

## PQI-2110 – QUÍMICA TECNOLÓGICA GERAL

### LISTA DE EXERCÍCIOS: LIGAÇÕES QUÍMICAS

#### AULA 3 - GABARITO

3.1. a) O que é a “regra do octeto”? Ela se aplica tanto aos compostos iônicos quanto aos covalentes? Dê exemplos. b) Quantos elétrons um átomo de enxofre deve ganhar para atingir um octeto em seu nível de valência? c) Se um átomo tem a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^3$ , quantos elétrons ele deve ganhar para atingir um octeto?

R: a) É uma teoria proposta para explicar a formação de átomos ou íons estáveis tendo oito elétrons na camada de valência (ou dois, tratando-se da primeira camada), assim como na eletrosfera de um gás nobre.

Exemplo de composto iônico:  $K^+Br^-$

$K^+(Z=19): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \rightarrow K^+: 2 - 8 - 8$  (oito elétrons no nível 3)

$Br^-(Z=35): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \rightarrow Br^-: 2 - 8 - 18 - 8$  (oito elétrons no nível 4)

Exemplo de composto covalente:  $SiO_2$

$Si(Z=14): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow Si: 2 - 8 - 4$  (quatro elétrons no nível 3)

$O(Z=8): 1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow O: 2 - 6$  (seis elétrons no nível 2)

Na molécula  $O::Si::O$  tem-se o compartilhamento de dois pares de elétrons de valência entre cada átomo de oxigênio e de silício, de forma que o átomo central de silício fica com  $4 + 4 = 8$  elétrons e cada átomo de oxigênio fica com  $6 + 2 = 8$  elétrons.

b)  $S(Z=16): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

O átomo de enxofre tem distribuição eletrônica  $2 - 8 - 6$ ; portanto deve receber dois elétrons para atingir um octeto no nível de valência.

c) A configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^3$  é encontrada no átomo do elemento nitrogênio ou nos íons  $B^{2-}$ ,  $C^-$ ,  $O^+$  e  $F^{2+}$ . Para completar o octeto na camada L (nível 2), são necessários três elétrons.

3.2. Indique a intensidade da condutividade elétrica e explique o mecanismo de condução elétrica dos seguintes compostos: a) NaCl (fundido) b) NaCl (solução aquosa) c) NaCl (sólido) d) Cu (sólido) e)  $CCl_4$  (líquido).

R: a) NaCl (fundido): É condutor de eletricidade. A condução se dá pelo movimento dos cátions e ânions no estado líquido, de acordo com o potencial elétrico aplicado.

b) NaCl (solução aquosa): Esta solução é condutora de eletricidade. A condução se dá pelo movimento dos cátions e ânions dissolvidos, de acordo com o potencial elétrico aplicado.

c) NaCl (sólido): É um isolante elétrico, pois cátions e ânions estão presos na estrutura cristalina e não tem mobilidade. Apesar da existência de bandas de energia neste sólido, estas estão vazias e há uma grande banda proibida entre os elétrons atômicos dos íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  e a primeira banda de condução.

d) Cu (sólido): É um ótimo condutor de eletricidade. O sólido cristalino possui bandas de energia ocupadas por elétrons e bandas de energia desocupadas, sendo que a transição entre estas bandas é promovida com facilidade, deixando os elétrons compartilhados “livres” para percorrer o material e participar na condução de eletricidade.

e)  $CCl_4$  (líquido): É um isolante elétrico. Trata-se de uma substância molecular apolar com fortes ligações covalentes na molécula e fracas interações eletrostáticas entre moléculas vizinhas (forças de Van de Waals). Não há transporte de elétrons entre moléculas.

3.3. Explique o elevado ponto de fusão do diamante.

R: A ligação covalente é um tipo de ligação muito forte entre átomos, mas, por ser direcional, forma moléculas. Como a interação entre moléculas é de baixa intensidade (forças de Van de Waals), é relativamente fácil fundir um sólido molecular com o aumento de temperatura. O diamante é um caso de sólido cristalino formado por ligações covalentes em série que atuam em diferentes direções. O carbono híbrido  $sp^3$  forma quatro ligações covalentes em ângulo tetraédrico e o encadeamento de diversos átomos de carbono da origem ao cristal do diamante. Para fundir o diamante, é necessário quebrar as fortes ligações covalentes, o que só acontece em altas temperaturas.

