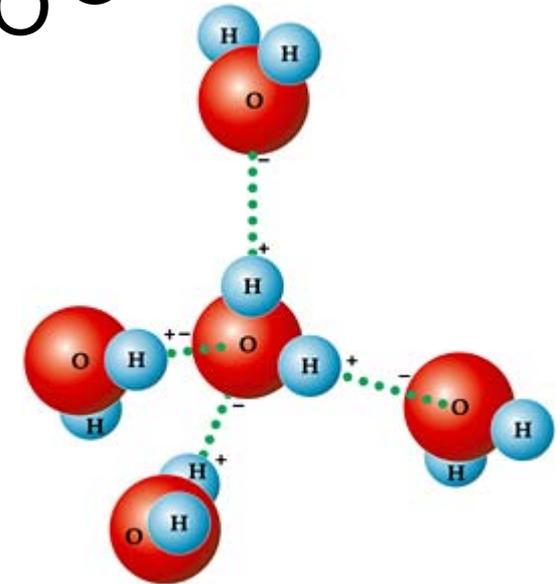
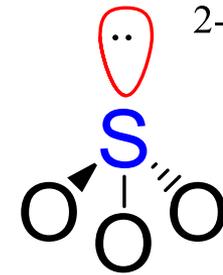
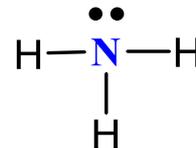
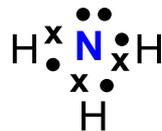
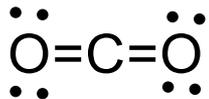


## Aula 3 –

### Estruturas de Lewis

Teoria de repulsão dos pares de elétrons no nível de valência (VSEPR)

Ligação Química



# Conteúdo da aula

## Ligação Química:

Estrutura molecular e ligação química

Estruturas de Lewis

Estruturas de ressonância

Teorias de ligação

Compostos covalentes – Hibridização

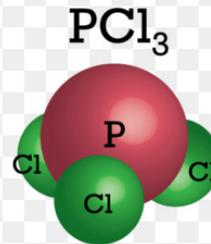
Simetria e polaridade de moléculas

Interações intermoleculares

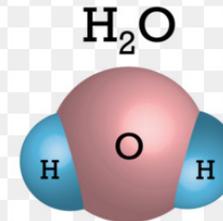
Compostos iônicos

Ligação metálica

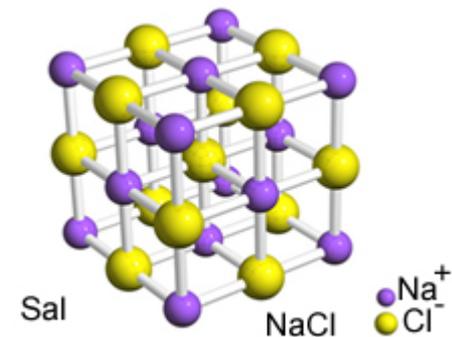
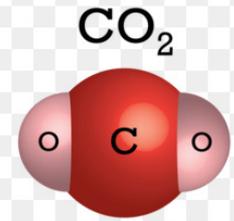
Phosphorus Trichloride



Water

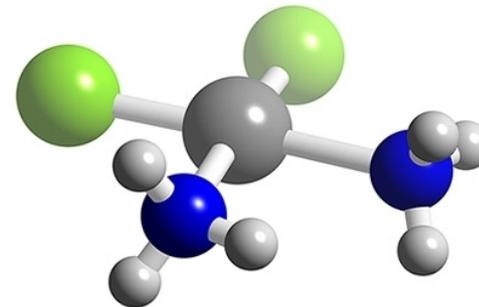
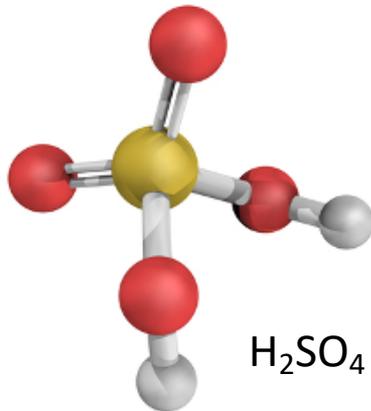
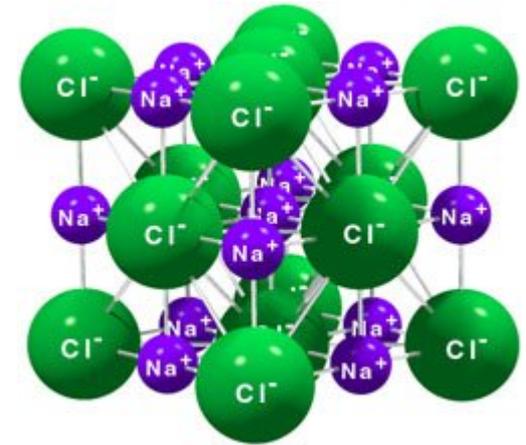
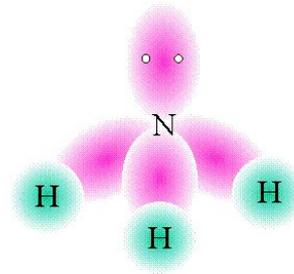
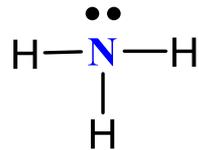
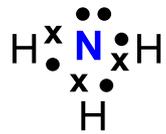


Carbon Dioxide



# Estrutura molecular e Ligação Química

Fórmulas estruturais



cisplatina

A chamada **Teoria de Lewis** foi desenvolvida baseada em observações de químicos e físicos na época, para formar uma ideia sobre a ligação química.

Essa **Teoria de Lewis da ligação química** não foi apenas essencial para compreender como os átomos se ligam, mas também proporcionou uma **representação visual** para moléculas e íons decorrentes. As **estruturas de pontos de Lewis** constituem uma maneira simplista de representar os elétrons em moléculas e íons. Essa teoria também auxiliou a definir o conceito de carga formal e ressonância.



**Gilbert Newton Lewis**

[CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.]

**THE ATOM AND THE MOLECULE.**

By GILBERT N. LEWIS.

Received January 26, 1916.

In a paper entitled "Valence and Tautomerism"<sup>1</sup> I took occasion

<sup>1</sup> THIS JOURNAL, 35, 1448 (1913); see also the important article of Bray and Branch, *Ibid.*, 35, 1440 (1913).

*J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38 (4), 762–785

## Para desenvolver sua Teoria, Lewis assumiu que:

1. Átomos podem doar ou receber elétrons ou compartilhar elétrons.
2. Ao se dar uma transferência de elétrons entre átomos, forma-se uma **ligação iônica**.
3. Ao contrário, quando dois átomos compartilham elétrons forma-se uma **ligação covalente**.
4. Uma ligação simples consiste em um **par de elétrons** compartilhados entre dois átomos; numa ligação dupla dois pares de elétrons são compartilhados e numa tripla ligação, três pares de elétrons.
5. Cada átomo tende a obter um número par de elétrons na sua camada mais externa e também a completar um número total de 8 elétrons (**regra do octeto**).



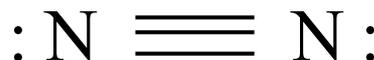
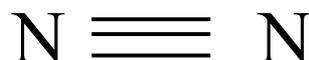
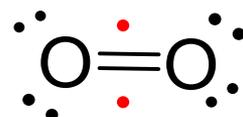
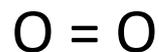
## Estruturas de Lewis

Lewis propôs que a **ligação covalente** é formada quando dois átomos vizinhos compartilham um par de elétrons.



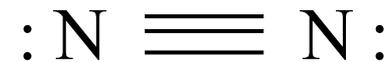
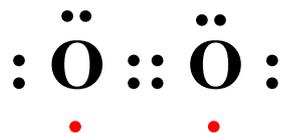
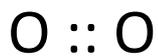
Da mesma forma, uma **ligação dupla** se forma com o compartilhamento de dois pares de elétrons e uma **ligação tripla**, quando três pares de elétrons são compartilhados.

espécie di-radicalar



## Regra do octeto

Os átomos compartilham pares de elétrons até que tenham adquirido um octeto de elétrons de valência (**estrutura eletrônica de gás nobre**).



Para chegar a estas estruturas, parte-se da configuração eletrônica dos átomos que participam da ligação.

fórmula eletrônica de Lewis	fórmula estrutural
$\text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{O}} \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$
$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \cdot \\ \text{H} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$

**C**  $1s^2 2s^2 2p^2$

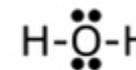
Hydrogen



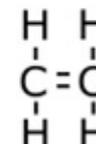
Carbon



Water



Ethylene



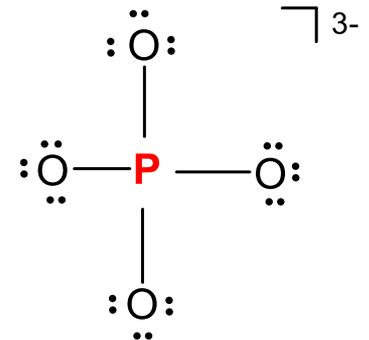
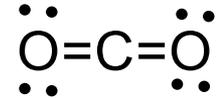
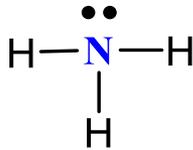
Acetylene



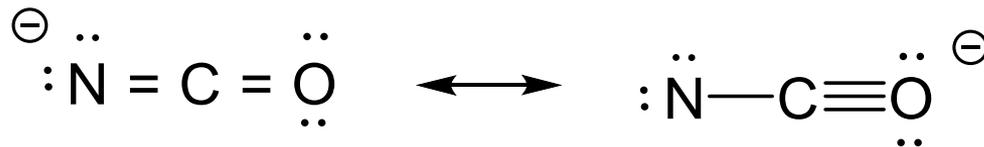
# Estruturas de Lewis

São úteis na previsão de geometrias de uma molécula ou íon e das consequentes propriedades, como a polaridade.

Alguns exemplos:



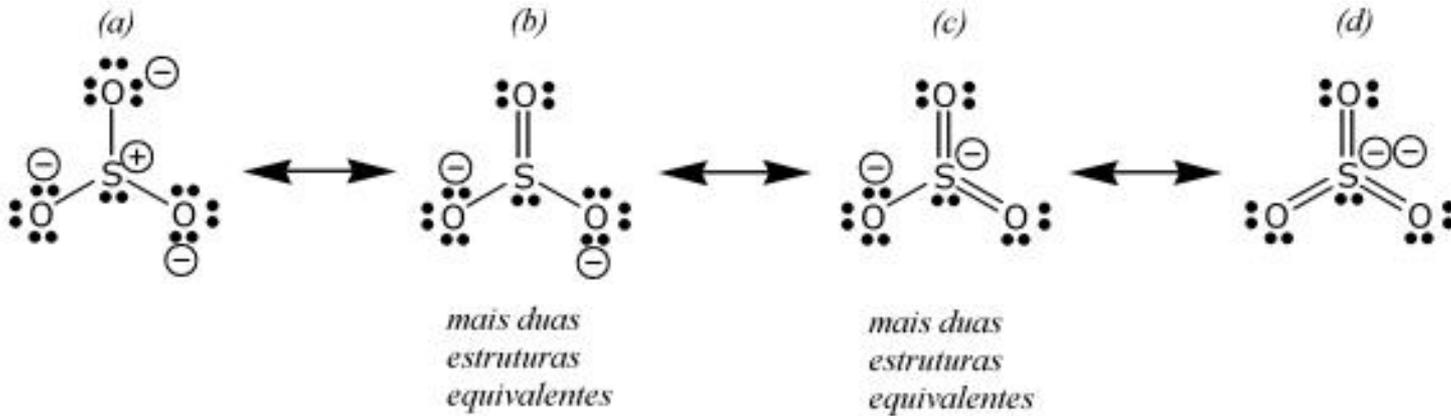
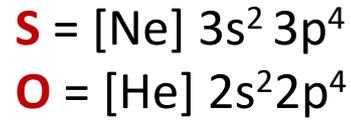
Íon cianato  $\text{NCO}^-$



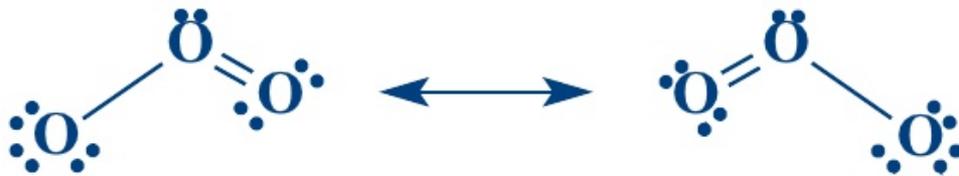
Neste caso há duas possibilidades, mostradas pelas **estruturas de ressonância** acima. A mais provável ou dominante é a segunda, pois **O** é mais eletronegativo que **N**.

