

PQI-2110 – QUÍMICA TECNOLÓGICA GERAL

LISTA DE EXERCÍCIOS: LIGAÇÕES QUÍMICAS

AULA 2 - GABARITO

2.1. Dê a configuração eletrônica para os seguintes íons: Li^+ , Ca^{2+} , O^{2-} , Br^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} . Compare, qualitativamente, o tamanho destes íons com os átomos neutros de origem.

R:

$\text{Li}(Z = 3)$:	$1s^2 2s^1$	
$\text{Li}^+(Z = 3)$:	$1s^2$	Grande redução de raio por desocupar o nível 2
$\text{Ca}(Z = 20)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	
$\text{Ca}^{2+}(Z = 20)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Grande redução de raio por desocupar o nível 4
$\text{O}(Z = 8)$:	$1s^2 2s^2 2p^2$	
$\text{O}^{2-}(Z = 8)$:	$1s^2 2s^2 2p^6$	Pequeno aumento de raio por elétrons adicionais no nível 2
$\text{Br}(Z = 35)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	
$\text{Br}^-(Z = 35)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	Pequeno aumento de raio por elétron adicional no nível 4
$\text{Fe}(Z = 26)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	
$\text{Fe}^{2+}(Z = 26)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$	Grande redução de raio por desocupar o nível 4
$\text{Fe}^{3+}(Z = 26)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$	Grande redução de raio por desocupar o nível 4
$\text{Ni}(Z = 28)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	
$\text{Ni}^{2+}(Z = 28)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$	Grande redução de raio por desocupar o nível 4

2.2. Explique porque o raio iônico do íon Mg^{2+} é menor do que o do íon S^{2-} , enquanto o raio atômico do Mg é maior do que o raio atômico do S.

R: Distribuições eletrônicas dos átomos de origem e dos íons:

$\text{Mg}(Z=12)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	
$\text{Mg}^{2+}(Z=12)$:	$1s^2 2s^2 2p^6$	Grande redução de raio por desocupar o nível 3
$\text{S}(Z=16)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	
$\text{S}^{2-}(Z=16)$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Pequeno aumento de raio por dois elétrons adicionais no nível 3

O íon Mg^{2+} (raio iônico = 65 pm) tem duas camadas ocupadas na eletrosfera, enquanto o íon S^{2-} (raio iônico = 184 pm) tem três camadas ocupadas, o que explica o maior tamanho do íon S^{2-} .

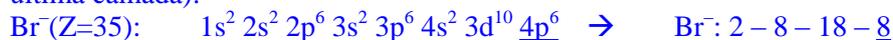
A diferença entre os raios atômicos do magnésio (150 pm) e do enxofre (100 pm) pode ser explicada pela teoria de blindagem. No magnésio, a camada 3 tem dois elétrons, atraídos por um núcleo com 12 prótons, blindado por uma nuvem com 10 elétrons. Portanto, cada elétron da camada 3 do Mg é atraído por duas cargas positivas. No caso do enxofre, a camada 3 tem seis elétrons, atraídos por um núcleo com 16 prótons, blindado por uma nuvem com 10 elétrons. Portanto, cada elétron da camada 3 do S é atraído por seis cargas positivas. Isso mantém os elétrons da camada 3 do enxofre mais próximos do núcleo, enquanto que os dois elétrons da camada 3 do magnésio têm uma órbita de maior diâmetro. Consequentemente, o raio atômico do Mg é maior que o raio atômico do S, apesar do S ter mais elétrons na eletrosfera.

2.3. Ao reagir com metais, o átomo de bromo aceita um elétron para formar o ânion Br^- , presente, por exemplo, nos sais KBr ou CaBr_2 . Entretanto, não encontramos compostos como K_2Br ou CaBr . Explique esse fato em termos da distribuição eletrônica do elemento bromo.

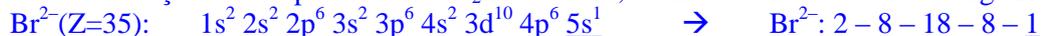
R: Esta é a distribuição eletrônica do elemento bromo:



A camada 4 possui 7 elétrons, tendo o subnível 4s cheio e o subnível 4p com espaço para um elétron adicional. Recebendo um elétron, o Br fica com uma configuração eletrônica de gás nobre (oito elétrons na última camada):



Para a formação de compostos como K_2Br ou CaBr , o ânion bromo deveria ter carga 2-:



Esta configuração eletrônica não é estável, pois o novo elétron seria acomodado na camada 5, uma órbita exterior ao ânion Br^- , de forma que este elétron seria repelido pelo ânion Br^- , evitando a formação de Br^{2-} .

