

LIGAÇÕES QUÍMICAS

1. Ao reagir com metais, o Br aceita um elétron para formar Br^- , presente por exemplo no KBr ou o CaBr_2 . Mas não encontramos compostos como K_2Br ou CaBr . Explique esse fato em termos de energia dos orbitais. **Para formar estes compostos iônicos, o Br precisaria aceitar dois elétrons, o que exigiria a ocupação de um orbital de alta energia, o 5s, com um destes elétrons.**
2. Indique a condutividade e mostre o mecanismo de condução dos seguintes compostos: a) NaCl (fundido) b) NaCl (solução aquosa) c) NaCl (sólido) d) Cu (sólido) e) CCl_4 (líquido)
a) Condutor, condução iônica b) Idem c) isolante d) Condutor, condução metálica e) líquido apolar
3. Por que os compostos iônicos geralmente apresentam elevadas temperaturas de fusão, enquanto que a maioria dos compostos covalentes simples tem baixas temperaturas de fusão?
Iônicos: fusão implica em romper ligação iônica, que é forte. Moléculas: fusão implica em romper ligações secundárias.
4. 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.
Covalente. Vide acima.
5. Explique o elevado ponto de fusão do diamante.
O diamante é um cristal formado por ligações covalentes. Fundi-lo corresponde a romper estas ligações.
6. a) O que você entende por número de coordenação? 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 quando diminui a relação entre o raio de cátion e do ânion?
a) Número de vizinhos em cristal. b) eletroneutralidade em compostos iônicos, íons com a mesma carga não podem ser vizinhos no retículo iônico c) comparar esta relação com tabela disponível em apostila complementar.
7. Como o arranjo dos compostos iônicos influencia seu ponto de fusão, sua dureza e sua dutilidade?
Compostos iônicos: cristais, com ligações fortes (força depende da força de Coulomb, que envolve carga e distância). Ponto de fusão e dureza: altos, e seu valor depende da carga, distância e configuração eletrônica. Dutilidade: baixa, pois usualmente é difícil deformar cristais iônicos uma vez que poderíamos ter cargas similares frente a frente.
8. 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.
Porque a ligação é apenas eletrostática (não direcional) e, portanto, não se esgota em cada par iônico. Cada íon atrai íons com cargas opostas em todas as direções. Cada novo íon disponível pode se encaixar no cristal que vai se formando.
9. Apresentamos a seguir a energia liberada na formação do reticulado de alguns sais de K^+ e F^- , em kJ/mol : NaF : 923; MgF_2 : 2957; AlF_3 : 5497; KF : 821; ClF : 715; BrF : 682; IF : 649. Explique estes valores.
Para os três primeiros, o crescimento da energia se explica pelo aumento da carga (1, 2, 3). Para os quatro últimos, o decréscimo se explica pelo aumento da distância entre as cargas (Cl é maior que K, e assim por diante).
10. Explique porque o aumento do caráter covalente de uma ligação iônica implica em maior estabilidade dos compostos iônicos.
Porque é mais difícil romper uma ligação compartilhada.
11. Por que o diamante e o sal grosso (NaCl) tem durezas tão diferentes se ambos são sólidos cristalinos?
Porque o diamante tem ligações covalentes.
12. a) O que significa o termo *sobreposição* quando o mesmo se relaciona aos orbitais atômicos dos átomos? b) Represente a sobreposição entre dois átomos, cada um possuindo um elétron de valência em seu orbital 1s. c) Represente a sobreposição entre dois átomos, cada um possuindo um elétron de valência em seu orbital 2p. d) Idem, cada um possuindo dois elétrons na camada 2p. Represente esquematicamente.
Verificar esquema disponibilizado nos slides de aula e na apostila. Outras fontes de informação correspondem à bibliografia disponível na ementa da disciplina.
13. A sobreposição de orbitais atômicos para a formação de uma ligação covalente dá origem a quantos orbitais moleculares? Quais são as características desses orbitais moleculares?
Cada orbital atômico dá origem a um orbital molecular, um deles de menor energia que o outro. O de menor energia será ocupado preferencialmente e é denominado orbital ligante. O outro, se possível, não será ocupado, e é denominado orbital antiligante.
14. Faça esboços ilustrando a sobreposição entre os seguintes orbitais em dois átomos: (a) o orbital 2s em cada um; (b) o orbital $2p_z$ em cada um (suponha os átomos no eixo z); (c) um orbital 2s com um orbital 2p.