# Estruturas de ressonância

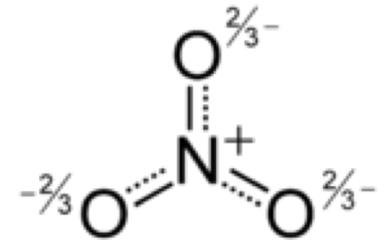
## Íon sulfito



## Ozônio



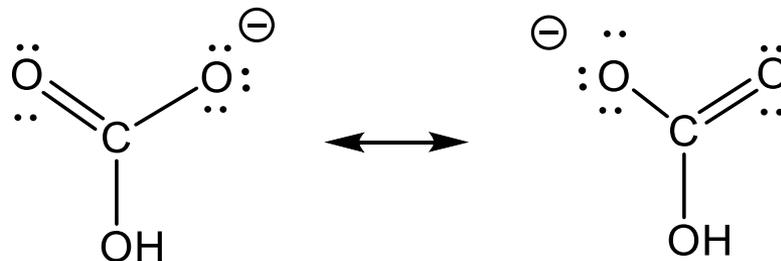
## Íon nitrato



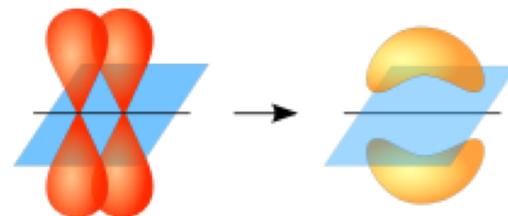
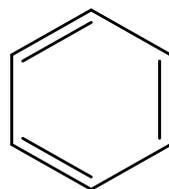
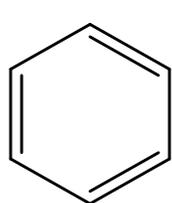
# Estruturas de Lewis

Estruturas de ressonância

Íon bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$

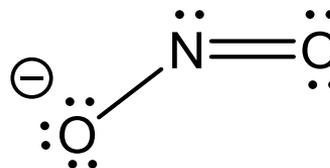
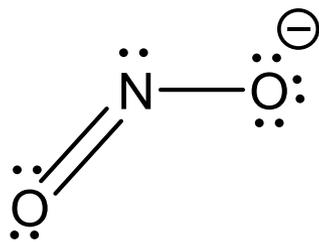


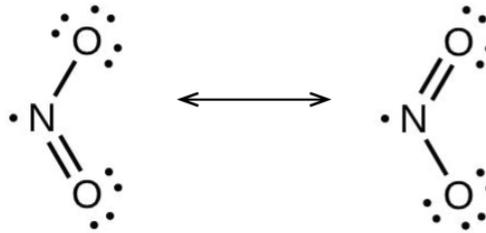
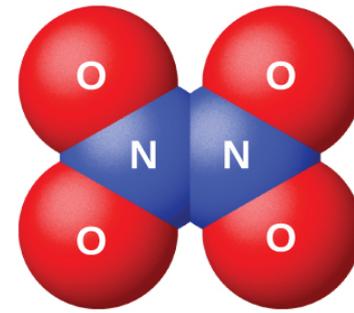
benzeno



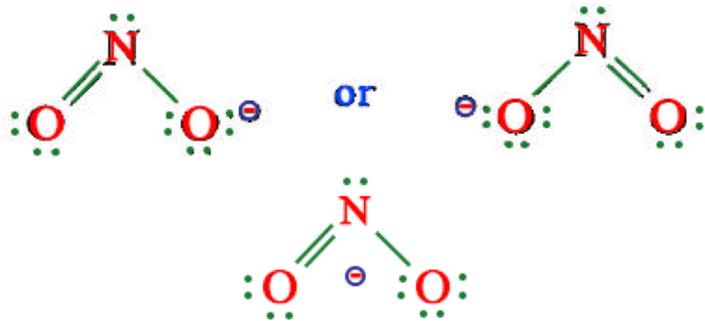
Two p-orbitals forming a  $\pi$ -bond

Íon nitrito,  $\text{NO}_2^-$

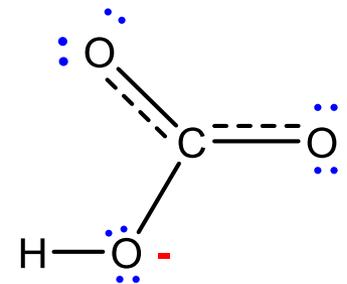


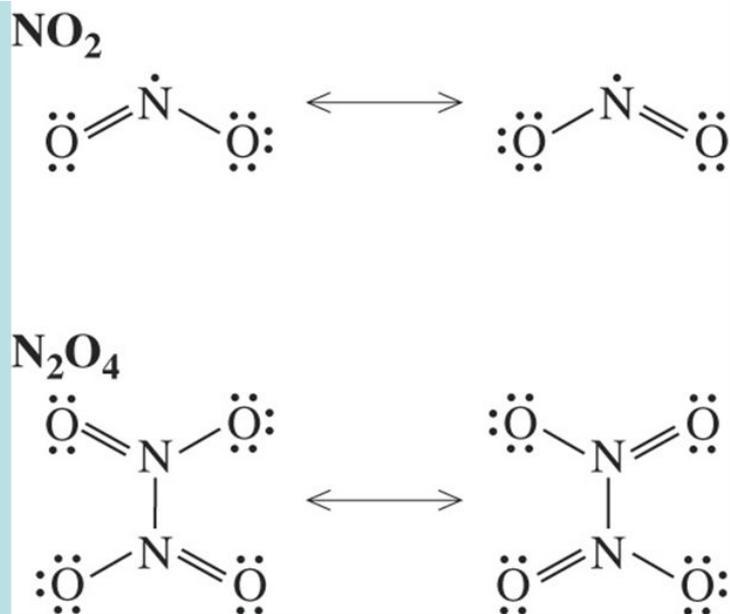


### Íon nitrito



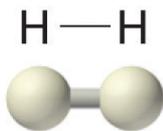
### Íon bicarbonato



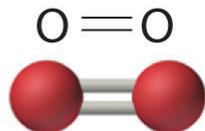


The Lewis structure of NO<sub>2</sub> indicates that the nitrogen atom has an unpaired electron. Two NO<sub>2</sub> molecules combine by using their unpaired electrons to form an N-N bond.

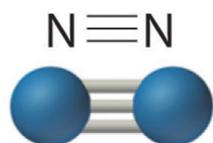




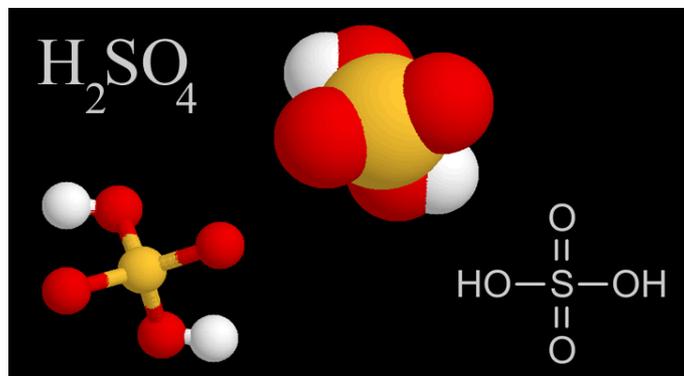
Single bond



Double bond

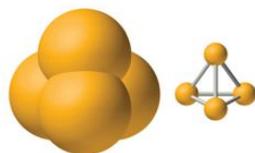


Triple bond

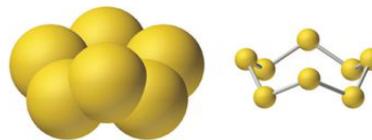


## Molecules

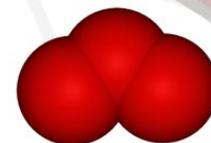
Polyatomic



Phosphorus  
( $P_4$ )



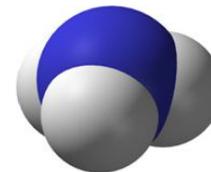
Sulfur  
( $S_8$ )



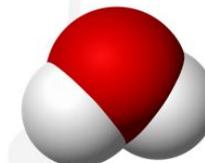
$O_3$



$CO_2$



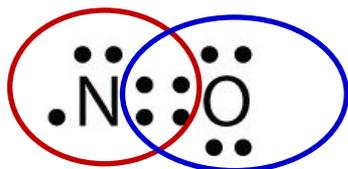
$NH_3$



$H_2O$

# Violações da Regra do Octeto

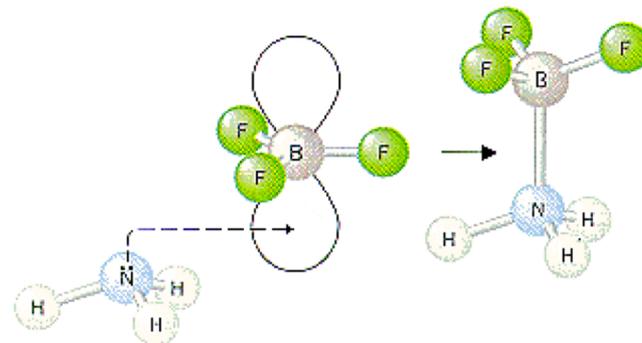
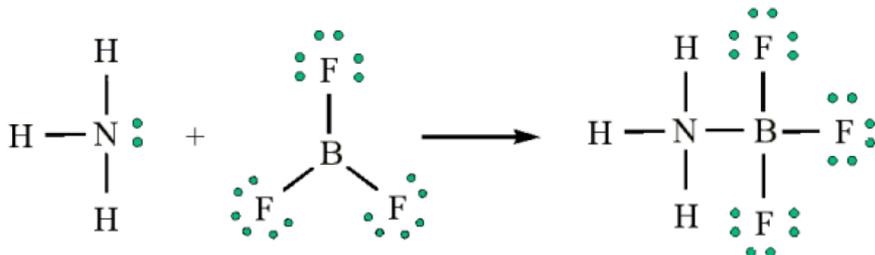
## Radicais Livres



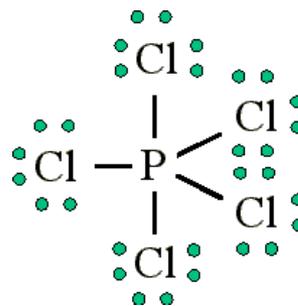
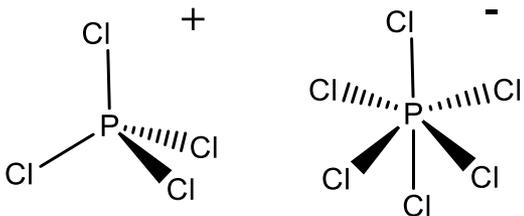
Espécies com número ímpar de elétrons



## Octetos Incompletos

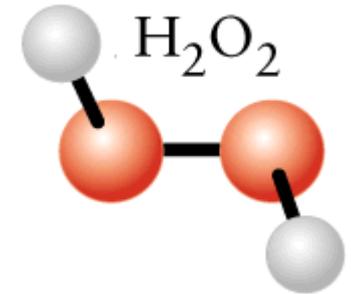
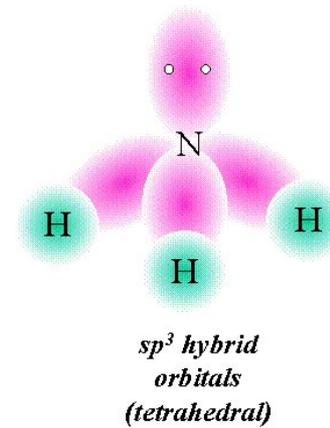
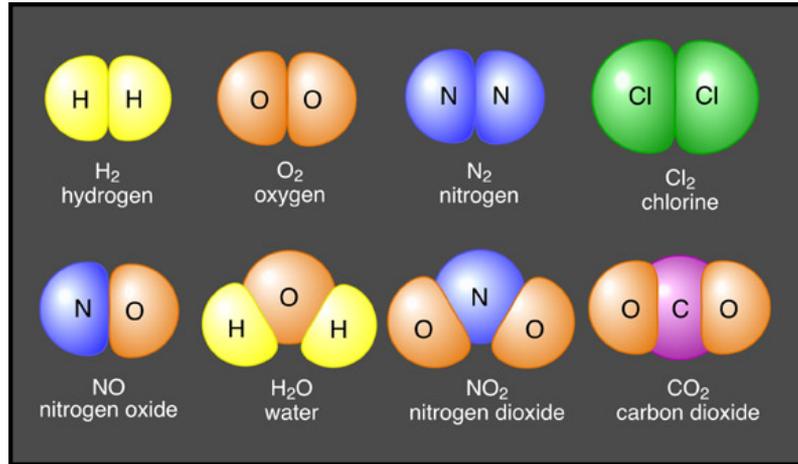


## Camadas de Valência Expandidas

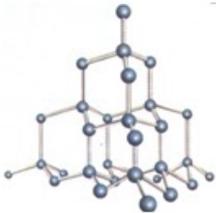


# COMPOSTOS COVALENTES

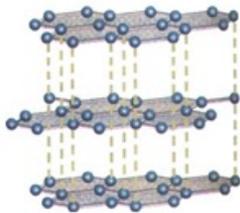
## MOLÉCULAS SIMPLES



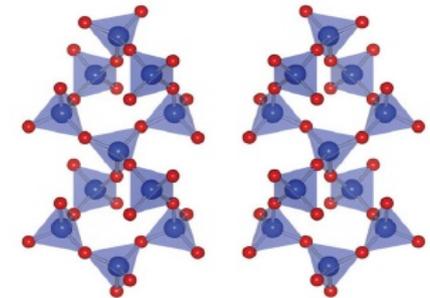
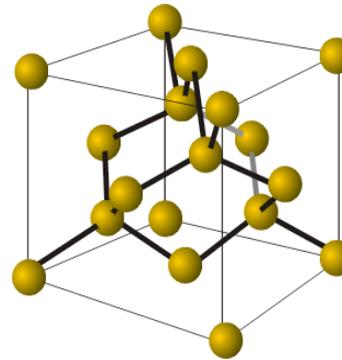
DIAMANTE



GRAFITE



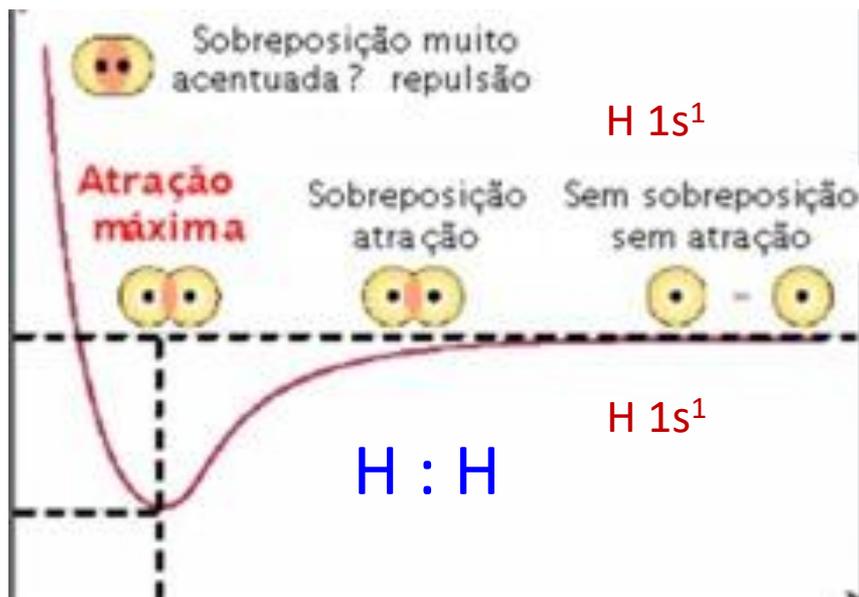
FULERENO



## ESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS

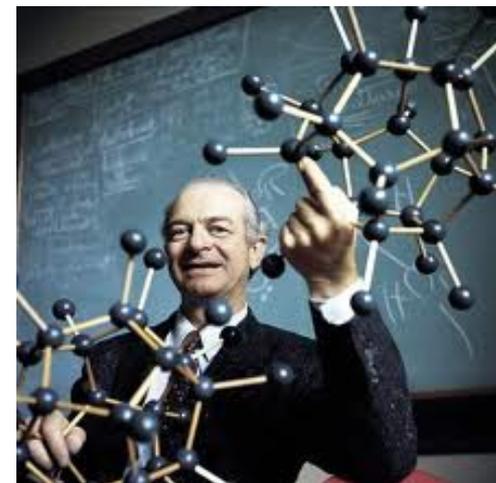
# Teoria da Valência

Foi a primeira teoria quanto-mecânica de ligação química a ser desenvolvida e pode ser considerada como uma forma de expressar os conceitos de Lewis em termos de função de onda. Nesta teoria considera-se a interação entre átomos, inicialmente separados, à medida que eles se aproximam para formar uma molécula.