2.4. a) O que você entende por número de coordenação de um cristal? b) Por que os cristais iônicos não apresentam número de coordenação 12? c) O que você espera que ocorra com o número de coordenação de um cristal iônico quando diminui a relação entre o raio de cátion e o raio do ânion?

R: a) Em um cristal formado por átomos, o número de coordenação (NC) representa a quantidade de átomos que são vizinhos próximos a um átomo do cristal. No caso de cristais iônicos, NC representa a quantidade de íons de carga oposta que são vizinhos próximos a um íon do cristal.

b) $NC = 12$ representa um sistema cristalino compacto, pois não é possível atingir um número superior a 12 agrupando esferas iguais. Em um cristal iônico, devem ser balanceadas as forças de atração e de repulsão entre os íons. Assumindo 12 vizinhos de mesma carga rodeando um íon no cristal, surgiram fortes forças de repulsão entre estes vizinhos, já que eles estariam em contato direto. Portanto, cristais iônicos não formam sistemas compactos com número de coordenação 12. O maior número de coordenação observado em cristais iônicos é 8, sendo 6 o mais comum.

c) Para um dado sistema cristalino iônico, na medida em que o raio do cátion diminui, há uma condição em que os ânions vizinhos se tocam, o que provocaria a redução do número de coordenação para afastar estes ânions. Por exemplo, um sistema com $NC = 8$ é viável para relação entre raios de cátion e ânion entre 0,732 e 1,000. Abaixo do valor de 0,732, os 8 ânions que rodeiam um cátion estariam em sobreposição, sendo necessária a mudança de $NC = 8$ para $NC = 6$ para afastá-los.

2.5. Quais as características da força da ligação química em um composto iônico e qual a relação entre este tipo de ligação e as seguintes propriedades do material: ponto de fusão, a dureza e a ductilidade?

R: A ligação iônica, presente nos compostos iônicos, é de natureza eletrostática e tende a maximizar a força de atração entre cátions e ânions e minimizar a repulsão entre íons de mesma carga. Este balanço de forças é obtido através de uma estrutura cristalina altamente organizada. Devido a natureza eletrostática, a força de atração entre um cátion e um ânion é diretamente proporcional às cargas dos íons (+2, +1, -1, -2, etc.) e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre núcleos. A ligação iônica é classificada como “forte”, pois os compostos iônicos são sólidos pontos de fusão moderados e altos. A dureza destes materiais é, em geral, moderada e alta. A ductibilidade é baixa, sendo os materiais iônicos frágeis (se quebram sob tensão, com mínima deformação). Isso ocorre, pois o deslizamento entre planos cristalinos intensifica as forças de repulsão entre cargas opostas e provoca a clivagem ou quebra do material.

2.6. Um dos processos para a obtenção de sal de cozinha consiste em evaporar a água do mar, obtendo-se desta forma cristais de NaCl. Explique porque os compostos iônicos, ao se solidificarem, formam cristais.

R: Muitos átomos são encontrados na natureza na forma iônica em vez de seu estado fundamental de átomo neutro. Quando cátions e ânions são agrupados e aproximados, se intensificam as forças de atração e de repulsão entre eles. Uma forma de balancear estas forças é de organizar alternadamente no espaço cátions e ânions, formando cristais. A tendência observada nos materiais iônicos é de agrupar o maior número de ânions ao redor de um cátion, sem que os ânions se toquem. Desta forma são maximizadas as forças de atração e evitadas as forças de repulsão.

2.7. O que você espera que ocorra com a solubilidade em água dos compostos iônicos à medida que aumenta a força da ligação iônica?

R: A estabilidade de algum estado é um conceito relativo. Se a força da ligação iônica aumenta no cristal e a força das ligações entre os íons e a molécula de água não aumenta correspondentemente, então a solubilidade diminui.

2.8. A energia do retículo cristalino de um composto iônico é a energia liberada quando os íons em estado gasoso são agrupados para formar um cristal. Seguem valores de energia do retículo cristalino de alguns fluoretos (em kJ/mol): NaF: 923; MgF_2 : 2957; AlF_3 : 5497. Seguem valores de energia do retículo cristalino de alguns sais de potássio (em kJ/mol): KF: 821; KCl: 715; KBr: 682; KI: 649. Compare os valores e explique as diferenças nos dois grupos.

