalente. O átomo de boro híbrido sp^2 tem três orbitais híbridos incompletos que podem participar da formação de ligações covalentes.



(d) O orbital $2p_z$ do boro não participou da formação dos orbitais híbridos. Ele está orientado perpendicularmente ao plano da molécula, conforme figura acima.

4.4. As moléculas BF_3 e SO_3 são descritas como trigonais planas. Essa informação define exatamente seus ângulos de ligação? Por quê?

R: A geometria molecular trigonal plana é caracterizada por um átomo central ligado a três átomos vizinhos arranjados como vértices de um triângulo equilátero; portanto, o ângulo entre as ligações covalentes é de 120° e todas as ligações estão no mesmo plano.

4.5. Considere as moléculas CO_2 , H_2O , NF_3 , BI_3 e SiH_4 . Pesquise sobre suas geometrias moleculares e ângulos de ligação. Com base nestes dados, identifique eventuais estados hibridizados e momentos de dipolo elétrico nestas moléculas.

R:

a) CO_2 .

Geometria: linear com ângulo de ligação de 180° .

Hibridização: para ter esta geometria, o átomo de carbono deve ser híbrido sp . A ligação carbono/oxigênio é dupla com orbitais de ligação σ_{p-sp} e π .

Polaridade: apolar, pois o momento de dipolo resultante é nulo.

b) H_2O

Geometria: angular ($104,5^\circ$).

Hibridização: para ter este ângulo de ligação, o átomo de oxigênio deve ser híbrido sp^3 , que promove ângulos próximos de $109,5^\circ$. A ligação oxigênio/hidrogênio é simples do tipo σ_{s-sp^3} .

Polaridade: a molécula é polar.

c) NF_3

Geometria: trigonal piramidal com ângulo de ligação de 107° .

Hibridização: para ter esta geometria, o átomo de nitrogênio deve ser híbrido sp^3 , que promove ângulos próximos de $109,5^\circ$. A ligação nitrogênio/flúor é simples do tipo σ_{p-sp^3} .

Polaridade: a molécula é polar.

d) BI_3

Geometria: trigonal planar com ângulo de ligação de 120° .

Hibridização: para ter esta geometria, o átomo de boro deve ser híbrido sp^2 . A ligação boro/iodo é simples do tipo σ_{p-sp^2} .

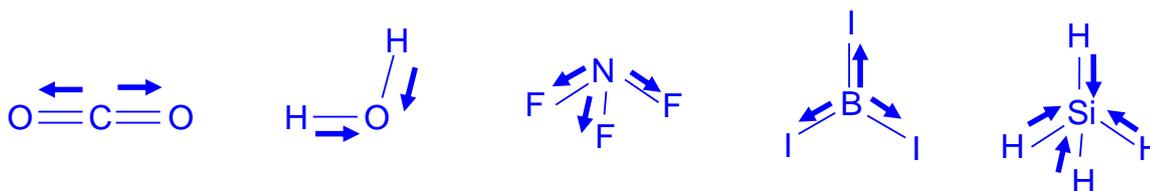
Polaridade: apolar, pois o momento de dipolo resultante é nulo.

e) SiH_4

Geometria: tetraédrica com ângulo de ligação de $109,5^\circ$.

Hibridização: para ter esta geometria, o átomo de silício deve ser híbrido sp^3 . A ligação silício/hidrogênio é simples do tipo σ_{s-sp} .

Polaridade: apolar, pois o momento de dipolo resultante é nulo.



4.6. a) Se os orbitais de valência de um átomo são híbridos sp , quantos orbitais p não hibridizados permanecem no nível de valência? Quantas ligações π o átomo pode formar? b) Quantas ligações σ e π fazem parte de uma ligação tripla? c) De que modo ligações múltiplas trazem rigidez à molécula?

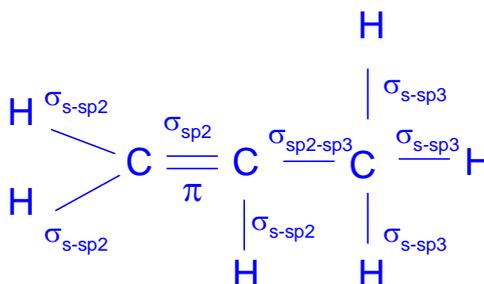
R: a) Na hibridização sp , um orbital s se sobrepõe a um orbital p dando origem a dois orbitais sp . Os dois outros orbitais p de valência permanecem inalterados (não hibridizados), permitindo que o átomo possa fazer até duas ligações π .

b) A ligação tripla entre dois átomos é constituída por um orbital molecular σ e dois orbitais moleculares π .

c) Ligações tipo π não permitem rotação no eixo da ligação, conferindo rigidez à molécula.