Ver esquema das aulas teóricas e material disponível nas apostilas e material complementar.

15. a) Esboce uma ligação σ construída a partir de orbitais p. b) Esboce uma ligação π . c) Numa ligação dupla, qual ligação geralmente é rompida inicialmente: uma σ ou uma π ? Explique.

a) e b) consultar material de aula e apostilas teóricas c) A ligação π é mais externa e “protege” a ligação σ , sendo por isso rompida inicialmente

16. 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.

No C_2H_6 cada carbono faz quatro ligações simples, do tipo σ . Assim, sua hibridização deve ser sp^3 , com ângulos próximos de 109° . Todas as ligações são σ : uma sp^3 com sp^3 , seis sp^3 com s. (Observação: com sp^2 também seria possível atender às quatro ligações, ficando a ligação C-C por conta dos orbitais p restantes. Entretanto, a repulsão entre elétrons favorece mais a sp^3 , que deixa os vários orbitais a aproximadamente 109° , enquanto a sp^2 deixaria alguns a 120° , mas outros a 90°).

No C_2H_4 cada carbono faz duas ligações simples com hidrogênio e, portanto, é razoável que faça uma dupla com o outro carbono. A ligação π da ligação dupla só pode ser feita por orbitais p. Assim, sua hibridização deve ser sp^2 , com ângulos próximos de 120° . Tem-se uma ligação σ da ligação dupla (sp^2 com sp^2) e quatro ligações σ entre C e H (sp^2 com s).

No C_2H_2 cada carbono faz uma ligação com hidrogênio e uma ligação tripla com o outro carbono. Assim, sua hibridização deve ser sp, com ângulos de 180° . Entre os carbonos, tem-se uma ligação σ (sp com sp) e duas ligações π (p com p). Os hidrogênios formam, evidentemente, ligações σ (sp com s).

No 1--2 propadieno (C_3H_4) os dois carbonos das pontas são semelhantes aos do C_2H_4 . O carbono do meio formará então duas ligações duplas (uma com cada carbono). Cada uma contém uma ligação do tipo σ e outra do tipo π . Assim, este carbono deverá dispor de dois orbitais p para as ligações π e dois orbitais hibridizados para as ligações σ . Elas serão, portanto, do tipo sp.

17. Dados quatro orbitais atômicos, um s e três p's, e a configuração de quatro orbitais híbridos resultantes, sp^3 , explique as diferenças em forma e orientação destes orbitais.

Ver apostila e material disponibilizado sob a forma de slides.

18. Qual é a designação para os orbitais híbridos formados a partir de: (a) um s e dois p; (b) um s e três p.

a) sp^2 b) sp^3

19. a) Começando pelo diagrama de orbital do boro, descreva as etapas necessárias para construir orbitais híbridos apropriados para descrever a formação de BF_3 . b) Qual o tipo dos orbitais híbridos do B e dos orbitais moleculares no BF_3 ? c) Desenhe no espaço estes orbitais. d) Existem orbitais atômicos de valência no B que não sofrem hibridização? Caso sim, como eles estão orientados em relação aos orbitais híbridos?

Verificar material disponibilizado na apostila e nos slides de aula.

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

Como todos os três orbitais híbridos estão sendo utilizados da mesma maneira (com F no primeiro caso, com O no segundo), as moléculas são simétricas em relação ao átomo central. Portanto, os ângulos só podem ser de 120° .

21. Qual é a ordem de ligação do íon He_2^+ ? Compare sua estabilidade com a de He separado e a de He^+ .

O He_2 tem dois elétrons em orbital ligante e dois em antiligante, e tem ordem de ligação nula. Para formar o He_2^+ , o orbital antiligante fica com apenas um elétron. Assim, sua ordem de ligação é $(2-1)/2 = 0,5$. Assim, se este íon formar uma ligação iônica, esta deverá se razoavelmente estável. Deverá ser mais estável que He^+ , uma vez que formar este íon corresponde a destruir uma estrutura eletrônica de gás nobre, que é muito estável.