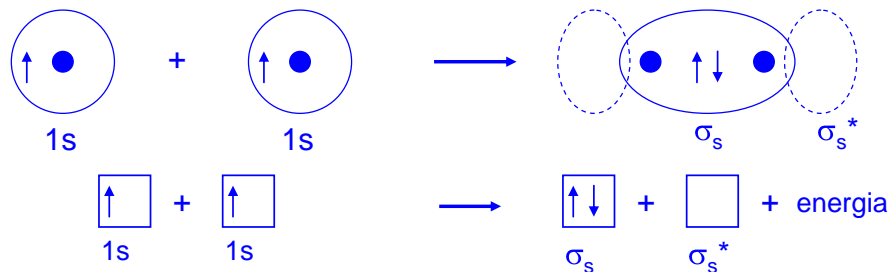
3.4. Por que o diamante e o sal grosso (NaCl) têm durezas tão diferentes se ambos são sólidos cristalinos?

R: A dureza (resistência ao risco) de um material sólido está ligada às forças das ligações entre os átomos que compõem o sólido. O cristal do diamante é formado por ligações covalentes entre átomos de carbono. Estas ligações envolvem a formação de orbitais moleculares onde são compartilhados elétrons de ligação. Já o cristal do cloreto de sódio é formado por ligações iônicas, que são interações eletrostáticas entre cátions e ânions. De forma geral, a força da ligação covalente é superior à força da ligação iônica; portanto, a superfície de um cristal covalente (diamante) deve ser mais difícil de riscar do que a de um cristal iônico (NaCl).

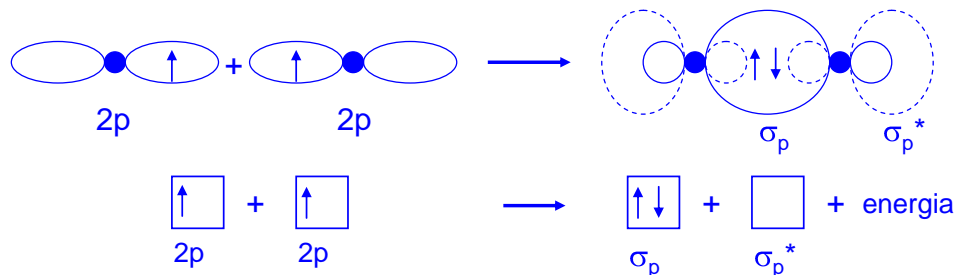
3.5. a) O que significa o termo “sobreposição” quando o mesmo se relaciona aos orbitais atômicos dos átomos? b) Represente a sobreposição de dois orbitais 1s, cada um contendo um elétron de valência, de dois átomos vizinhos. c) Idem, considerando dois orbitais 2p, cada um contendo um elétron de valência. d) Idem, considerando dois orbitais 2p, cada um contendo dois elétrons de valência.

R: a) Cada subnível da eletrosfera atômica é dividido em orbitais atômicos, sendo que cada orbital corresponde a um nível energético quântico que pode comportar até dois elétrons de spins opostos. Cada orbital atômico possui um formato particular de nuvem eletrônica. A sobreposição, ou recobrimento, de dois ou mais orbitais dá origem a novos orbitais, em mesma quantidade, com formatos de nuvem e níveis de energia diferentes daqueles que os deram origem. A sobreposição de orbitais de átomos diferentes gera orbitais moleculares. A sobreposição entre orbitais de um mesmo átomo gera orbitais híbridos.

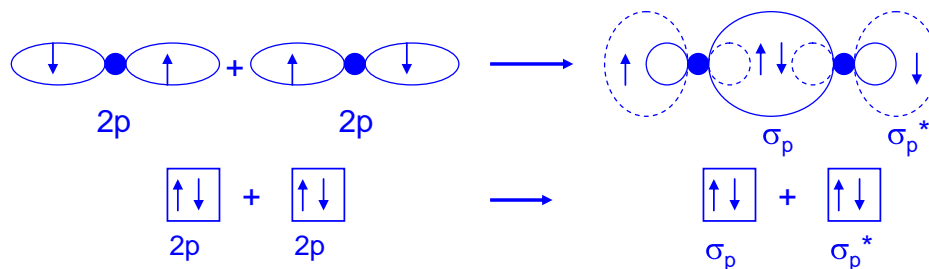
b)



c)



d)