4.7. Quais orbitais atômicos estão envolvidos nas ligações covalentes presentes na molécula do propeno $H_2C=CH-CH_3$? Quais os orbitais moleculares formados?

R: O átomo central de carbono e o átomo de carbono do grupo $H_2C=$ realizam três ligações tipo σ e uma ligação tipo π . Portanto, estes carbonos são híbridos sp^2 . O carbono do grupo $-CH_3$ faz quatro ligações σ , portanto é híbrido sp^3 . As ligações $C-H$ são do tipo σ , envolvendo um orbital híbrido e um orbital tipo s .



4.8. Para os compostos NH_3 , PH_3 e AsH_3 , os ângulos formados entre as ligações com o átomo central são, respectivamente, 107° , 94° e 92° . Explique a razão destes valores e as diferenças entre eles.

R: Distribuições eletrônicas dos átomos centrais:

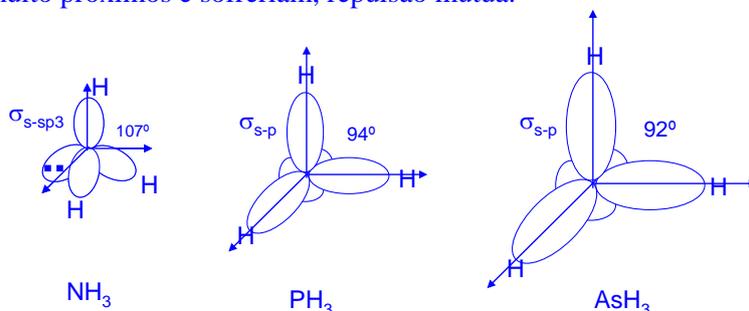
$\text{N}(z=7)$: $1s^2 2s^2 2p^3$

$\text{P}(z=15)$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

$\text{As}(z=33)$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Os três elementos têm um subnível p com três elétrons na camada de valência. Os orbitais p_x , p_y e p_z , por estarem incompletos, podem fazer três ligações covalentes. A princípio, as três ligações seguiriam os eixos ortogonais x, y e z, tendo ângulos de 90° entre elas. Nas moléculas PH_3 e AsH_3 , o ângulo de ligação é próximo do valor esperado de 90° . O aumento no ângulo de ligação deve estar relacionado à repulsão entre os três orbitais moleculares σ_{s-p} das ligações com átomos hidrogênio. Como a camada 4 do átomo do arsênio é maior do que a camada 3 do átomo do fósforo, os orbitais σ_{s-p} no AsH_3 estão mais afastados; portanto, o aumento no ângulo é menor do que no caso do átomo do fósforo na molécula do PH_3 .

O ângulo de 107° molécula NH_3 sugere que o átomo central esteja em estado hibridizado, ou seja, as três ligações N-H devem ter se originados a partir de orbitais híbridos e não a partir dos orbitais p_x , p_y e p_z do nitrogênio. O valor de 107° é bastante próximo do ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$, o que indica uma hibridização sp^3 . É provável que a molécula NH_3 com nitrogênio hibridizado tenha uma estabilidade maior do que a molécula com nitrogênio não hibridizado já que, como a camada 2 do nitrogênio é pequena, os orbitais σ_{s-p} estariam muito próximos e sofreriam, repulsão mútua.



4.9. Defina eletronegatividade e mostre qual sua tendência dentro dos grupos e períodos da tabela periódica.

R: A eletronegatividade de um elemento químico corresponde ao poder do seu átomo em atrair elétrons para si quando em uma molécula. Na tabela periódica, de forma geral, a eletronegatividade aumenta desde o extremo inferior esquerdo (Fr com 0,9) até o extremo superior direito (F com 4,1), deixando de lado a coluna dos gases nobres.

4.10. Relacione a eletronegatividade dos elementos com os tipos de ligações que eles formam entre si. Defina, dê exemplos e cite as principais características de cada tipo de ligação.