22. Considerando as moléculas CO_2 , H_2O , NF_3 e BF_3 , quais delas possuem um momento dipolo elétrico resultante e quais não possuem? Explique levando em conta as eventuais hibridizações.

Consultar material disponibilizado em apostilas e material de aula. Considerar hibridização do átomo central da molécula e sua geometria.

23. a) Se os orbitais de valência de um átomo são híbridos sp, quantos orbitais p não hibridizados permanecem no nível de valência? Quantas ligações pi o átomo pode formar? Isto depende do número de elétrons no nível de valência? b) Quantas ligações sigma e pi geralmente fazem parte de uma ligação tripla? c) De que modo ligações múltiplas trazem rigidez às moléculas?

a) dois; duas, se os dois orbitais p tiverem elétrons desemparelhados; sim b) uma sigma e duas pi c) bloqueando a rotação.

24. Explique porque O_2^+ possui ligações mais fortes que O_2 , enquanto N_2^+ possui ligações mais fracas do N_2 .

Ver distribuição eletrônica dentro da teoria dos orbitais moleculares.

25. O que você espera que ocorra com o ponto de fusão de um polímero se forem formadas ligações covalentes entre as cadeias poliméricas? Qual a influência destas ligações sobre a fusibilidade de plásticos?
O ponto de fusão cresce muito, pois, sem estas ligações, a fusão corresponderia apenas ao rompimento de ligações secundárias.
26. Por que a vida é baseada no elemento carbono? Por que não existem formas de vida baseadas no silício?
Porque o carbono forma muitos tipos de hibridização, o que gera uma grande variedade de moléculas longas e estáveis (uma vez que a ligação é covalente). O silício, por ser um átomo grande, forma ligações covalentes com forte característica metálica (compartilhamento geral dos elétrons) o que enfraquece as ligações entre os átomos, diminuindo a estabilidade.
27. Comente a seguinte afirmação: “As ligações químicas são ou 100% iônicas ou 100% covalentes”. Exemplifique analisando o caráter covalente ou iônico das ligações em F_2 , NF_3 , CF_4 , BF_3 , BeF_2 e LiF .
 F_2 , evidentemente, tem ligação essencialmente covalente, por questões de simetria. À medida que substituímos o segundo flúor por um elemento com eletronegatividade diferente da dele, a molécula passa a ter caráter iônico. Este caráter cresce com o aumento da diferença, até o extremo do Li e F, que formam ligação essencialmente iônica.
28. Quais as principais propriedades dos materiais metálicos e como elas podem ser explicadas?
Ver apostila e material disponibilizado em aula.
29. Cite algumas diferenças entre materiais metálicos e substâncias moleculares.
Metálicos: cristais, fáceis de deformar, condutores elétricos, bons condutores térmicos, apresentam brilho. Covalentes: o oposto
30. Explique o efeito da temperatura sobre a condutividade elétrica de metais.
Com o aumento da temperatura, aumenta a vibração do cristal aumentando a probabilidade de choque dos elétrons. Assim, seu caminho livre diminui. Diminuindo a condutividade.
31. Quais os mecanismos de condução de calor nos metais?
A) Movimento dos elétrons com alta energia cinética do lado em temperatura mais alta para o outro lado, e vice-versa, redistribuindo-se a temperatura. B) Transmissão de vibração da própria rede cristalina
32. As ligações químicas presentes em um pedaço de ferro e em um cristal de $NaCl$ têm caráter não-direcional e formam arranjos cristalinos compactos. Entretanto, o ferro é dúctil e o cristal de $NaCl$ é frágil. Explique.
Assunto abordado parcialmente em questão anterior. Com relação ao cristal do Fe, todos os átomos do reticulado são iguais e a força da ligação ocorre pelo compartilhamento da nuvem eletrônica. A deformação implica no deslizamento dos planos cristalinos, no Fe, à medida que ocorre o deslizamento os vizinhos próximos são os mesmos, no cristal iônico, com o deslizamento, cargas de mesmo sinais são colocadas frente à frente.
33. Quais as diferenças entre ligações intermoleculares e intramoleculares? Diferencie-as quanto à intensidade.
As primeiras são entre moléculas diferentes, as segundas são entre átomos de uma mesma molécula. Intramoleculares (fortes, covalentes), intermoleculares (secundárias, fracas).
34. Caracterize as forças intermoleculares que agem nas substâncias moleculares. Como estas forças influenciam as propriedades físicas destas substâncias?
As ligações intermoleculares são ligações secundárias que garantem a agregação entre moléculas. Sua força define os pontos de fusão e evaporação.
35. Por que as substâncias moleculares geralmente apresentam baixos pontos de fusão, reduzida dureza e baixa solubilidade em água? Como você explica o fato dos açúcares terem alta solubilidade em água?
Baixo ponto de fusão e dureza: ligações secundárias entre elas. Baixa solubilidade em água: se forem pouco polares, elas interrompem as pontes de hidrogênio da água e não as substituem ou nada muito interessante. Os açúcares formam pontes de hidrogênio.
36. a) Como uma molécula polar difere de uma apolar? b) Quais fatores afetam o momento de dipolo de uma molécula diatômica? c) Qual das seguintes moléculas deve ter momento dipolo diferente de zero (explique): ClF ; CO ; CO_2 ; H_2O ?
a) Consultar apostila e material de aula disponibilizado. b) Distância e eletronegatividade. Esta última é mais importante; c) Todas, com exceção de CO_2 , são assimétricas e devem ter momento dipolo diferente de zero.
37. Por que água e etanol (C_2H_5OH) formam uma mistura homogênea?
Pontes de hidrogênio
38. Por que a adição de $NaCl$ faz com que a água congele a temperaturas mais baixas?