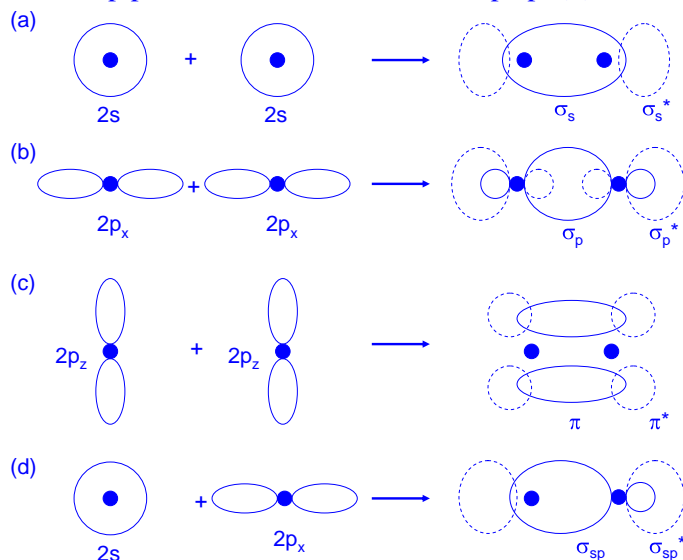


3.6. A sobreposição ou recobrimento entre dois orbitais atômicos para a formação de uma ligação covalente dá origem a quantos orbitais moleculares? Quais são as características desses orbitais moleculares?

R: A sobreposição entre dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares: um denominado ligante e outro denominado anti-ligante. Os elétrons que ocupam o orbital molecular ligante ficam em uma posição entre os núcleos dos átomos. Já os elétrons do orbital molecular anti-ligante ficam em uma órbita mais externa da molécula. O nível energético do orbital anti-ligante é superior ao do orbital ligante. A ligação covalente será estável se houverem mais elétrons ligantes do que anti-ligantes compartilhados entre os átomos.

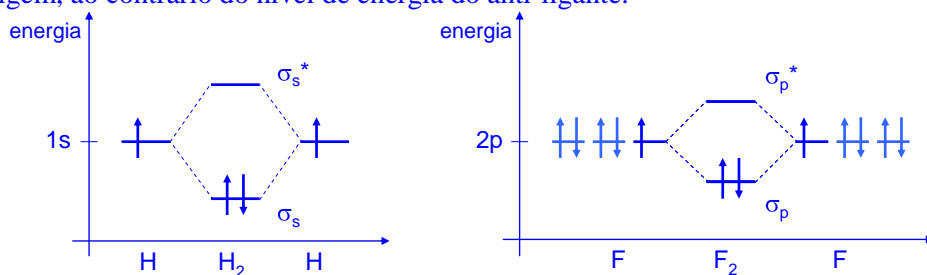
3.7. Faça esboços ilustrando a sobreposição entre orbitais atômicos para a formação de orbitais moleculares entre dois átomos. Considere a sobreposição entre: (a) dois orbitais 2s; (b) dois orbitais 2p<sub>x</sub> (frontal); (c) dois orbitais 2p<sub>z</sub> (lateral); (d) um orbital 2s e um orbital 2p<sub>x</sub>.

R: Na aproximação entre dois átomos, seus orbitais atômicos sofrem sobreposição ou recobrimento. A sobreposição entre dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares: ligante e anti-ligante (indicado por um asterisco). Sobreposições frontais como s/s, p/p ou s/p formam orbitais moleculares tipo sigma (σ). O recobrimento lateral p/p forma orbitais moleculares tipo pi (π).



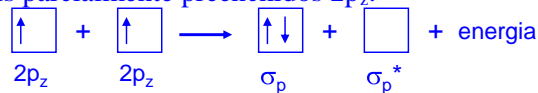
3.8. Represente graficamente as energias relativas dos orbitais atômicos de origem e dos orbitais moleculares na formação de uma molécula a partir de dois átomos iguais. Considere os seguintes casos: (a) 1s<sup>1</sup> + 1s<sup>1</sup> na reação H + H → H<sub>2</sub>; (b) 2p<sub>z</sub><sup>1</sup> + 2p<sub>z</sub><sup>1</sup> na reação F + F → F<sub>2</sub>.