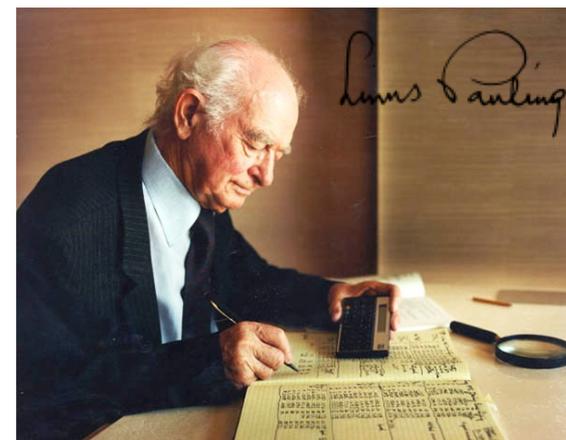


$$\Psi = \phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)$$

Esta é a função de onda não-normalizada para uma ligação H-H.



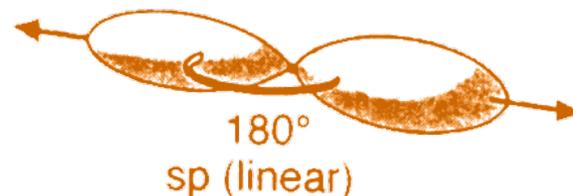
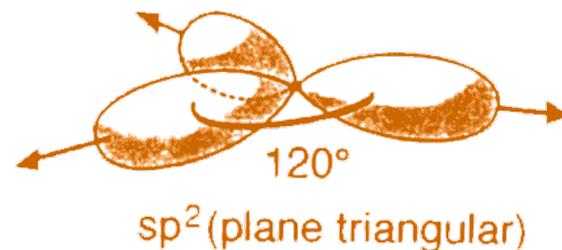
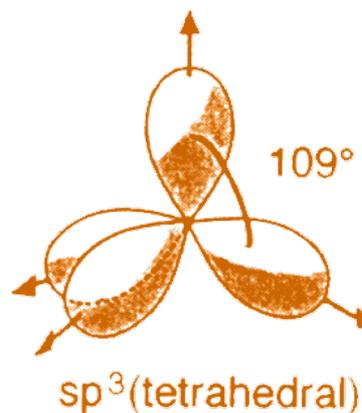
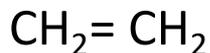
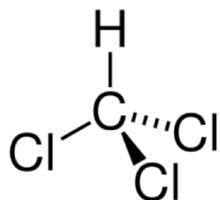
Linus Pauling



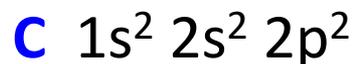
•*The Nature of the Chemical Bond IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms.*  
*J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 3570.*

# Hibridização

Pode explicar a geometria de várias moléculas e envolve a mistura de orbitais atômicos para formar os orbitais híbridos. Orbitais são decorrentes de cálculos matemáticos. Correspondem a regiões no espaço onde é mais provável encontrar os elétrons.



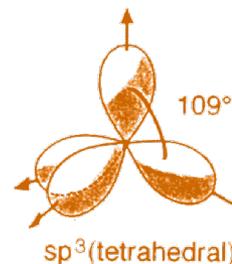
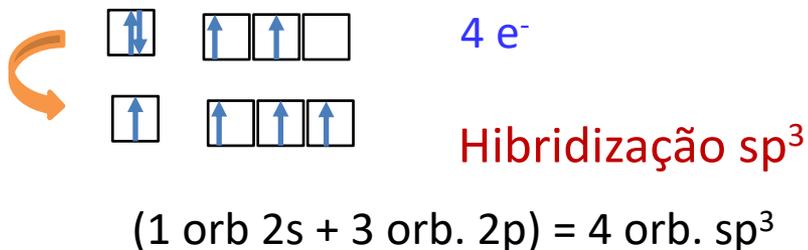
Que tipo de hibridização ocorre nestes diferentes compostos de Carbono?



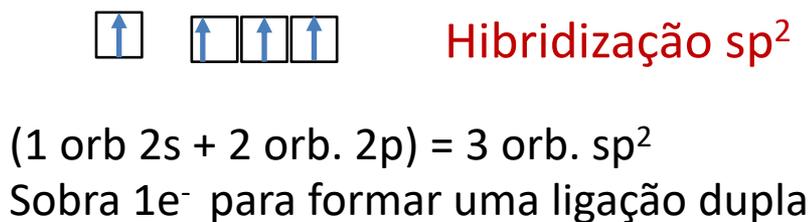
Ver **Anexos VII , VIII e IX** da Apostila da disciplina

# Compostos de Carbono

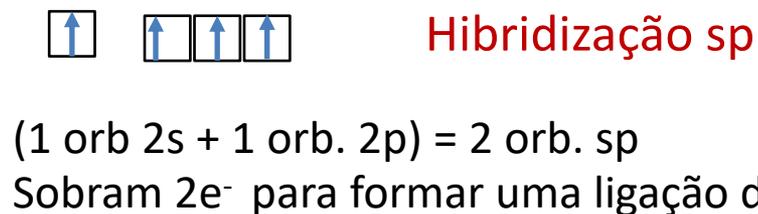
C (z=6)  $1s^2 2s^2 2p^2$



Ex.:  $CH_4$  metano, etano, butano, etc.

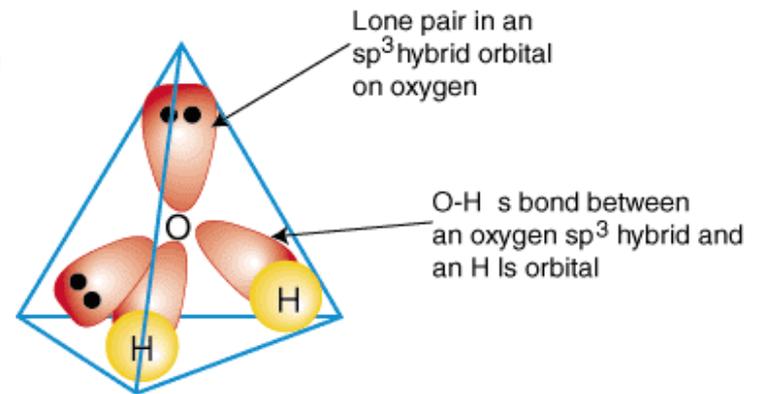
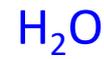
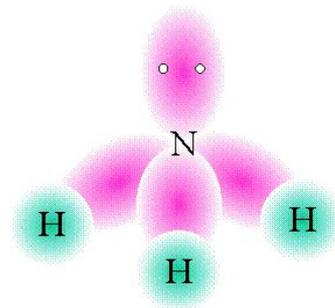
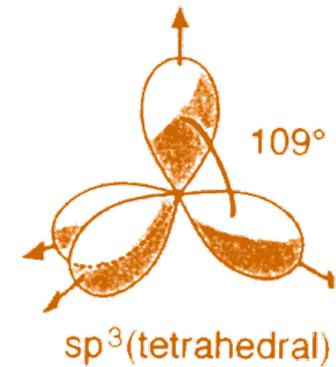
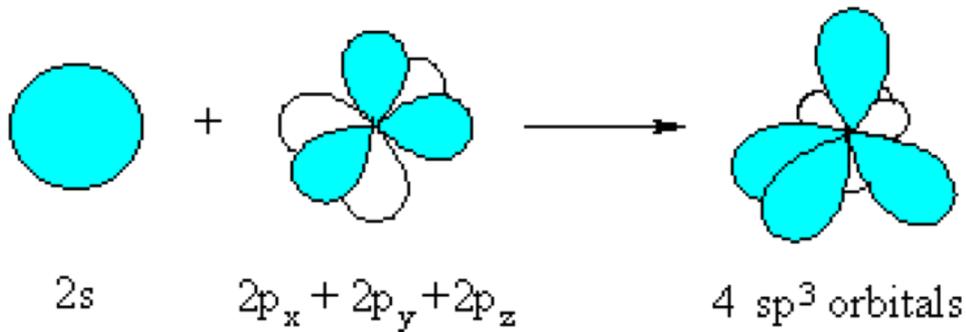


Ex.:  $C_2H_4$  eteno, formaldeído, benzeno, etc.



Ex.:  $C_2H_2$  acetileno, cianeto, etc.

# Hibridização



## Compostos polares

Dependendo da hibridização, tem-se uma **estrutura molecular** diferente, que pode explicar muitas das propriedades dos compostos.

## H<sub>2</sub>O - água

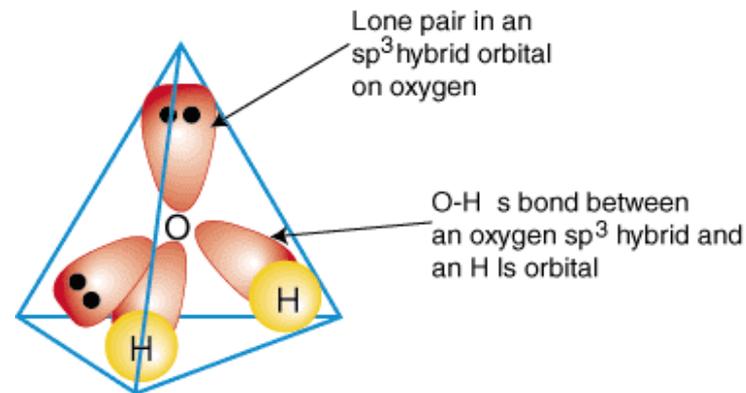
H (z=1) 1s<sup>1</sup>

O (z=8) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>      6 e<sup>-</sup>



Hibridização sp<sup>3</sup>

(1 orb 2s + 3 orb. 2p) = 4 orb. sp<sup>3</sup>



2 destes orbitais estão preenchidos e dois fazem ligação com um átomo de H

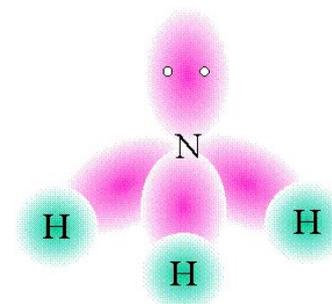
## NH<sub>3</sub> - amônia

N (z=7) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>      5 e<sup>-</sup>



Hibridização sp<sup>3</sup>

(1 orb 2s + 3 orb. 2p) = 4 orb. sp<sup>3</sup>



*sp<sup>3</sup> hybrid orbitals (tetrahedral)*

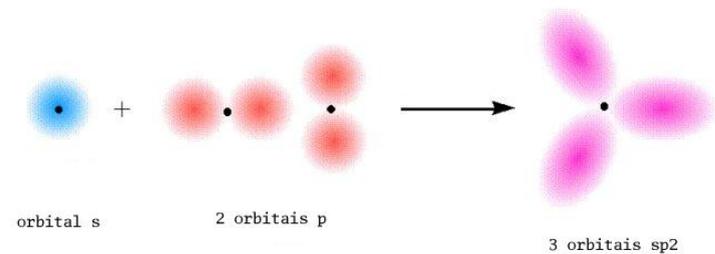
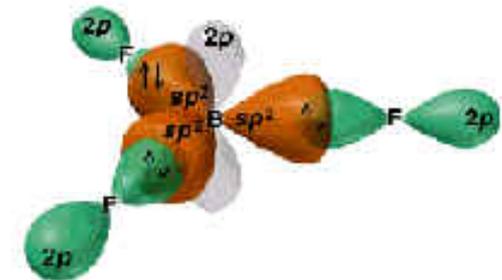
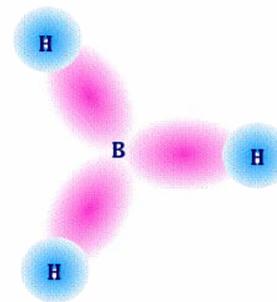
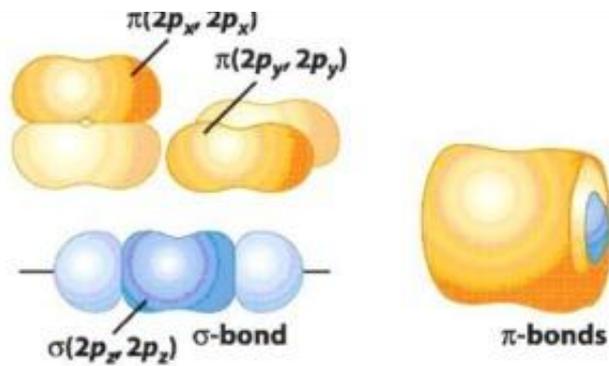
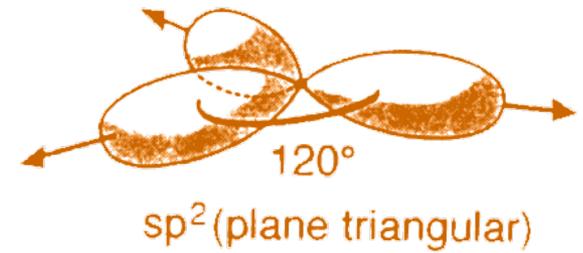
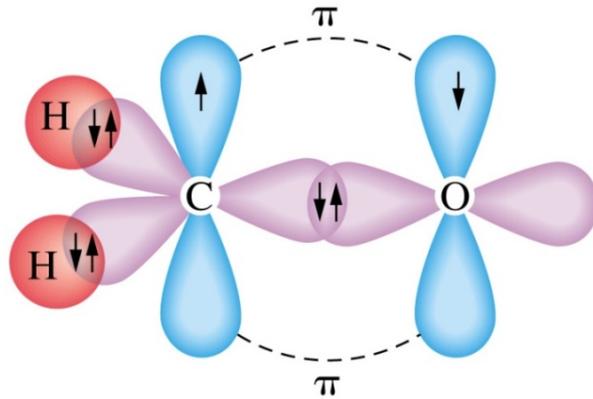
1 destes orbitais estão preenchidos e três deles fazem ligação com um átomo de H

# Hibridização

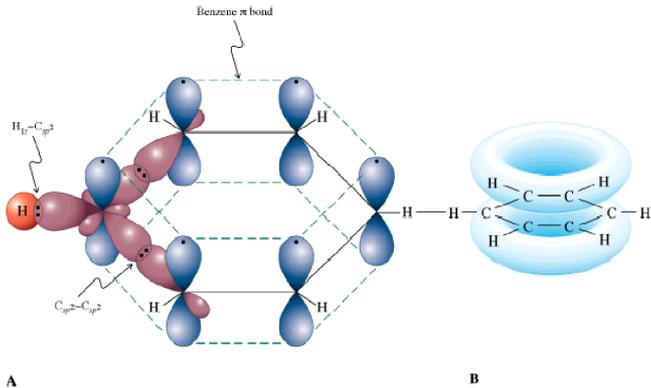
Este conceito ajudou a explicar a **geometria das moléculas e suas polaridades**.