R: Quanto maior for a energia do retículo cristalino, mais intensa será a força da ligação iônica. Como a força da ligação iônica é de natureza eletrostática, ela é diretamente proporcional às cargas de cátion e ânion e inversamente proporcional ao quadrado da distância que separa os núcleos do cátion e do ânion. Para a sequência de três fluoretos (NaF, MgF_2 e AlF_3), há um aumento na carga elétrica do cátion (+1, +2 e +3). Esse aumento de carga deixa a ligação mais forte e, conseqüentemente, eleva o valor da energia do retículo cristalino. No caso da sequência dos sais de potássio (KF, KCl, KBr e KI), há um aumento no tamanho do

ânion ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$), mantendo a mesma carga. Aumentando separação entre cátion e ânion, diminui a força da ligação iônica e, conseqüentemente, reduz o valor da energia do retículo cristalino.

2.9. O que são cerâmicas? Quais os tipos de ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos? O que você espera da condutividade elétrica de uma cerâmica?

R: Cerâmicas são sólidos inorgânicos não-metálicos. São materiais duros, frágeis, isolantes elétricos e com alto ponto de fusão. Após fusão, fornecem íons. Apresentam sempre ligações iônicas em sua estrutura e muitas vezes apresentam ligações covalentes. Exemplos: quartzo, bauxita, óxido de sódio, vidro, tijolo...

2.10. Comente a seguinte afirmativa “É mais provável que um retículo iônico forte seja formado com um pequeno íon positivo e altamente carregado do que com um íon positivo grande e carregado com uma única carga”.

R: A força da ligação iônica é de natureza eletrostática. Portanto, quanto menor for a distância entre as cargas e quanto maior for o valor da carga, mais intensa é a força. A afirmativa está correta, cátions pequenos e com alta carga formam ligações iônicas mais fortes e, assim, retículos iônicos mais fortes.

~~2.11. Explique, com base na estrutura cristalina do ferro, o papel do carbono no aço metálico.~~

Este assunto será abordado em PMT-2100 (Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia)

2.12. Na temperatura ambiente, o raio atômico da prata é 144 pm e sua densidade é de 10,5 g/cm³. Sua estrutura cristalina é CFC ou CCC?

R: No sistema cúbico de face centrada (CFC), a célula unitária é um cubo de aresta a com massa igual à massa de 4 átomos. A relação entre o raio do átomo r e a aresta do cubo é: $a = 4 \cdot r / \sqrt{2}$. O volume do cubo é a^3 . A densidade ρ da célula unitária CFC pode ser calculada para a prata, lembrando que a massa molar da prata é $MM = 107,9$ g/mol:

$$\rho = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} = \frac{4 \cdot \frac{MM}{N}}{a^3} = \frac{4 \text{ átomos} \cdot \left(107,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}\right)}{\left(\frac{4 \cdot 144 \cdot 10^{-10} \text{ cm}}{\sqrt{2}}\right)^3} = 10,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Para o caso da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), a célula unitária é um cubo de aresta a com massa igual à massa de 2 átomos. A relação entre o raio do átomo r e a aresta do cubo é: $a = 4 \cdot r / \sqrt{3}$. O volume do cubo é a^3 . A densidade ρ da célula unitária CCC pode ser calculada para a prata, lembrando que a massa molar da prata é $MM = 107,9$ g/mol:

$$\rho = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} = \frac{2 \cdot \frac{MM}{N}}{a^3} = \frac{2 \text{ átomos} \cdot \left(107,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}\right)}{\left(\frac{4 \cdot 144 \cdot 10^{-10} \text{ cm}}{\sqrt{3}}\right)^3} = 9,74 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

A densidade da célula unitária deve ser igual à densidade do sólido cristalino. O valor calculado para a célula CFC é muito próximo do valor real da densidade da prata, portanto sua estrutura cristalina é CFC.

2.13. Sabendo que o ferro, na temperatura ambiente, tem uma densidade de 7874 kg/m³ e que sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), determine o raio atômico do ferro. Massa molar do ferro: 55,845 g/mol.