R: Átomos com baixa eletronegatividade tendem a formar, entre si, ligações “metálicas”. Já átomos de alta eletronegatividade tendem, entre si, a formar ligações “covalentes”. A combinação de átomos com eletronegatividades muito diferentes resulta na transferência de elétrons entre átomos e na consequente formação de íons, que se ligam através da ligação “iônica”.

A ligação metálica origina estruturas altamente ordenadas de átomos (cristais) onde as camadas de valência estão recobertas formando bandas de energia com elétrons compartilhados e livres. A ligação covalente é caracterizada pelo recobrimento de orbitais atômicos formando orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes, sendo que a maior presença de elétrons ligantes garante a estabilidade da ligação. Este tipo de ligação forma moléculas que possuem uma fraca interação eletrostática entre elas (forças de Van der Waals). A ligação iônica surge da interação eletrostática entre cátions e ânions e forma estruturas com alto grau de ordenação (cristais).

4.11. a) Como uma molécula polar difere de uma apolar? b) Os átomos X e Y têm diferentes eletronegatividades. A molécula diatômica XY será necessariamente polar? Explique. c) Quais destas moléculas devem ter momento dipolo resultante diferente de zero (explique): Cl_2 ; CO ; CO_2 ; H_2O ?

R: a) Em uma molécula, a ligação entre átomos com eletronegatividades diferentes gera um momento de dipolo elétrico na ligação. A somatória dos momentos de dipolo das ligações na molécula pode ter uma resultante nula (ex: CH_4 , H_2 , CO_2) ou pode ter uma resultante não nula (ex: H_2O , NH_3), deixando a molécula polarizada, ou seja, sua nuvem eletrônica fica distorcida gerando um pólo negativo e outro positivo. O centro de cargas positivas não coincide com o centro de cargas negativas em uma molécula polar.

- b) Sim, será polar, pois a diferença de eletronegatividade irá polarizar a nuvem eletrônica da ligação XY.
- c) A molécula Cl–Cl não tem momento de dipolo por ser composta de apenas um elemento. A molécula C=O tem momento de dipolo, pois a eletronegatividade do oxigênio (3,5) é superior à do carbono (2,5). A molécula O=C=O é apolar, pois os momentos de dipolo das duas ligações se anulam (ângulo de ligação: 180°). A molécula O–H–O é polar, pois os momentos de dipolo das ligações H–O se somam já que o ângulo da ligação é de 104,5°.

4.12. Sabe-se que, de forma geral, as ligações covalentes são mais fortes do que as ligações iônicas. Entretanto, os compostos iônicos geralmente apresentam elevadas temperaturas de fusão, enquanto que a maioria dos compostos covalentes simples tem baixas temperaturas de fusão. Explique esta diferença.

R: Compostos iônicos são formados por cátions e ânions ordenados em uma estrutura cristalina que mantém um balanço entre as forças de atração e repulsão entre íons. A natureza da ligação iônica é puramente eletrostática e não direcional. A força desta interação é alta, de forma que estes compostos apresentam-se preferencialmente em estado sólido. Na fusão, quebra-se a estrutura cristalina e têm-se íons com mobilidade no material líquido.

Nos compostos moleculares existem ligações covalentes que mantém os átomos agrupados formando moléculas. Estas ligações são em geral muito fortes, direcionais e requerem altas temperaturas para quebra. Entretanto, as interações entre moléculas são de natureza eletrostática e de baixa intensidade (forças de Van de Waals ou pontes de hidrogênio), sendo rompidas em temperaturas muito menores.

Na fusão de um composto molecular, são quebradas as forças de Van de Waals que mantém moléculas juntas, caracterizando a mudança de fase sólido/líquido. Para a quebra das ligações covalentes (degradação da substância), a temperatura deve ser maior.

4.13. 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.

R: Um ponto de ebulição de –33 °C indica que a substância está em estado gasoso na temperatura ambiente. Este estado é característico de substâncias moleculares formadas por moléculas pequenas e, em geral, apolares. Portanto, o composto XY deve ser uma substância covalente. Substâncias iônicas tendem a formar cristais sólidos na temperatura ambiente.