formaldeído

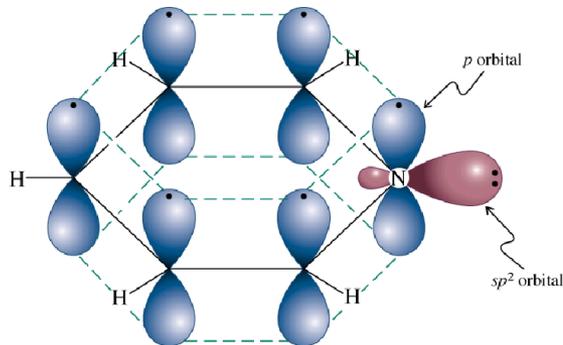


## Hibridização e geometria molecular



**Benzeno**

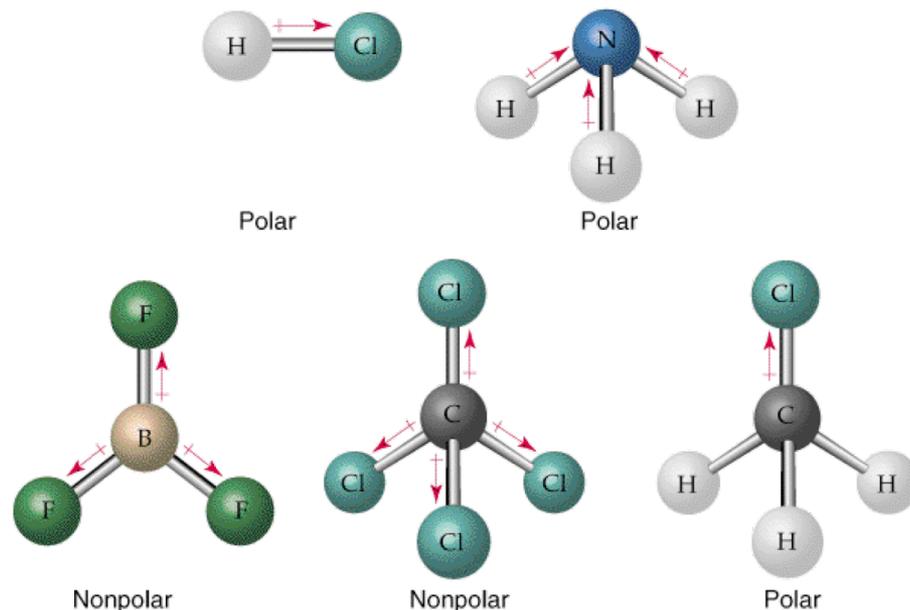
Elétrons delocalizados, nuvem eletrônica distribuída pelo anel



**Piridina**

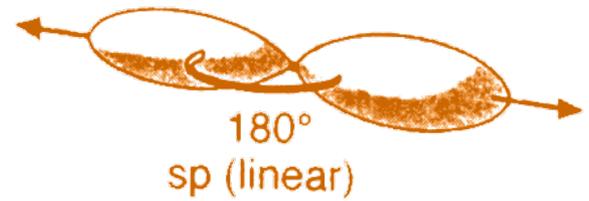
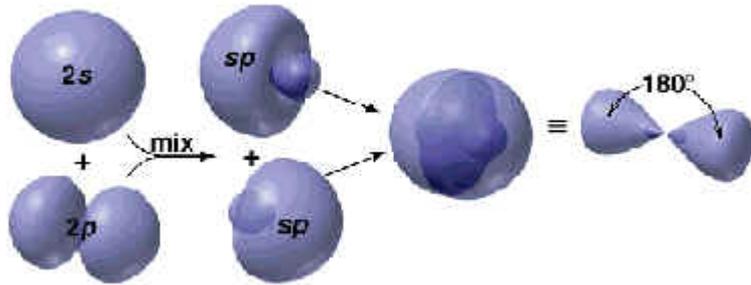
Hibridização	Orbitais atômicos combinados	geometria
sp	s + p <sub>x</sub>	Linear
sp <sub>2</sub>	s + p <sub>x</sub> + p <sub>y</sub>	Triangular
sp <sub>3</sub>	s + p <sub>x</sub> + p <sub>y</sub> + p <sub>z</sub>	tetraédrica
d <sub>2</sub> sp <sub>3</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> + d <sub>z<sup>2</sup></sub> + s + p <sub>x</sub> + p <sub>y</sub> + p <sub>z</sub>	octaédrica
dsp <sub>2</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> + s + p <sub>x</sub> + p <sub>y</sub>	Quadrado planar
dsp <sub>3</sub>	d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> + s + p <sub>x</sub> + p <sub>y</sub> + p <sub>z</sub>	Trigonal bipiramidal ou piramidal quadrada

# Polaridade das moléculas

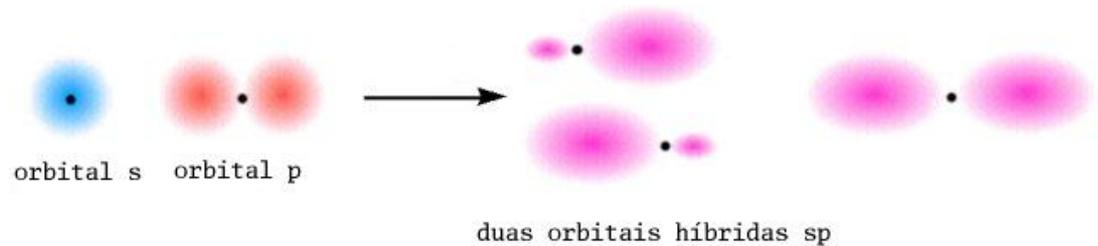
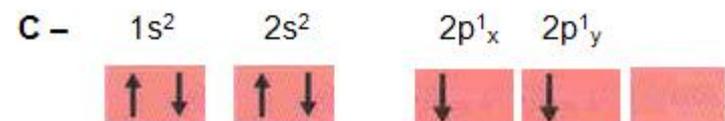
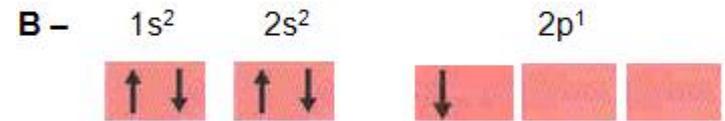
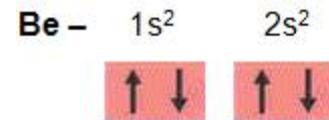
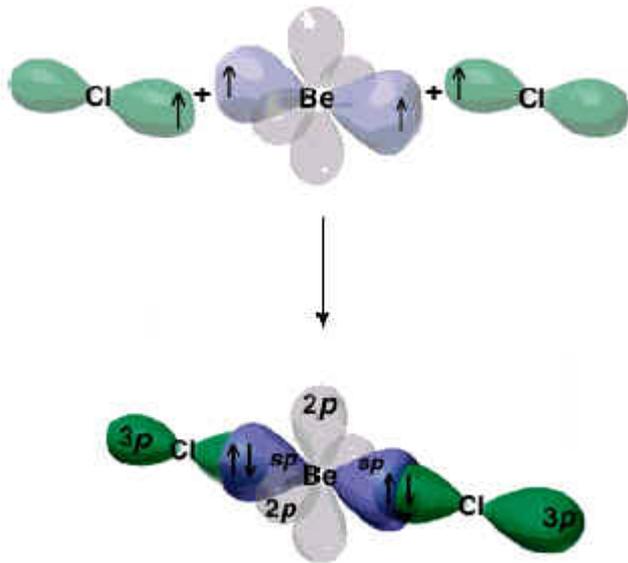


Substância	PF, °C	PE, °C	d, g/cm <sup>-3</sup>	Solub.	ε, Const. dielétrica
HCl	-114,2	-85	1,600 g/L	água	
H <sub>2</sub> O	0	100	0,9970	Etanol, acetona	80,1
BF <sub>3</sub>	-126,8	-101	2,975 g/L	água	
CCl <sub>4</sub>	-23	76,8	1,594	Etanol, eter	2,238
CH <sub>3</sub> Cl	-97,7	-24,0	0,911	Água	10,0

# Hibridização

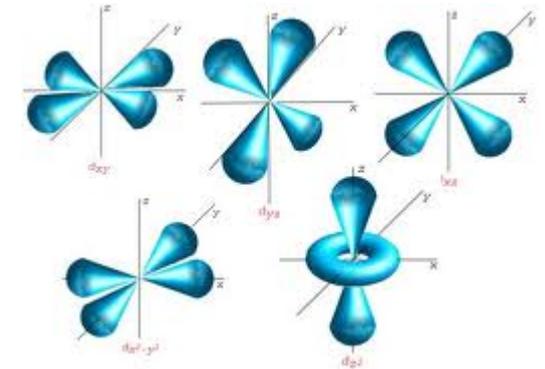


## BeCl<sub>2</sub>

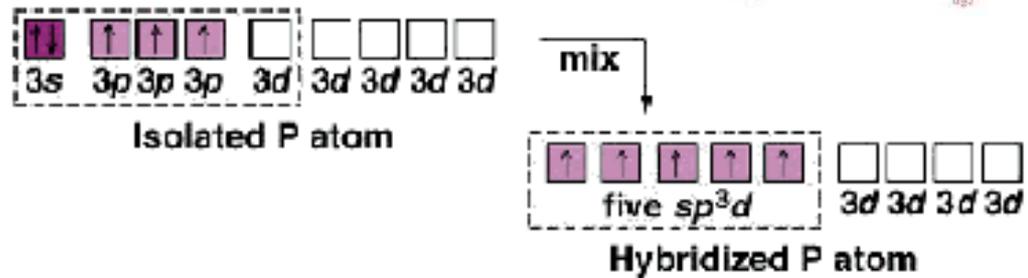
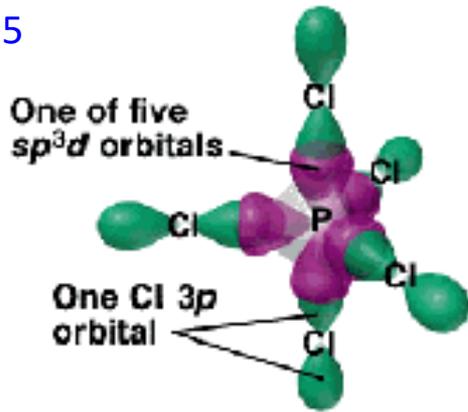


# Hibridização

Pode envolver também outros orbitais:

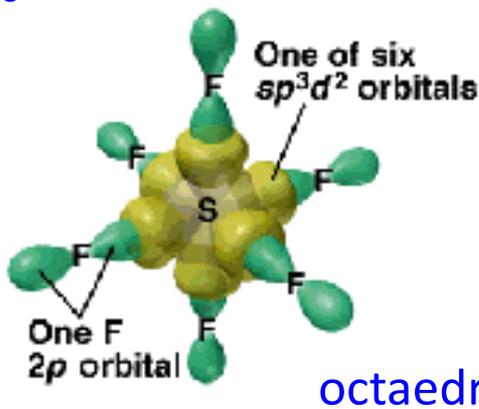


$\text{PCl}_5$

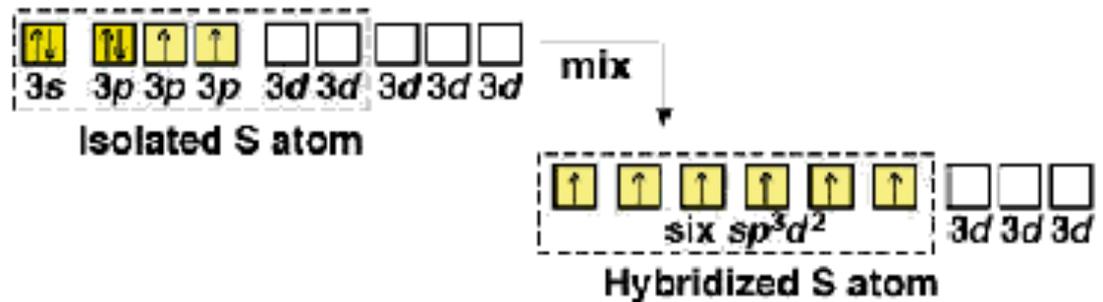


Bi-prisma de base triangular

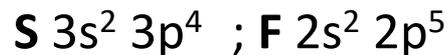
$\text{SF}_6$



octaedro



Configuração eletrônica:



A chamada estrutura de Lewis nos auxilia na identificação de pares de elétrons compartilhados e pares isolados. Simplificadamente, numa estrutura de Lewis aplica-se a chamada **teoria de repulsão dos pares eletrônicos no nível de valência (RPENV)** ou valence-shell electron-pair repulsion (VSPER) theory para determinar a **geometria molecular**.

Essa teoria: **RPENV ou VSPER**, estabelece que pares de elétrons de repelem, quer estejam compartilhados ou não. Assim, se localizarão ao redor do núcleo do átomo o mais distante possível, uns dos outros, de modo a minimizar essa repulsão. A teoria tem seu foco nos grupos de elétrons.

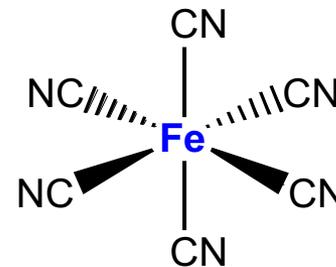
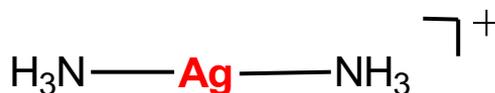
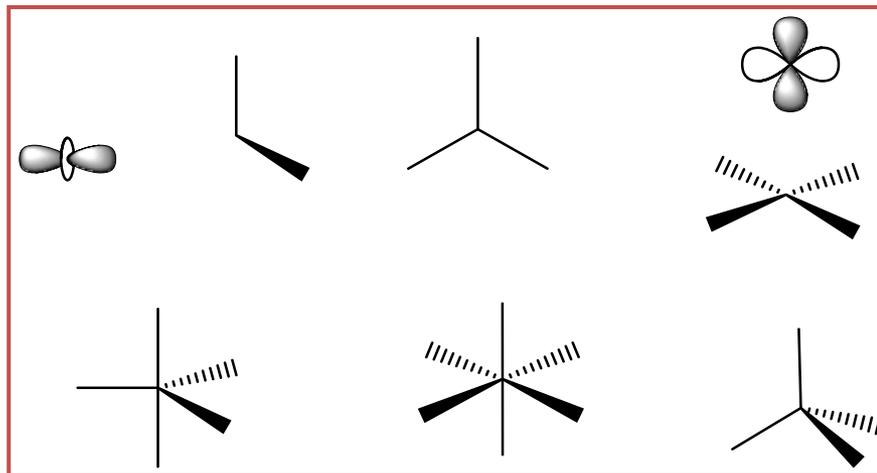
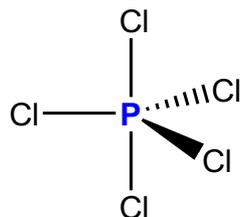
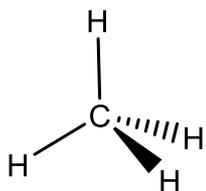
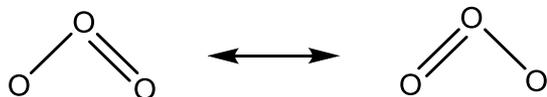
Um **grupo de elétrons** pode ser um par eletrônico isolado, um único elétron desemparelhado, uma ligação simples, dupla ou tripla num átomo central. Ao usar essa teoria, um par de elétrons numa ligação ou pares de elétrons isolados ajudam a determinar a forma (geometria) da molécula. E a partir da geometria pode-se verificar se a molécula será polar ou não.