R: A sobreposição entre dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares: um ligante e outro anti-ligante (indicado por um asterisco). O nível de energia do orbital ligante é menor do que o dos orbitais atômicos de origem, ao contrário do nível de energia do anti-ligante.

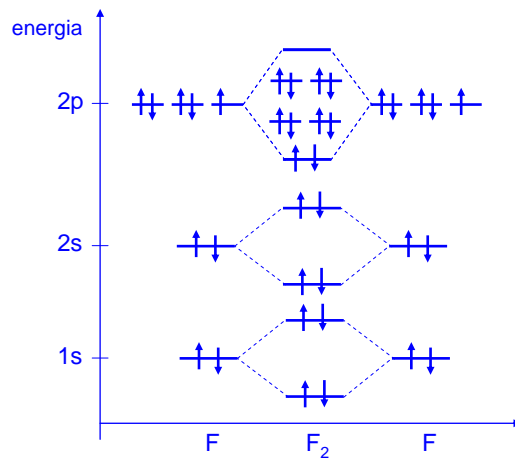


3.9. Represente graficamente, em termos de energia, a distribuição eletrônica da molécula de flúor (F<sub>2</sub>). Tome como base a distribuição eletrônica da molécula do oxigênio (O<sub>2</sub>). Determine a ordem da ligação na molécula F<sub>2</sub>.

R: A distribuição eletrônica do átomo de flúor é 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>. Os orbitais 2p<sub>x</sub> e 2p<sub>y</sub> estão cheios e o orbital 2p<sub>z</sub> tem um elétron. A formação da ligação covalente entre dois átomos de flúor pode ser explicada através do recobrimento entre estes orbitais parcialmente preenchidos 2p<sub>z</sub>:



Entretanto, dada a grande proximidade entre os átomos de flúor na molécula F<sub>2</sub>, todos os orbitais atômicos sofrem recobrimento. Desta forma, todos os elétrons ocupam orbitais moleculares compartilhados, conforme a seguinte representação esquemática:



Ordem da ligação na molécula = (número de elétrons ligantes – número de elétrons anti-ligantes)/2 = (10–8)/2 = 1 (ligação simples F–F).

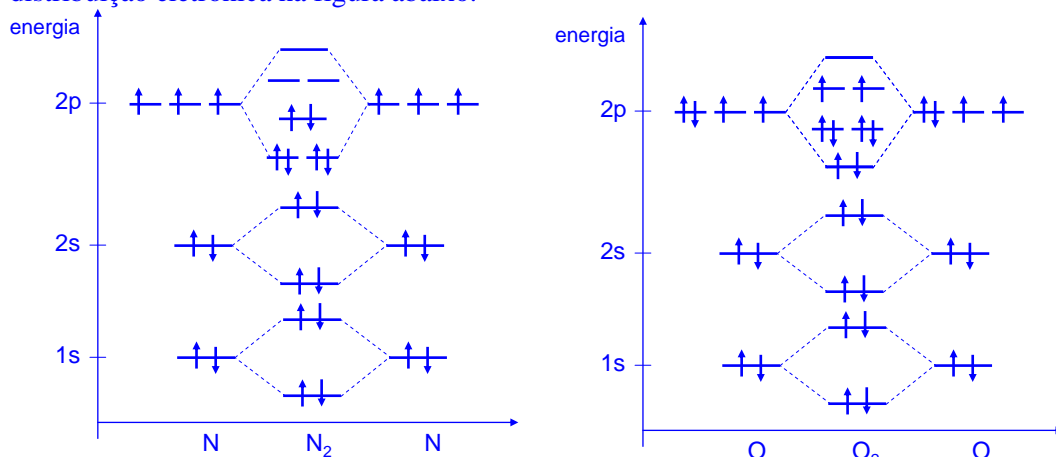
3.10. Qual é a ordem de ligação do íon  $\text{He}_2^+$ ? Compare sua estabilidade com a do átomo de He.