Porque os íons Na^+ e Cl^- são atraídos pelos lados negativo e positivo da molécula dipolar da água no estado líquido, aumentando sua estabilidade. Para se formar o gelo, é necessário romper estas ligações.

39. Por que o malcheiroso gás sulfídrico (H_2S) tem ponto de ebulição mais elevado do que HCl ?

Porque o S é maior que o Cl (por ter carga central menor), tornando-se mais polarizável.

40. O que são plásticos? O que os torna tão úteis? Quais os tipos de ligações químicas presentes nestes materiais?

São materiais poliméricos que podem sofrer deformação plástica. São baratos, resistentes à corrosão, facilmente moldáveis e usáveis, leves, etc. São cadeias com ligações covalentes, unidas umas às outras por ligações secundárias.

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

São materiais com alto ponto de fusão formados por compostos iônicos e covalentes. Usualmente não são condutores (o mecanismo possível de condução é o movimento de defeitos cristalinos positivos ou negativos).

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

Porque no congelamento forma-se um número maior de pontes de hidrogênio, gerando uma estrutura que, se esquecermos dos hidrogênios, lembra a do diamante (pg. 83). Sem estas ligações, ou seja, na água líquida, as moléculas podem se “encaixar” um pouco umas nas outras.

43. Quais orbitais atômicos estão envolvidos na ligação que liga o grupo metila (CH_3) à ligação dupla no propeno $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$? Qual o tipo de ligação formada?

O carbono central forma uma ligação dupla com um carbono e uma ligação simples com outro (o da metila), além de uma ligação com H. Ou seja, ele forma três ligações σ e uma π , o que sugere uma hibridização sp^2 (três híbridos), restando um orbital p para a ligação π . O C da metila forma quatro ligações σ , o que sugere hibridização sp^3 . O outro C forma uma ligação π e três ligações σ , o que sugere hibridização sp^2 .

44. Discuta o papel dos dopantes em um semiconductor extrínseco. Que vantagem imediata você pode visualizar nestes tipos de semi-condutores com relação a um semi-condutor intrínseco?

O condutor extrínseco possui um “gap” menor que o intrínseco, conduzindo em maior facilidade. Além disso, ele conduz ou cargas negativas (elétrons) ou cargas positivas (vazios de elétrons), de modo que sua combinação permite a fabricação de diodos, triodos, etc.

45. Diferencie a condutividade de um condutor extrínseco do tipo-n de um tipo-p. Considerando os semicondutores do grupo 4A, com que tipo de elemento estes teriam que ser dopados para formar estes tipos de semicondutores.