# Modelo VSPER

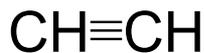
**VSPER** = Repulsão dos pares eletrônicos no nível de valência  
(sigla em inglês)

Esse modelo prevê com boa precisão a forma espacial de moléculas e íons comuns. Procura localizar os **pares de elétrons** na molécula o mais simetricamente e o mais distante possível um dos outros.

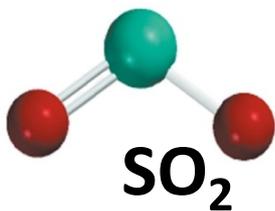
Exemplos:



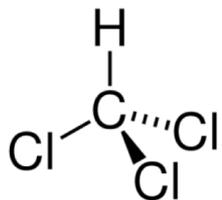
# Simetrias ou Formas Espaciais Moleculares



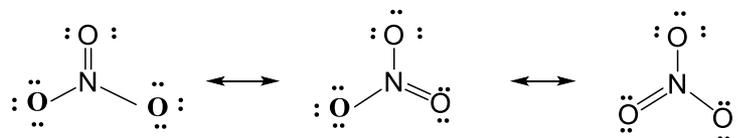
linear



angular

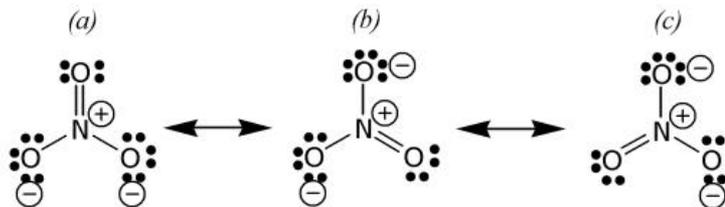
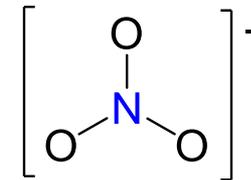


tetraédrica

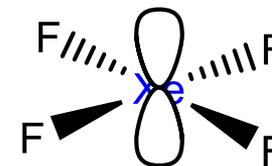
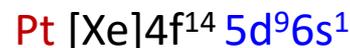
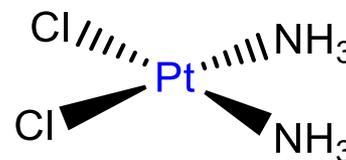
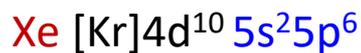
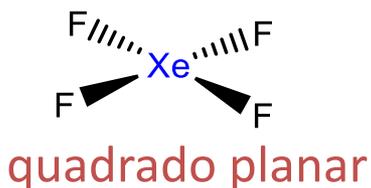
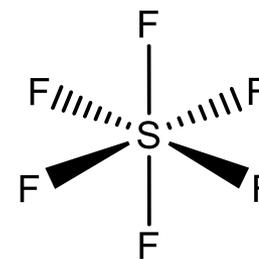


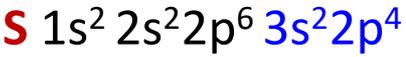
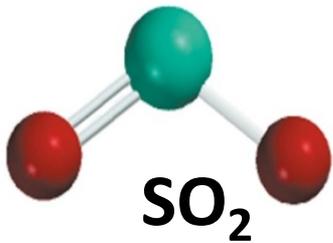
trigonal planar

Estruturas de ressonância



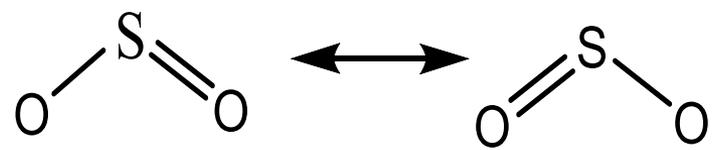
octaédrica



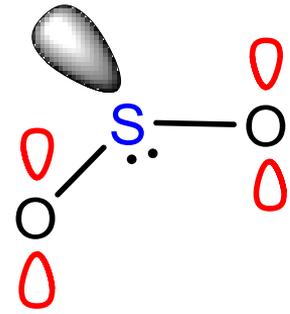


**Hibridização  $sp^2$**

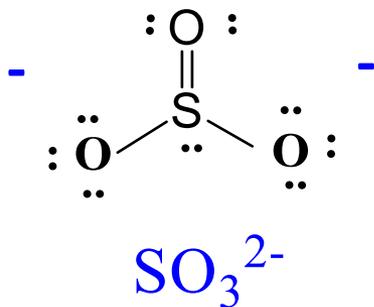
$(1 \text{ orb } 2s + 2 \text{ orb. } 2p) = 3 \text{ orb. } sp^2$



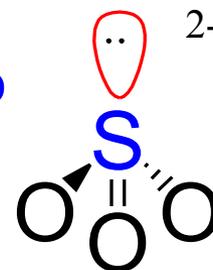
Estruturas de ressonância



Forma-se uma ligação  $\sigma$  com cada átomo de O e uma ligação  $\pi$  com um deles



Íon sulfito



Átomo O  $1s^2 2s^2 2p^4$

Ânion O<sup>-</sup>  $1s^2 2s^2 2p^5$

S  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

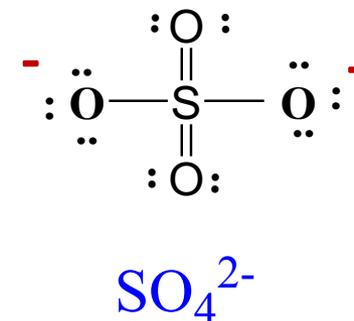
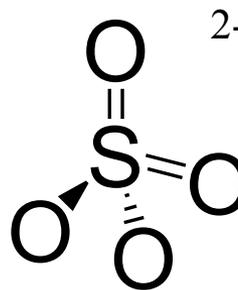
$6e^-$



Hibridização  $sp^3$

$(1 \text{ orb. } 2s + 3 \text{ orb. } 2p) = 4 \text{ orb. } sp^3$

Íon sulfato



# Estruturas de ressonância

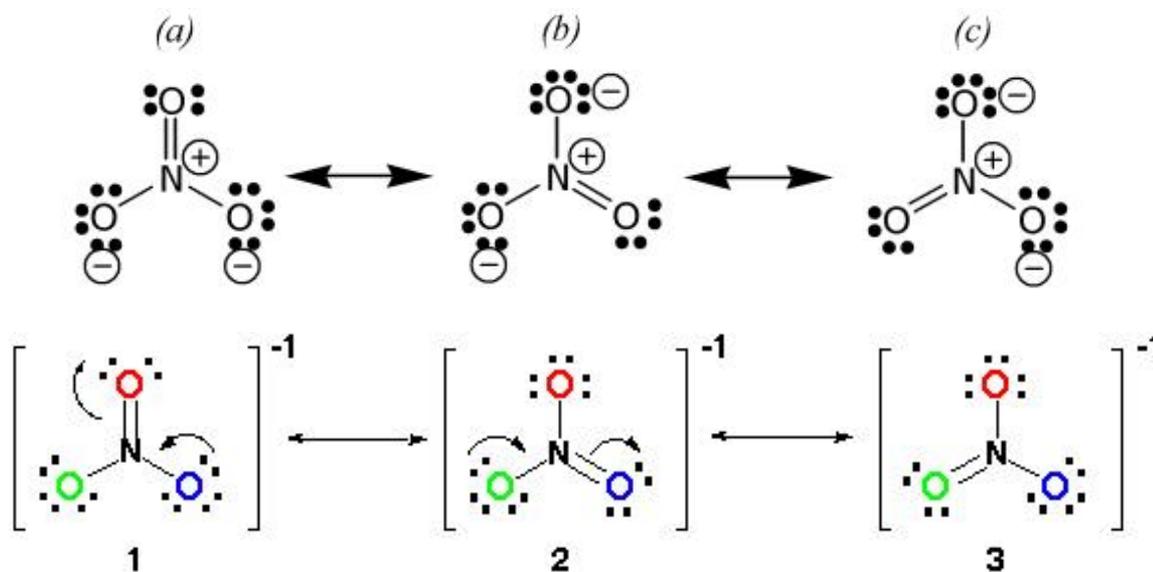
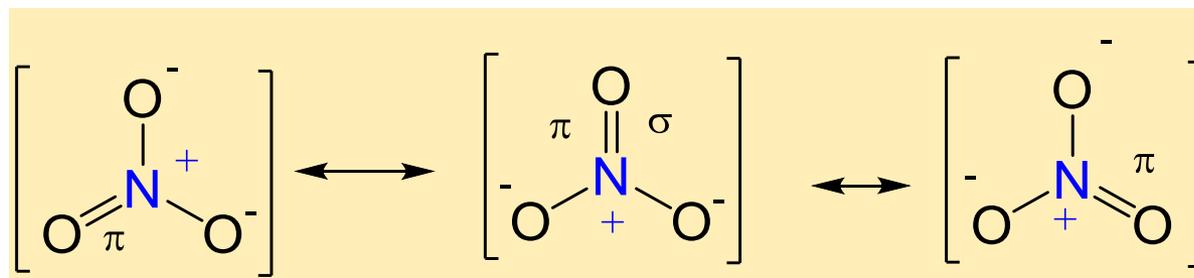
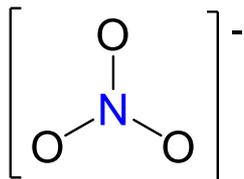
N [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>  
Hibridização sp<sup>2</sup>

O [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>  
Hibridização sp<sup>2</sup>

Íon nitrato

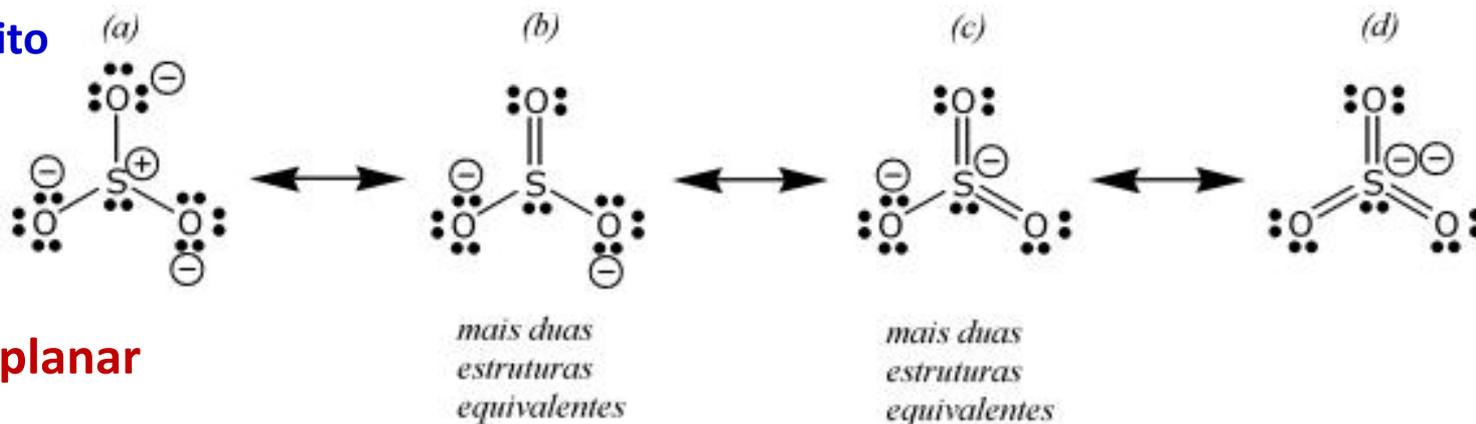


trigonal planar

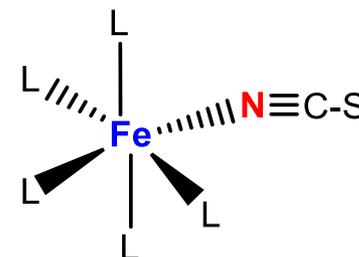
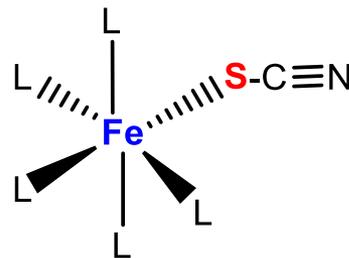
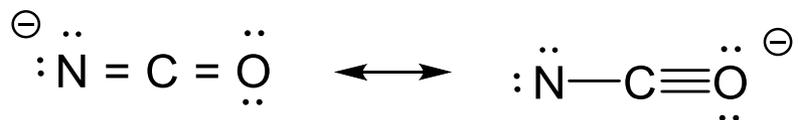