R: O átomo de hélio possui o subnível de valência 1s completo e, portanto, é um átomo estável. A formação da molécula  $\text{He}_2$  não é energeticamente vantajosa, pois a molécula teria os orbitais moleculares anti-ligantes preenchidos, resultando em ordem de ligação OL = (2 – 2)/2 = zero. Entretanto, o cátion  $\text{He}_2^+$ , com um elétron anti-ligante a menos, teria uma pequena estabilidade molecular tendo ordem de ligação OL = (2 – 1)/2 = 1/2.

3.11. Explique porque  $\text{O}_2^+$  possui ligações mais fortes que  $\text{O}_2$ , enquanto  $\text{N}_2^+$  possui ligações mais fracas do  $\text{N}_2$ .

R: A diferença na força da ligação está relacionada à ordem de ligação dos íons  $\text{O}_2^+$  e  $\text{N}_2^+$ .

Nas moléculas de  $\text{O}_2$  e de  $\text{N}_2$ , a grande proximidade entre os átomos ligantes faz com que haja sobreposição de orbitais em todas as camadas, de forma que todos os elétrons passam a pertencer a orbitais moleculares, conforme distribuição eletrônica na figura abaixo.



A ordem de ligação da molécula  $\text{N}_2$  é OL = (6–0)/2 = 3 (considerando a camada de valência). Para a formação do íon  $\text{N}_2^+$ , é retirado um elétron ligante da camada de valência da molécula, reduzindo a ordem de ligação para OL = (5–0)/2 = 2,5. Portanto a força da ligação diminui.

A ordem de ligação da molécula  $\text{O}_2$  é OL = (6–2)/2 = 2 (considerando a camada de valência). Para a formação do íon  $\text{O}_2^+$ , é retirado um elétron anti-ligante da camada de valência da molécula, aumentando a ordem de ligação para OL = (6–1)/2 = 2,5. Portanto a força da ligação aumenta.

3.12. Por que a vida é baseada no elemento carbono? Por que não existem formas de vida baseadas no silício que tem uma configuração eletrônica muito similar à do carbono?

R: A possibilidade de hibridização dos orbitais de valência do carbono permite que seu átomo faça de duas a quatro ligações com diferentes ângulos (109,5°, 120° e 180°) e geometrias (tetraédrica, trigonal planar e linear). Desta forma, o carbono tem grande flexibilidade na formação de moléculas complexas e cadeias longas, fundamentais para a complexidade da vida. A força da ligação entre átomos de carbono é tal que as

moléculas orgânicas são relativamente estáveis nas condições de ambiente, mas ainda podem ser quebradas e trabalhadas pelos seres vivos.

Apesar da configuração eletrônica da camada de valência do silício ser similar à do carbono ( $s^2 p^2$ ), o silício é encontrado em compostos apenas no estado híbrido  $sp^3$  com quatro ligações simples, o que limita muito sua flexibilidade em formar moléculas com geometrias diferentes. Além disso, a menor força da ligação Si–Si (230 kJ/mol) em relação à ligação C–C (356 kJ/mol) reduz pouco a estabilidade de longas cadeias.

Outro fator que deve ser levado em conta na comparação entre carbono e silício é o estado físico de sua forma oxidada. No caso do carbono, a forma oxidada é o dióxido de carbono, ou gás carbônico, que se dispersa facilmente pelo ar e pela água (na forma o ácido carbônico). Já a forma oxidada do silício é o dióxido de silício, ou quartzo, que é um sólido, portanto, de difícil dispersão em um ecossistema ou mesmo dentro de um ser vivo quando é gerado no processo respiratório.

3.13. Quais as principais propriedades dos materiais metálicos e como elas podem ser explicadas?

R: Os materiais metálicos se apresentam na forma de sólidos cristalinos com dureza baixa e moderada, maleabilidade e com ponto de fusão variável, o que pode ser explicado por ligações químicas de força moderada e de caráter não-direcional. A alta plasticidade de alguns metais está ligada à estrutura cristalina que permite deslizamento de planos cristalinos sem quebra.

A alta condutividade elétrica dos materiais metálicos pode ser explicada pela presença de bandas de energia parcialmente preenchidas com elétrons no material. Estas bandas se originam do recobrimento das orbitais externas dos átomos vizinhos e são construídas de muitos níveis energéticos próximos, sendo parte deles ocupados por elétrons e parte desocupados e disponíveis para transição eletrônica.