4.14. Explique porque o aumento do caráter covalente de uma ligação iônica implica em maior estabilidade dos compostos iônicos. *OBS: Conteúdo da Aula 2.*

R: A força da ligação iônica tem origem na atração eletrostática entre cátions e ânions. A força da ligação covalente tem origem no compartilhamento de elétrons em orbitais moleculares ligantes. Em uma ligação iônica que tenha caráter covalente, as nuvens eletrônicas estão polarizadas (distorcidas) o que gera um compartilhamento parcial de elétrons entre cátion e ânion. Este caráter covalente aumenta a força da ligação química no cristal, deixando-o mais estável.

4.15. O que você espera que ocorra com o ponto de fusão de um plástico se forem formadas ligações covalentes entre as cadeias poliméricas? Qual a influência destas ligações sobre a fusibilidade de plásticos?

R: Em um polímero, as cadeias de carbono estão ligadas umas às outras por forças de Van der Waals. Estas forças secundárias são eletrostáticas e facilmente vencidas pelo aumento de temperatura. No estado líquido, após a fusão, as cadeias ainda estão ligadas, mas há livre movimento entre elas. Se forem formadas ligações covalentes entre as cadeias, não será mais possível obter o estado líquido já que as cadeias estarão ligadas por fortes forças direcionais, impedindo o movimento livre entre elas. Esta característica difere os polímeros termoplásticos dos termorrígidos. Ao aquecer um polímero termorrígido, não se observa a fusão. O que ocorre, a altas temperaturas, é a degradação do polímero pela quebra das ligações covalentes nas cadeias e entre elas.

4.16. Comente a seguinte afirmação: “As ligações químicas são ou 100% iônicas ou 100% covalentes”.

R: Ligações iônicas, que se originam da atração entre íons de carga oposta, podem ter um caráter covalente dependendo dos íons participantes. O caráter covalente surge da polarização (distorção) da nuvem eletrônica do ânion causada pelo cátion. A polarização é favorecida por cátions com alta densidade de carga (tamanho pequeno e alta carga iônica) e por ânions grandes e com alta carga iônica. Além disso, cátions com configuração de pseudo-gás nobre (18 elétrons na camada de valência) apresentam maior tendência à polarização (regras de Fajans).

Considerando agora as ligações covalentes, em que há um compartilhamento de elétrons entre átomos ligados, pode surgir um caráter iônico na ligação se a diferença de eletronegatividade dos átomos ligantes for alta o suficiente para polarizar a nuvem eletrônica dos orbitais moleculares, criando um momento de dipolo elétrico. O momento de dipolo é resultante da separação entre os centros de carga positiva e negativa da molécula. O caso extremo de polarização da ligação covalente seria de migração dos elétrons de ligação para um dos átomos dando origem a um ânion e um cátion (ligação covalente com 100% de caráter iônico). Portanto, as ligações químicas podem ter maior caráter iônico ou maior caráter covalente, não sendo necessariamente 100% iônicas ou 100% covalentes.

4.17. Quais as diferenças entre interações intermoleculares e intramoleculares?

R: Nos estados sólido ou líquido de substâncias moleculares, as moléculas estão agrupadas por forças secundárias (interações intermoleculares). Forças secundárias incluem as forças de Van der Waals e as pontes de hidrogênio. No caso de moléculas que possuam uma cadeia de átomos, como por exemplo moléculas de polímeros ou de proteínas, é possível o surgimento de forças de atração eletrostática entre segmentos da mesma molécula (interações intramoleculares). Muitas proteínas têm uma estrutura molecular ordenada estável graças a estas interações.

4.18. Caracterize as forças intermoleculares que agem nas substâncias moleculares. Como estas forças influenciam as propriedades físicas destas substâncias?

R: As forças intermoleculares que agem nas substâncias moleculares são geralmente de natureza eletrostática e de fraca intensidade (forças de Van der Waals), podendo ocorrer a formação de pontes de hidrogênio em alguns casos. De forma geral, substâncias moleculares são gases, líquidos ou sólidos plásticos de baixa resistência mecânica. A presença de dipolo na molécula intensifica a interação intermolecular. Nuvens eletrônicas polarizáveis também favorecem a interação intermolecular. Por ser facilmente vencida pelo aumento de temperatura, esta interação está ligada à transição entre os estados sólido, líquido e gasoso nas substâncias moleculares. Quando maior for a intensidade desta força, mais altos serão os pontos de fusão e de ebulição da substância.