# Estruturas de ressonância

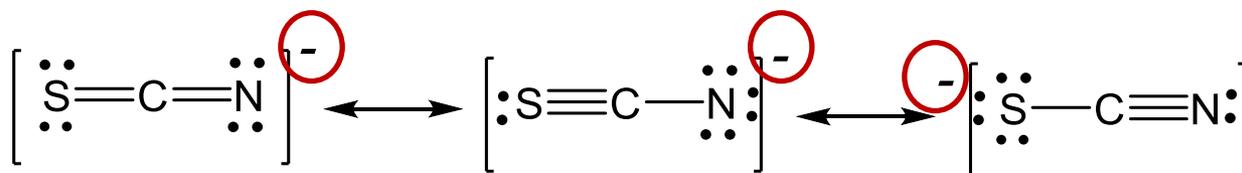
## Íon sulfito



## Íon cianato

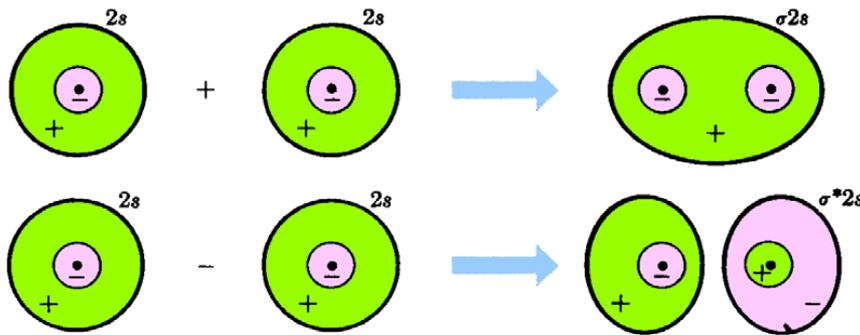


## Íon tiocianato

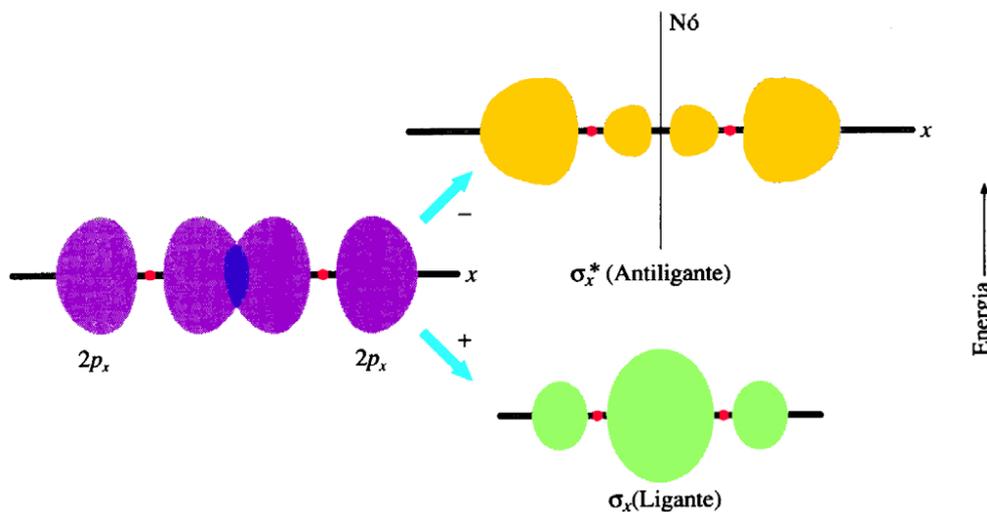


# Teoria dos Orbitais Moleculares (OM)

Segundo esta teoria os OM são formados a partir da combinação de orbitais atômicos com simetria favorável. Orbitais moleculares formados por orb. atômicos na direção (eixo) de ligação são denominados  $\sigma$ , enquanto que OM formados a partir de orbitais atômicos perpendiculares ao eixo de ligação são denominados  $\pi$ .



Formação de OM  $\sigma_{2s}$  ligante e  $\sigma_{2s}^*$  antiligante, a partir de **orbitais atômicos 2s**.

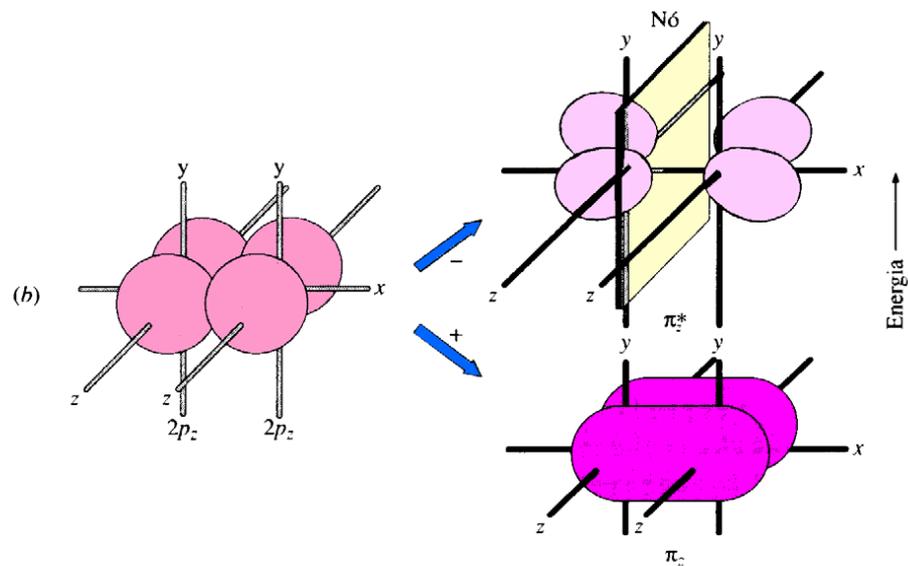
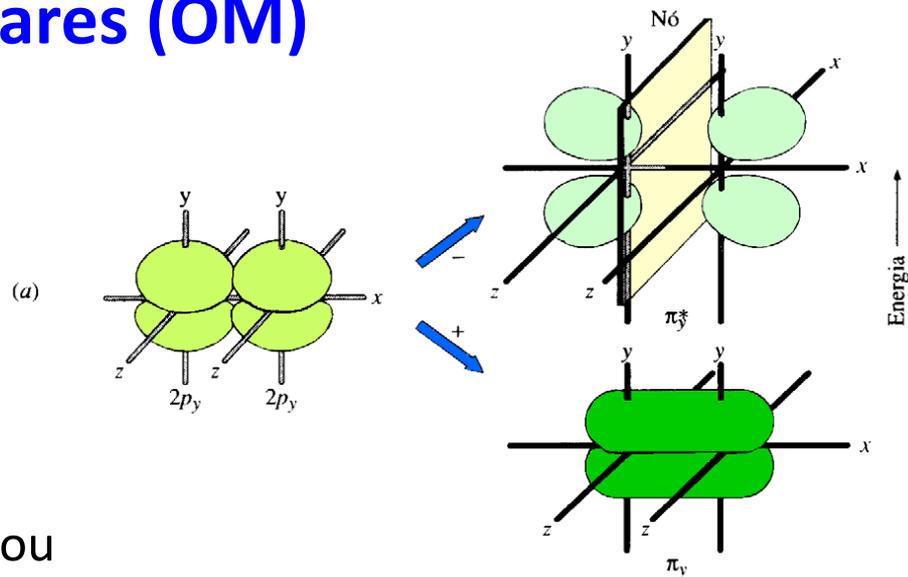


Formação de OM ligante  $\sigma$  e OM antiligante  $\sigma^*$  a partir da combinação de **orbitais atômicos 2p**.

# Teoria dos Orbitais Moleculares (OM)

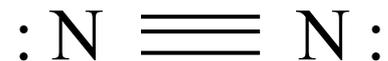
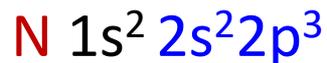
Combinação de orbitais p (eixos y ou z) para formar um OM ligante ( $\pi_y$  OU  $\pi_z$ ) ou um OM antiligante ( $\pi_y^*$  OU  $\pi_z^*$ ).

Correspondem às **ligações duplas ou triplas**.

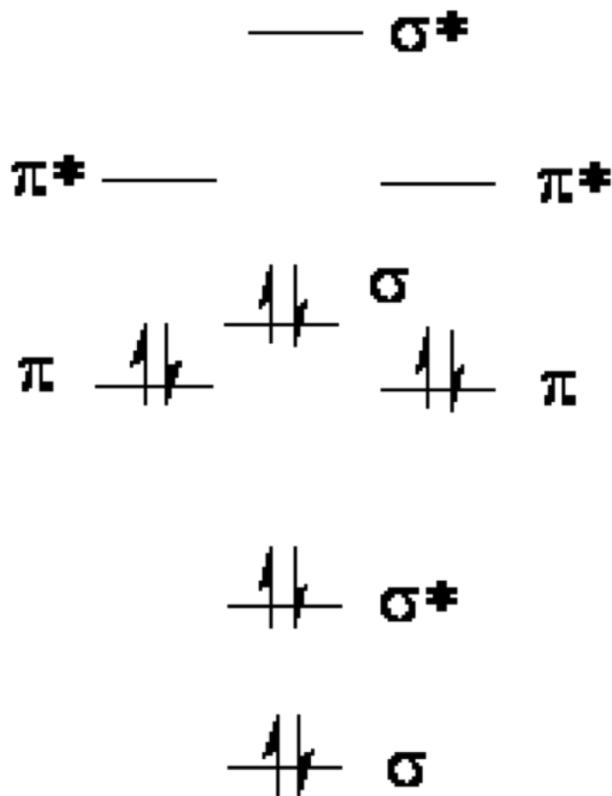


# Teoria dos Orbitais Moleculares

O.M. para a molécula  $N_2$



diamagnético

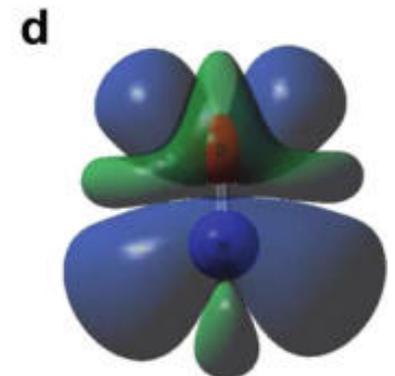
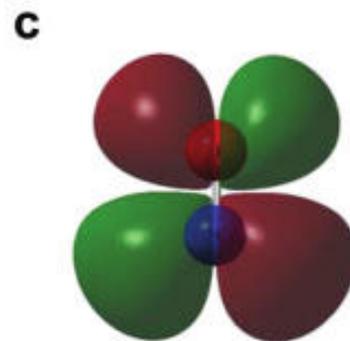
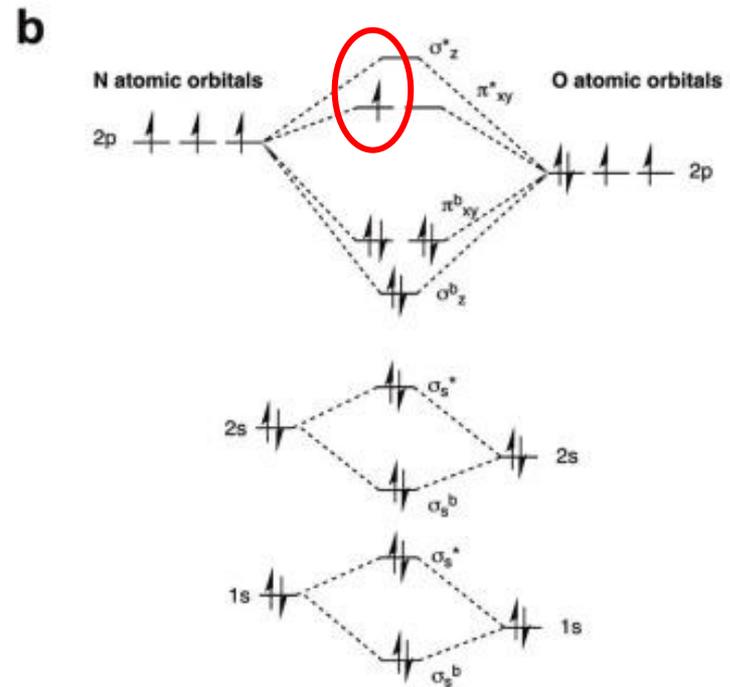
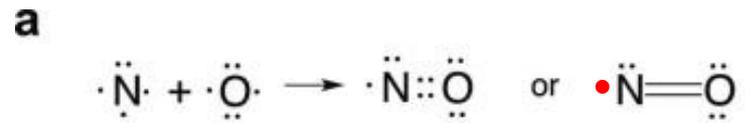


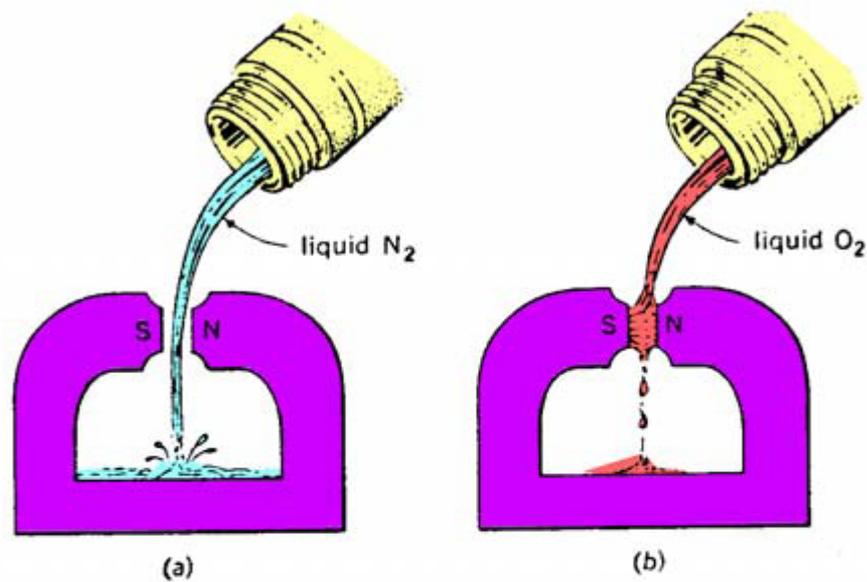
Formam-se ligações do tipo :  
 $\sigma$  (sigma) e  $\pi$  (pi).

Os elétrons de cada átomo vão sendo alocados nos orbitais de menor energia (ligantes e não-ligantes) da molécula resultante.

## O.M. para a molécula NO

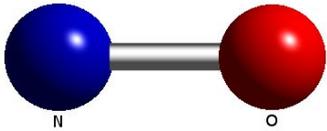
(a) Estrutura de Lewis structure/ligação de valência para NO, (b) Diagrama de orbitais moleculares para NO, (c) OM com elétron isolado (SOMO) no NO (d) densidade de spin na molécula NO.