A alta condutividade térmica dos materiais metálicos também pode ser explicada pela presença dos elétrons livres que auxiliam no transporte de energia ao longo do material, além do mecanismo de condução térmica, que está presente em todos os materiais.

O brilho metálico também está relacionado à presença de bandas de energia parcialmente preenchidas, pois elas permitem que o metal absorva e reemita luz em uma ampla faixa de comprimentos de onda.

3.14. Cite algumas diferenças entre materiais metálicos e substâncias moleculares.

R: Com relação à estrutura atômica, materiais metálicos são formados por átomos ordenados em estruturas cristalinas por meio de ligações direcionais e de intensidade moderada. Já substâncias moleculares são formadas por fortes ligações direcionais que mantêm a molécula íntegra e por interações inter-moleculares de fraca intensidade (forças de Van der Waals) que são facilmente vencidas pelo aumento de temperatura. Como resultado, materiais metálicos tendem a ser sólidos nas condições ambiente, enquanto substâncias moleculares tendem a serem gases, líquidos ou sólidos com baixos pontos de fusão e ebulição.

Na fusão ou ebulição de substâncias moleculares, ocorre a separação molecular, enquanto que na fusão de um metal ocorre a separação atômica.

A presença de bandas de energia parcialmente preenchidas nos materiais metálicos confere propriedades como alta condutividade elétrica e térmica e brilho metálico; características não observadas em substâncias moleculares.

3.15. Explique o efeito da temperatura sobre a condutividade elétrica de metais.

R: Observa-se que a condutividade elétrica dos metais é reduzida pelo aumento da temperatura. Acredita-se que o aumento da agitação atômica e eletrônica provocado pelo aumento da temperatura prejudique o deslocamento dos elétrons livres através do material. Em temperaturas próximas ao zero absoluto, muitos metais se tornam supercondutores, pois a estrutura cristalina ordenada e sem agitação permite o transporte de elétrons com mínimas colisões.

3.16. Quais os mecanismos de condução de calor nos metais?

R: Nos materiais sólidos, a energia térmica propaga-se através do mecanismo de difusão de calor ou condução. Na difusão, o choque entre átomos vizinhos é responsável pela dispersão da energia dentro do material, lembrando que quanto maior a temperatura, maior é a agitação atômica. Nos sólidos metálicos, há um mecanismo adicional ao de difusão. Os elétrons livres, que ocupam as bandas de condução elétrica, têm liberdade para se deslocar dentro do material. Estes elétrons podem ser excitados numa região de alta temperatura do metal, se deslocarem para uma região de baixa temperatura e então liberar a energia adquirida. Desta forma, os elétrons livres promovem a dispersão da energia térmica dentro do metal.

3.17. As ligações químicas presentes em um pedaço de ferro e em um cristal de cloreto de sódio têm caráter não-direcional e formam arranjos cristalinos compactos. Entretanto, o ferro é dúctil e o cristal de NaCl é frágil. Explique.

R: Sólidos metálicos são formados por átomos ordenados em estruturas cristalinas. Sólidos iônicos são formados por cátions e ânions ordenados em estruturas cristalinas, sendo que há um balanço entre as forças de atração e de repulsão entre íons. O deslizamento de planos cristalinos é possível em sólidos metálicos e iônicos. No caso de um metal, ocorre a deformação plástica do material (ductilidade). No caso do sólido iônico, ocorre a quebra do material (fragilidade), pois o movimento do plano cristalino faz com que íons de mesma carga fiquem em contato direto, gerando forças de repulsão ao longo do plano.