Tipo-n forma um nível doador de elétrons perto da banda de condução (banda de valência está cheia), os elétrons são condutores, tipicamente dopa-se com um elemento do grupo 5A. Tipo-p forma um nível receptor próximo à banda de condução, os elétrons do semiconductor podem facilmente ser promovidos para este nível, deixando buracos eletrônicos na estrutura do semiconductor, buracos eletrônicos conduzem a eletricidade, Para se obter um semiconductor do tipo-p dopa-se com elementos do grupo 3A.

46. Descreva sucintamente como funciona uma junção do tipo p-n. Como a semicondutividade é favorecida neste tipo de junção.

Verificar esquema disponibilizado na apostila.

47. Usando a teoria dos orbitais moleculares, apresente a distribuição eletrônica do C_2 .

Siga os exemplos disponibilizados na apostila. Aparentemente, ele ficaria semelhante ao N_2 , mas sem os elétrons no orbital sigma ligante gerados pelos orbitais p. Na verdade, contudo, a energia deste sigma ligante é apenas um pouco maior que a do pi ligante, e o C_2 fica com três elétrons em orbitais pi e um elétron no orbital sigma citado.

48. Pela teoria dos orbitais moleculares, quantos elétrons desemparelhados existem no composto B_2 ? Este composto tem propriedades magnéticas?

Siga o exemplo do N_2 . Assim, ficam dois desemparelhados (um em cada pi ligante). Esta propriedade depende da existência de elétrons desemparelhados.

49. Comente a seguinte afirmação: “Uma molécula só pode ser paramagnética se possuir elétrons desemparelhados ocupando orbitais moleculares ligantes”. Exemplifique.

Verifique os exemplos disponíveis no material de aula.

50. Discuta a seguinte afirmação: “orbitais híbridos só são formados para abrigar elétrons que irão participar de ligações químicas.”

Verifique as regras de hibridização disponíveis no material de aula e apostila teórica.

51. Discuta porque a temperatura possui efeito benéfico sobre a condutividade elétrica dos semi-condutores.
Os esquemas que utilizamos para descrever as bandas de energia só são rigorosamente válidos a 0K. Em temperaturas reais, alguns elétrons passam a ocupar a banda acima da banda de valência, e eles podem conduzir. Quanto mais alta a temperatura, maior este número.
52. O raio atômico da prata é 144 pm e sua densidade $10,5 \text{ g.cm}^{-3}$. Sua estrutura cristalina é CFC ou CCC?
A densidade do material pode ser entendida como a massa de uma célula unitária dividida por seu volume, que é dado por a^3 (onde a é o parâmetro de rede). No caso do CFC, a massa corresponderia quatro átomos, e o parâmetro de rede seria dado por $a = 4r/\sqrt{2} = 407 \text{ pm}$. No caso CCC, teríamos dois átomos e $a = 4r/\sqrt{3} = 457 \text{ pm}$ (v. pg. 23). Assim, para CFC obteríamos $d = (4 \cdot 107,9) / (407^3 \cdot 6,03 \cdot 10^{23}) = 1,06 \cdot 10^{-29} \text{ g/pm}^3$ e para CCC obteríamos $d = (2 \cdot 107,9) / (457^3 \cdot 6,03 \cdot 10^{23}) = 3,75 \cdot 10^{-30} \text{ g/pm}^3$. Convertendo pm para cm, vemos que a estrutura é CFC.
53. Seja um cristal iônico de XY com estrutura do NaCl. Calcule a menor relação R_X / R_Y para que esta estrutura seja possível (R é o raio iônico). Explique.
Veja pg. 43: a relação limite é 0,414. Neste limite, existe “contacto” entre ânion e ânion e o arranjo deixa de ser viável, de acordo com este modelo simples (na vida real, a caráter covalente das ligações iônicas também afeta o arranjo).
54. Bandas de energia só existem em metais? Discuta.
Não. Elas têm a ver com energia e com proximidade entre átomos. Por exemplo, as bandas de energia no silício (que tem ligações covalentes) é que determinam seu caráter semicondutor.