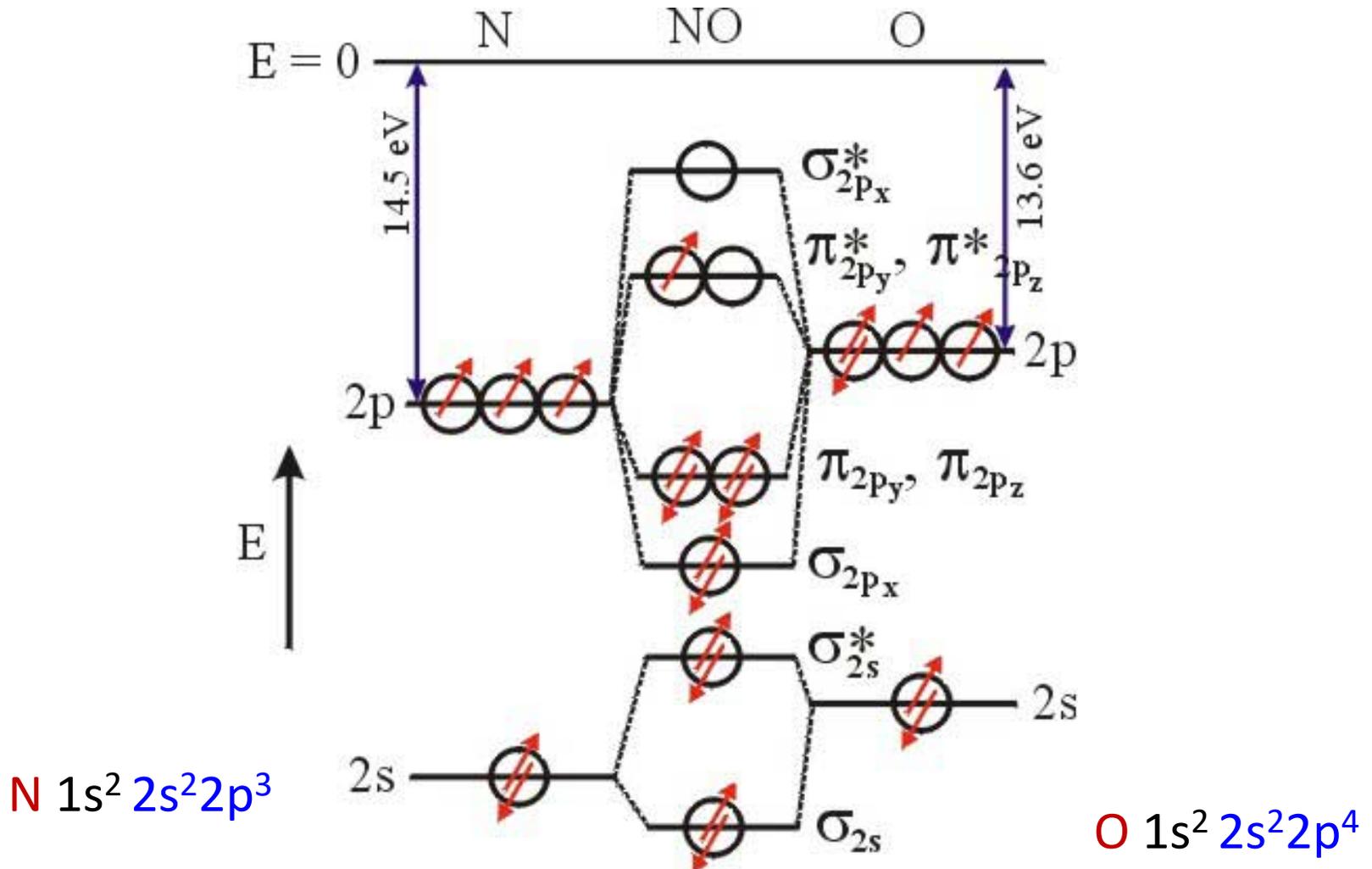


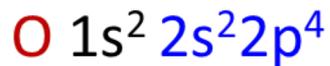
A Teoria dos OM conseguiu explicar porque **N<sub>2</sub> líquido** (PF, 77K) passa pelos polos de um ímã, enquanto **O<sub>2</sub> líquido** (PF, 90K) fica retido ou atraído. A molécula de nitrogênio é **diamagnética** e a de oxigênio é **paramagnética** (elétrons desemparelhados).

nitric oxide



## Composto paramagnético

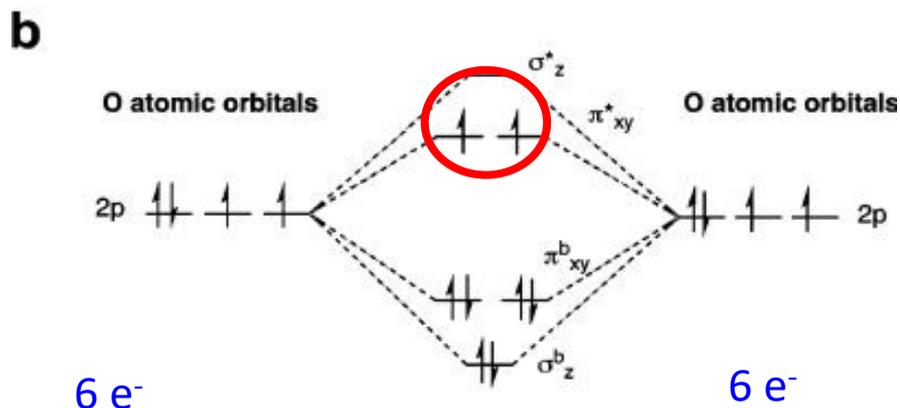




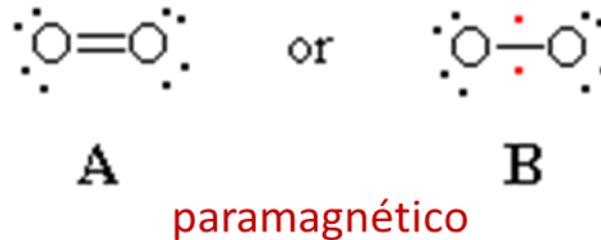
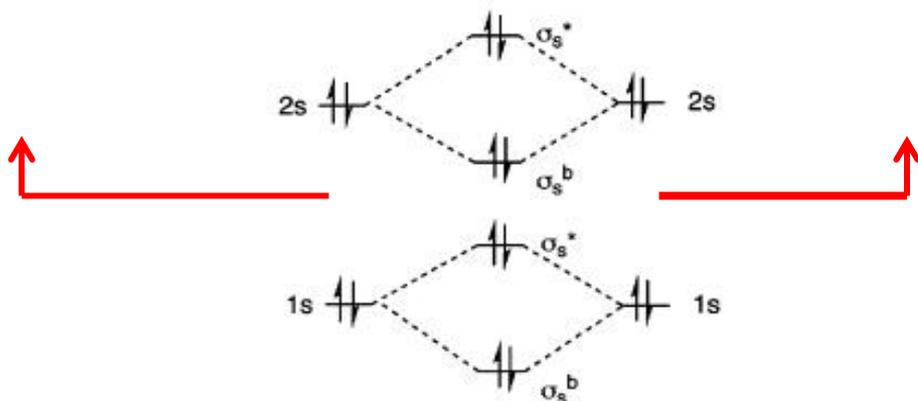
O.M. para a molécula  $O_2$



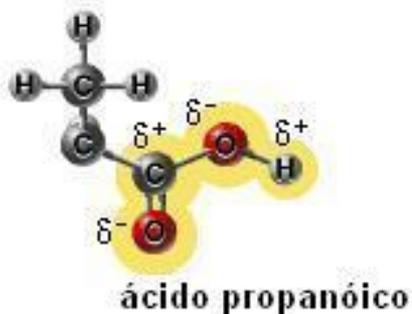
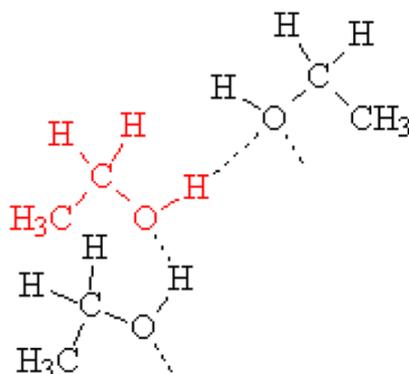
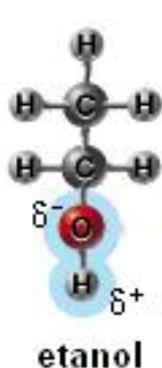
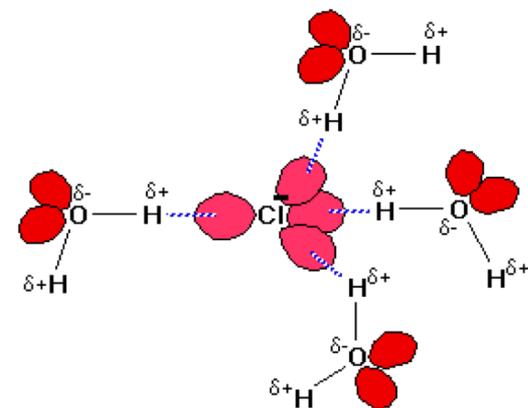
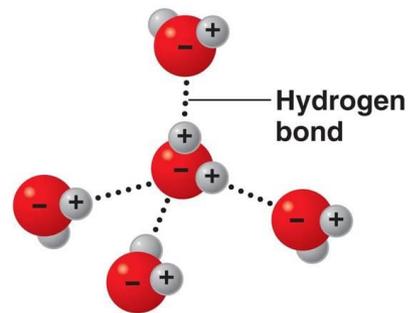
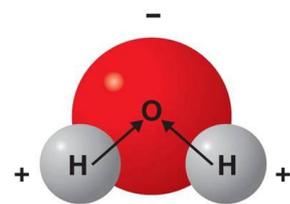
O.M.



(a) Estrutura de Lewis e ligação de valência para a molécula  $O_2$ . (b) Diagrama de orbitais moleculares para  $O_2$ .

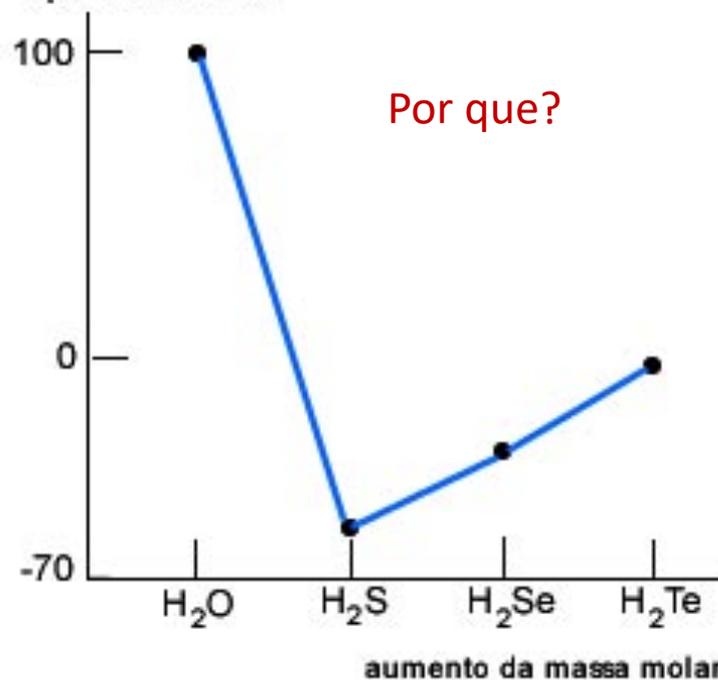


# Interações intermoleculares



O PE de uma substância reflete mais as interações **intermoleculares**, que as **intramoleculares**

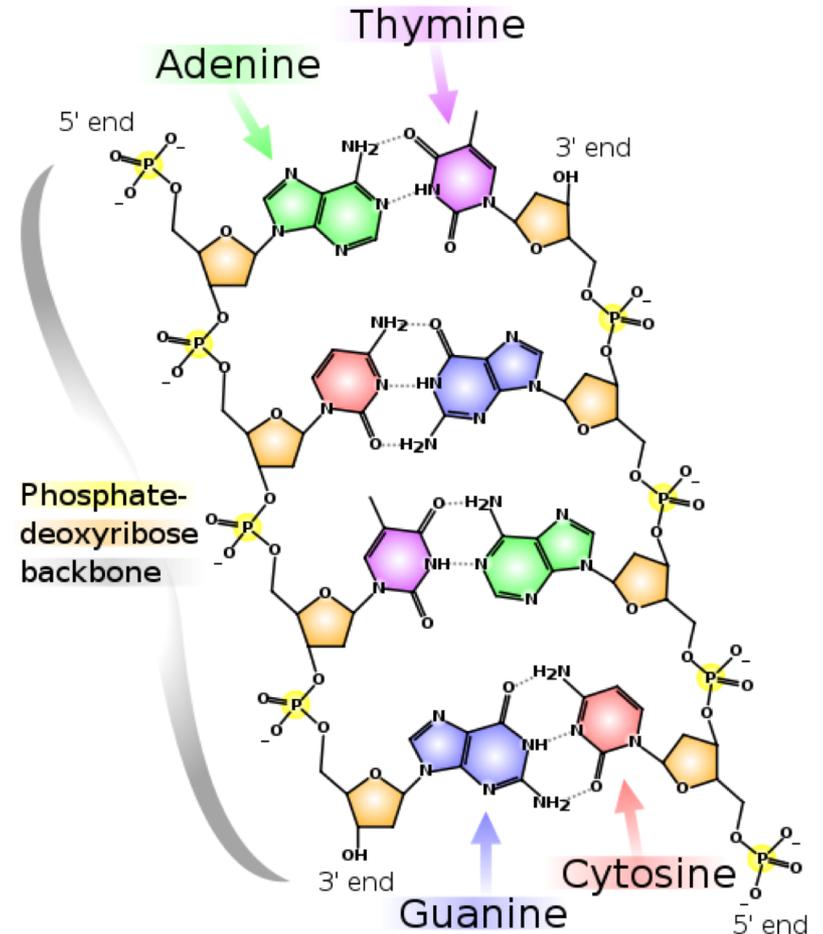
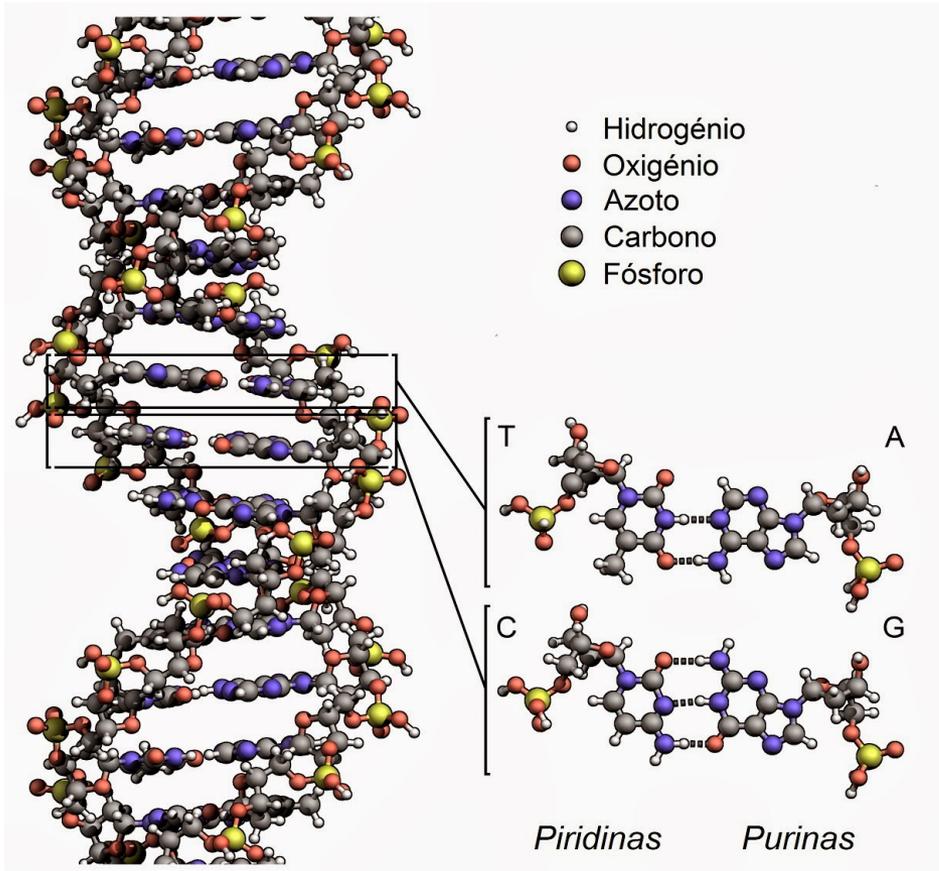
Temperatura de ebulição à pressão de 1 atm