4.19. Por que as substâncias moleculares geralmente apresentam baixos pontos de fusão e reduzida dureza?

R: As forças intermoleculares que agem nas substâncias moleculares são de natureza eletrostática e de fraca intensidade (forças de Van der Waals ou pontes de hidrogênio). Como estas forças são facilmente vencidas pelo aumento da temperatura, os pontos de fusão das substâncias moleculares são baixos. A fraca intensidade desta força também é responsável pela reduzida dureza apresentada pelos sólidos moleculares (ex: plásticos podem ser riscados com facilidade usando outros materiais).

4.20. Por que água e etanol (C_2H_5OH) formam uma mistura homogênea?

R: Moléculas de água e de etanol podem formar pontes de hidrogênio, que são ligações secundárias com intensidade elevada, em comparação com as forças de Van der Waals. Desta forma, água e etanol no estado líquido se misturam em quaisquer proporções.

4.21. Por que a adição de cloreto de sódio faz com que a água congele a temperaturas mais baixas?

R: O congelamento da água envolve a formação de cristais de gelo. Nestes cristais, as moléculas de água estão ordenadas de acordo com seus dipolos elétricos ocasionando a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas. A presença de íons na água líquida, como Na^+ e Cl^- , propicia interações do tipo íon \times dipolo permanente (forças de orientação de Keeson). Estas forças orientam as moléculas de água ao redor dos íons e dificultam a formação do cristal de gelo na temperatura de $0^\circ C$. Portanto, na presença de sais dissolvidos, é necessário reduzir a temperatura da água abaixo de $0^\circ C$ para que a agitação molecular diminua e permita a formação de cristais de gelo.

É importante destacar que, enquanto os cristais de gelo crescem, os íons do cloreto de sódio migram para a fase líquida, deixando esta fase ainda mais concentrada em sal e de difícil congelamento. Portanto, para congelar toda a água é preciso baixar a temperatura continuamente até o limite de $-21^\circ C$, quando tem-se duas fases sólidas em contato: gelo e cristais de $NaCl$.

4.22. Por que o malcheiroso gás sulfídrico (H_2S) tem ponto de ebulição mais elevado do que o tóxico gás cloreto de hidrogênio (HCl)?

R: O ponto de ebulição mais alto do H_2S indica que as forças intermoleculares são maiores nesta substância do que no HCl . Em ambos os casos, a força intermolecular predominante é do tipo dipolo \times dipolo (forças de

orientação de Keeson). A eletronegatividade do enxofre (2.4) é um pouco menor do que a do cloro (2.8), entretanto uma molécula do H_2S permite a formação de quatro ligações de orientação enquanto que uma molécula do HCl permite a formação de apenas duas, dado o número de átomos de hidrogênio por molécula.

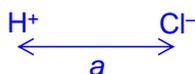


4.23. O que são plásticos? O que os torna tão úteis? Quais os tipos de ligações químicas neles presentes?

R: Plásticos são polímeros de carbono, naturais ou sintéticos. As cadeias de carbono, que podem ser ramificadas ou não, apresentam ligações covalentes entre os átomos de carbono e também ligações covalentes com átomos de hidrogênio ou outros átomos. As interações entre cadeias são forças de van der Waals, que são facilmente vencidas pelo aumento de temperatura, ocasionando o amolecimento e/ou fusão do polímero termoplástico. Nos polímeros termorígidos, existem ligações covalentes C–C entre cadeias de átomos, impossibilitando o amolecimento/fusão com o aumento da temperatura. São materiais facilmente conformáveis e de propriedades mecânicas variadas, dependendo do monômetro utilizado, do tamanho da cadeia, da presença de ramificações e dos aditivos usados.

4.24. A distância inter-nuclear na molécula HCl é de $1,275 \text{ \AA}$ e o momento de dipolo elétrico medido é de $1,03 \text{ Debye}$. Com base nesta informação, determine o caráter iônico da ligação covalente H–Cl .