3.18. Por que o congelamento da água resulta em uma expansão e não em uma contração de volume?

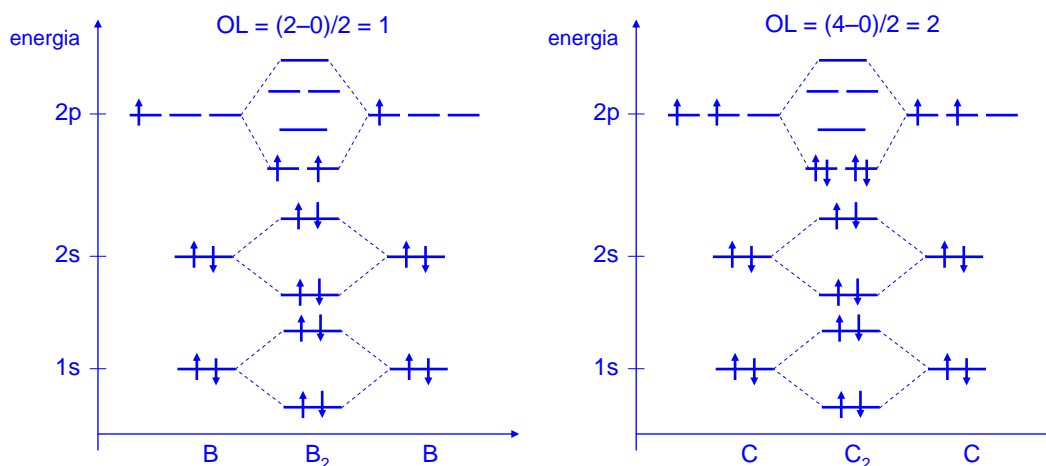
R: Na formação do cristal de gelo, as moléculas de água se ordenam espacialmente formando uma forte rede de pontes de hidrogênio. Esta estrutura cristalina possuiu espaços vazios, que são menores quando os átomos estão livres no estado líquido. No estado líquido, as pontes de hidrogênio são mais flexíveis. A formação do cristal provoca uma expansão de volume de cerca de 9%.

3.19. Discuta o papel dos dopantes em um semicondutor extrínseco. Que vantagem imediata você pode visualizar nestes tipos de semicondutores com relação a um semicondutor intrínseco?

R: Em um material semicondutor elementar, como silício ou germânio, há um salto de energia pequeno entre a banda de valência e a banda de condução. Estes semicondutores são classificados como intrínsecos. Quando se adicionam pequenas quantidades de elementos dopantes que modificam as características de condução destes semicondutores, tem-se os semicondutores extrínsecos. A presença dos átomos dopantes na estrutura cristalina do material introduz níveis de energia na região da banda proibida (entre as bandas de valência e de condução). Estes níveis podem ser doadores, se estiverem ocupados (semicondutor extrínseco tipo n), ou receptores, se estiverem vazios (semicondutor extrínseco tipo p). A presença de níveis doadores, facilita a fornecimento de elétrons para a banda de condução, enquanto que a presença de níveis receptores facilita o aparecimento de vazios na banda de valência. A associação entre semicondutores extrínsecos dos tipos n e p produz o diodo que é um componente microeletrônico que permite o fluxo de elétrons apenas na direção  $n \rightarrow p$ .

3.20. Baseado no diagrama de energia da distribuição eletrônica da molécula do  $N_2$ , apresente o diagrama de energia do  $C_2$  e de  $B_2$ , moléculas encontradas no estado gasoso dos elementos carbono e boro, respectivamente. Determine a ordem da ligação.

R:



3.21. Discuta porque a temperatura possui efeito benéfico sobre a condutividade elétrica dos semicondutores.

R: Nos materiais semi-condutores, há uma banda de energia ocupada por elétrons (banda de valência) e uma banda de condução vazia. Entre estas duas bandas, há um salto energético pequeno a ser vencido. Com o aumento da temperatura, elétrons da banda de valência conseguem passar para a banda de condução devido aumento da agitação eletrônica. Estes elétrons de maior energia permitem que o material passe a conduzir eletricidade. Em temperaturas baixas, o material é isolante elétrico.

3.22. Bandas de energia só existem em metais? Discuta.

R: Nos materiais sólidos, os átomos estão muito próximos de forma que suas órbitas mais externas acabam se sobrepondo gerando bandas de energia, que podem estar ocupadas por elétrons (banda de valência) ou não (banda de condução). Nos sólidos metálicos, há uma sobreposição parcial entre as bandas de valência e de condução. Nos outros materiais, há um salto de energia entre estas bandas, que é pequeno nos materiais semicondutores e é grande nos isolantes elétricos. Todos os materiais sólidos têm bandas de energia, entretanto, sua importância é maior para os sólidos metálicos, pois a teoria de bandas explica características dos metais como alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica e brilho.