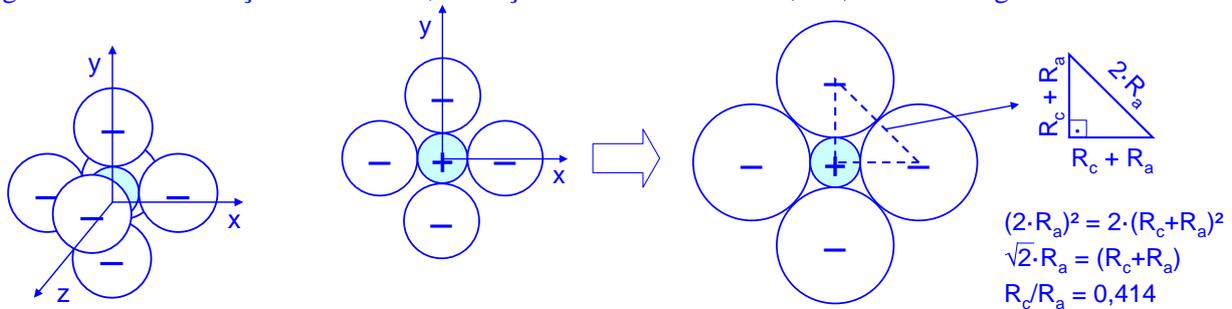
R: Para a estrutura cristalina CCC, a célula unitária é um cubo de aresta a com massa igual à massa de 2 átomos. A relação entre o raio do átomo r e a aresta do cubo é: $a = 4 \cdot r / \sqrt{3}$. O volume do cubo é a^3 . A densidade ρ da célula unitária é dada pela equação abaixo, em que $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ átomos/mol é a constante de Avogadro e MM é a massa molar (g/mol):

$$\rho = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} = \frac{2 \cdot \frac{MM}{N}}{\left(\frac{4 \cdot r}{\sqrt{3}}\right)^3}$$

Como a densidade do sólido cristalino deve ser igual à densidade de sua célula unitária, fazendo $\rho = 7874 \text{ kg/m}^3$ na equação acima, tem-se o raio do átomo $r = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 124 \text{ pm}$.

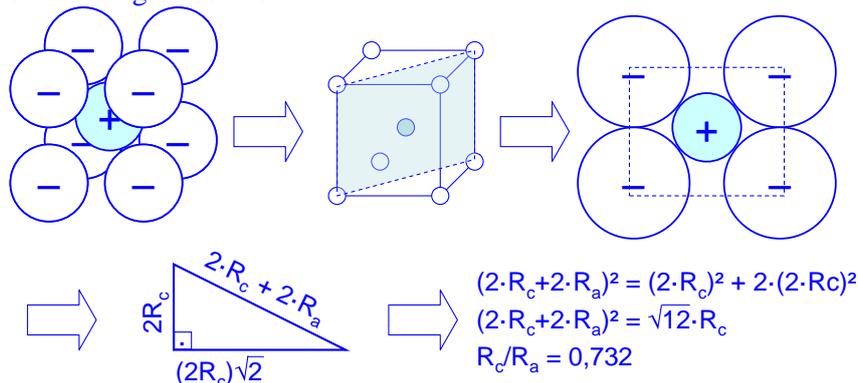
2.14. Considere a estrutura cristalina iônica de número de coordenação 6:6 (estrutura do NaCl). Explique por que a menor relação possível entre os raios de cátion e ânion é de 0,414.

R: Na estrutura do NaCl, cada cátion tem seis ânions ao seu redor, ordenados de acordo com os eixos cartesianos x/y/z, formando um octaedro. Tomando o plano x/y, pode-se ver que, se o tamanho dos ânions aumentar (ou o cátion encolher), ocorrerá encontro de ânions, condição inviável pela repulsão entre cargas negativas. Nesta condição de encontro, a relação entre os raios é de 0,414, conforme figura abaixo.



2.15. Considere a estrutura cristalina iônica de número de coordenação 8:8 (estrutura do CsCl). Explique por que a menor relação possível entre os raios de cátion e ânion é de 0,732.

R: Na estrutura do CsCl, cada cátion tem oito ânions ao seu redor, ordenados como vértices de um cubo. Se o tamanho dos ânions aumentar (ou o cátion encolher), ocorrerá encontro de ânions na aresta do cubo, condição indesejável pela repulsão entre cargas negativas. Nesta condição de encontro, a relação entre os raios é de 0,732, conforme figura abaixo.



2.16. Considere a estrutura cristalina iônica de número de coordenação 4:4 (estrutura do ZnS). Explique por que a menor relação possível entre os raios de cátion e ânion é de 0,225. Lembre que o ângulo tetraédrico é igual a $109,47^\circ$.

R: Na estrutura do ZnS, cada cátion tem quatro ânions ao seu redor, ordenados como vértices de um tetraedro. Se o tamanho dos ânions aumentar (ou o cátion encolher), ocorrerá encontro de ânions na aresta do tetraedro, condição inviável pela repulsão entre cargas negativas. Nesta condição de encontro, a relação entre os raios é de 0,225, conforme figura abaixo.