R: É possível calcular o momento de dipolo elétrico teórico caso a ligação fosse puramente iônica, ou seja, caso os elétrons compartilhados fossem incorporados na eletrosfera do átomo mais eletronegativo. Neste caso, tem-se dois íons separados por uma distância inter-nuclear a :



A carga elétrica envolvida é de um elétron ($z = 1$), sendo que a carga elétrica do elétron é $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$. A distância que separa as cargas é $d = a = 1,275 \text{ \AA} = 1,275 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. O momento de dipolo iônico pode ser calculado como:

$$\mu_{\text{iônico}} = z \cdot e \cdot d = 1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1,275 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,043 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

Sabendo que $1 \text{ Debye} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$, tem-se:

$$\mu_{\text{iônico}} = 6,12 \text{ Debye}$$

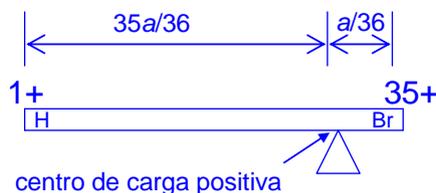
O caráter iônico da ligação é obtido como:

$$\mu_{\text{real}} / \mu_{\text{iônico}} = 1,03 / 6,12 = 16,8\%$$

Portanto, a ligação covalente H–Cl é $16,8\%$ iônica.

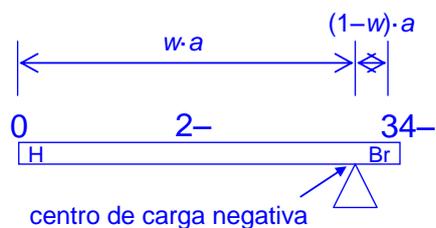
4.25. A distância inter-nuclear na molécula HBr é de $1,413 \text{ \AA}$ e o momento de dipolo elétrico medido é de $0,78 \text{ Debye}$. Determine: a) a localização do centro de carga positiva da molécula, b) a localização do centro de carga negativa da molécula; c) o caráter iônico da ligação covalente H–Br .

R: a) O centro de carga positiva da molécula é obtido fazendo um paralelo com a determinação do centro de gravidade (ou centro de massa) de um conjunto de peças. Na figura abaixo, a é a distância inter-nuclear.



O centro de carga positiva está afastado do átomo de hidrogênio por $97,2\%$ da distância inter-nuclear.

b) A localização do centro de carga negativa depende da localização do par de elétrons compartilhado pelos átomos H e Br . A fração w é uma incógnita.



A distância que separa os centros de carga positiva e negativa é $d = w \cdot a - 35a/36$. Esta distância pode ser determinada a partir do valor do momento de dipolo elétrico da molécula: $\mu = z \cdot e \cdot d$, em que z é a carga envolvida, $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb é a carga de um elétron e d é a distância que separa os centros de carga positiva e negativa.

Neste problema: $z = 36$, $\mu = 0,78$ Debye e $a = 1,413$ Å. Lembrando que $1 \text{ Debye} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$.

$$d = \frac{(0,78 \text{ Debye}) \cdot \left(3,336 \cdot 10^{-30} \frac{\text{C.m}}{\text{Debye}} \right)}{(36) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})} = 4,51 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$$

Portanto, a separação entre os centros de carga positiva e negativa da molécula é de apenas $4,51 \cdot 10^{-3}$ Å.

$$w = \frac{d}{a} + \frac{35}{36} = \frac{4,51 \cdot 10^{-3}}{1,413} + \frac{35}{36} = 0,975$$

O centro de carga negativa está afastado do átomo de hidrogênio por 97,5% da distância inter-nuclear.

c) Se a ligação H-Br fosse 100% iônica, o centro de carga negativa estaria localizado no átomo de bromo, ou seja, $w = 1$ e $d = a/36$.



Neste caso, o momento de dipolo iônico seria:

$$\mu_{\text{iônico}} = z \cdot e \cdot d = 36 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot (1,413 \cdot 10^{-10} / 36) \text{ m} = 2,263 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 6,78 \text{ Debye}$$

O caráter iônico da ligação é obtido como:

$$\mu_{\text{real}} / \mu_{\text{iônico}} = 0,78 / 6,78 = 11,5\%$$

Portanto, a ligação covalente H-Br tem 11,5% CE caráter iônico.

Outra forma de calcular o momento de dipolo iônico é considerar apenas a separação entre cátion e ânion com a carga de um elétron deslocado ($z = 1$), tendo o mesmo resultado:

$$\mu_{\text{iônico}} = z \cdot e \cdot d = 1 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1,413 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,263 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} = 6,78 \text{ Debye}$$