# Ligações de Hidrogênio

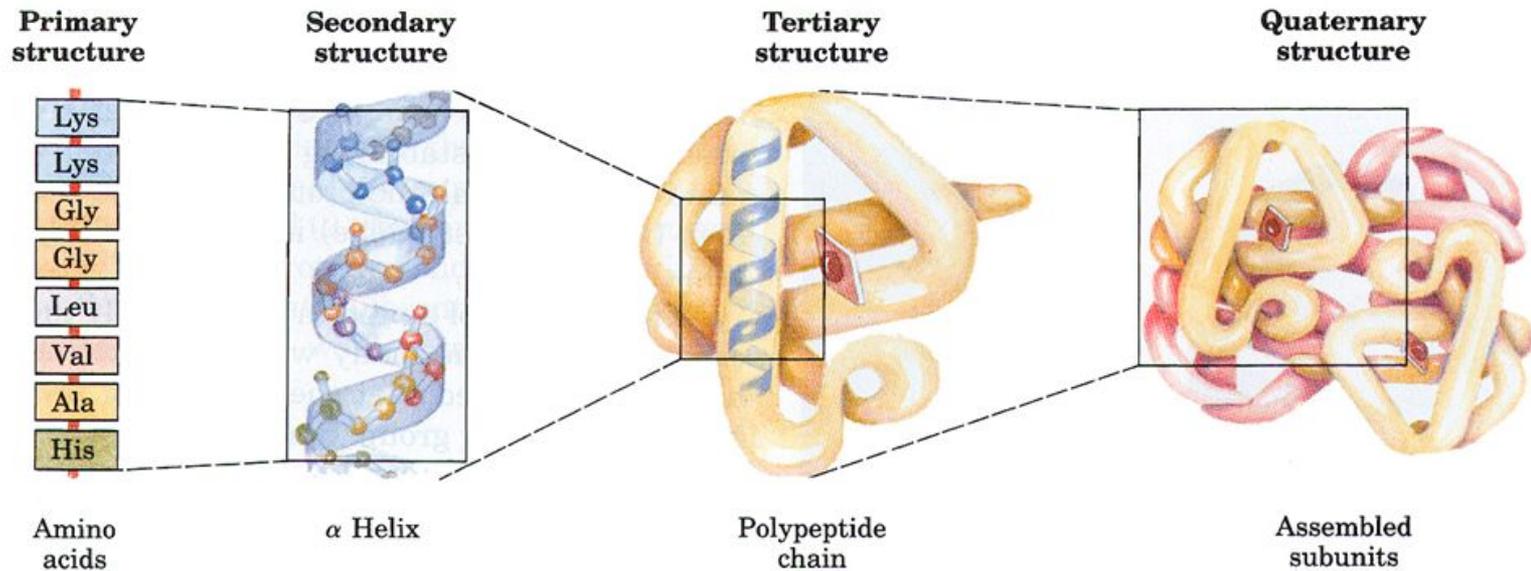
Em moléculas envolvendo átomos de **alta eletronegatividade**, é comum verificar-se a formação de ligações de hidrogênio, como por exemplo em:

## Estrutura do DNA

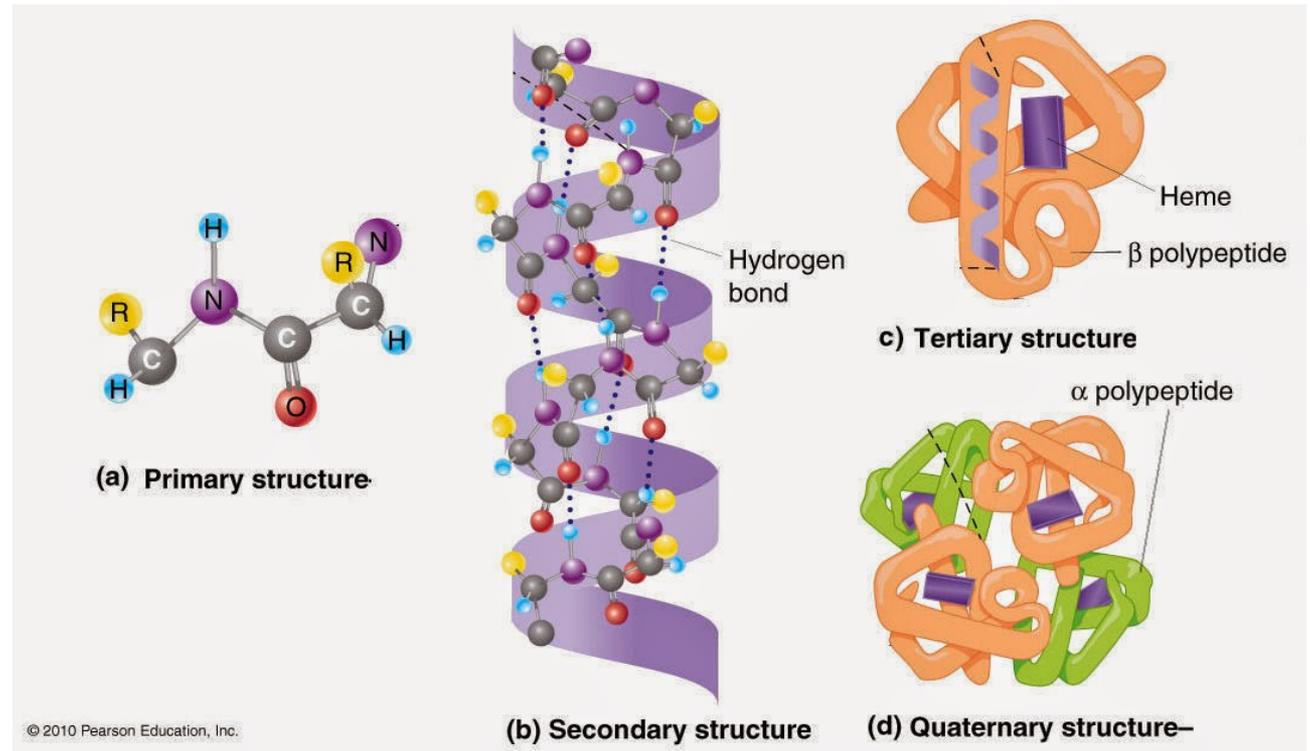


# Estructuras de proteínas

## Proteins have four levels of organization



# Estruturas de Proteínas



hemoglobina



Proteína MnSOD humana  
(presente na mitocôndria)

4 subunidades, cada uma contendo um íon de Mn

# Estrutura e Propriedades de Ligação

Uma ligação química é caracterizada por seu comprimento e sua força.

**Comprimento** = distância que separa os centros de dois átomos ligados entre si.

**Força** de uma ligação = é medida pela entalpia média de dissociação (rompimento) da ligação

Substância	Compr., r/pm
H <sub>2</sub>	74
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	160
F <sub>2</sub>	144
Cl <sub>2</sub>	199
Br <sub>2</sub>	
I <sub>2</sub>	267
N <sub>2</sub>	109
O <sub>2</sub>	121

A entalpia média de ligação é calculada para uma série de ligações em moléculas diferentes.

Ex.:

Si-Si **274 kJ/mol**

em Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 226 kJ/mol

em Si<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

322 kJ/mol

Entalpia média de ligação, $\Delta H$	L, kJ/mol
H - H	436
C - H	412
C - C	348 (1)* 612 (2) 837 (3) 518 (a)
N - H	388
O - H	463
O - O	146(1) 497 (2)
N - N	163 (1) 409 (2) 946 (3)

\* Ordem de ligação; a = aromático

## Ordem de ligação:

Quantifica o número de ligações entre dois átomos no formalismo de orbitais moleculares. Quanto maior a ordem de ligação, maior é a força desta ligação.

A ordem de ligação,  $b$ , contabiliza um par de elétrons (em um orbital ligante) compartilhado entre dois átomos, como uma “ligação” e um par de elétrons em um orbital antiligante como uma “anti-ligação”:

$$B = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

$n$  = número de elétrons em orbitais ligantes

$n^*$  = número de elétrons em orbitais antiligantes.

Ex.: molécula  $O_2$

$$2\sigma_g^2 \mathbf{2\sigma_u^2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \mathbf{1\pi_g^2} \quad b = \frac{1}{2} (2 + 4 + 2 - 2 - 2) = 2$$

Íon superóxido,  $O_2^-$

$$2\sigma_g^2 \mathbf{2\sigma_u^2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \mathbf{1\pi_g^3} \quad b = \frac{1}{2} (2 + 4 + 2 - 2 - 3) = 1,5$$

Íon peróxido,  $O_2^{2-}$

$$2\sigma_g^2 \mathbf{2\sigma_u^2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \mathbf{1\pi_g^4} \quad b = \frac{1}{2} (2 + 4 + 2 - 2 - 4) = 1$$

\* Orbitais em negrito são antiligantes

Entalpias de ligação:

O–O 146 kJ/mol ( $H_2O_2$ )

O=O 496 kJ/mol ( $O_2$ )

Distância de ligação

O-O aumenta se a ordem de ligação diminui

Átomo	Raio covalente, $r_{\text{cov}}/\text{pm}$
H	37
C	77 (1)* 67 (2) 60 (3) 70 (a)
N	74 (1) 65 (2) 54 (3)
O	66 (1) 57 (2)
F	64
Si	118
P	110
S	104
Cl	99

\* Ordem de ligação

A contribuição de um átomo para uma ligação covalente é denominada **raio covalente do elemento**.

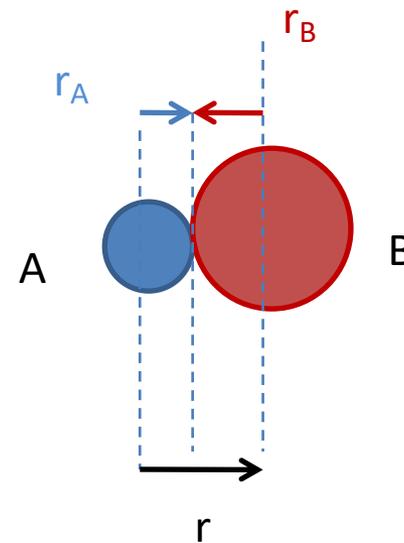
Na prática utilizam-se valores experimentais de comprimentos de ligação.

Mas pode-se prever com alguma precisão os comprimentos de ligação, usando os raios covalentes. Por ex.:

### Ligação P-N

$$r_{\text{P}} + r_{\text{N}} = 110 + 74 = 184 \text{ pm}$$

valor experim. = 180 pm

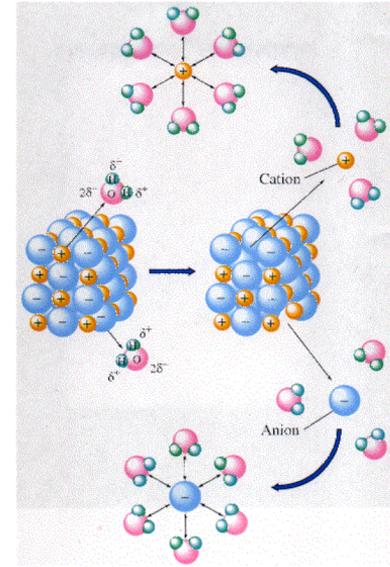


# COMPOSTOS IÔNICOS

Caracterizam-se pela **alta condutividade** quando fundidos ou dissolvidos em água (ou solventes polares).

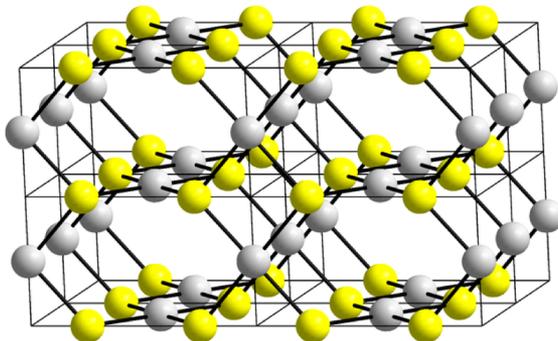
São **formados por íons** (cátions e ânions) unidos por **forças eletrostáticas**.

$$E = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

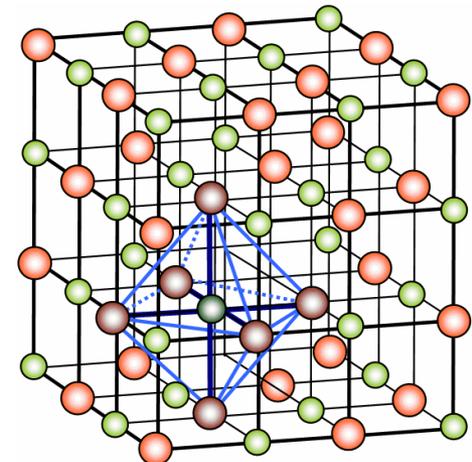


São caracterizados por **estrutura cristalina**, com alto grau de simetria, usualmente formando cristais adequados para determinação estrutural através de difração de raios X.

PtS



NaCl



## Raios iônicos

Neste caso, considera-se o raio do íon (ânion ou cátion), na rede cristalina do composto em questão.

Átomo	Raio iônico, $r_i/\text{pm}$
F <sup>-</sup>	131 (4)* 113 (6)
Cl <sup>-</sup>	181 (6)
Br <sup>-</sup>	196 (6)
I <sup>-</sup>	220 (6)
O <sup>2-</sup>	138 (4) 140 (6) 142 (8)
N <sup>3-</sup>	146 (4)
C <sup>4+</sup>	15 (4)
Na <sup>+</sup>	99 (4) 102 (6) 118 (8)
Mg <sup>2+</sup>	49 (4) 72 (6) 103 (8)

Átomo	Raio covalente, $r_{\text{cov}}/\text{pm}$
O	66 (1) 57 (2)
F	64
Cl	99

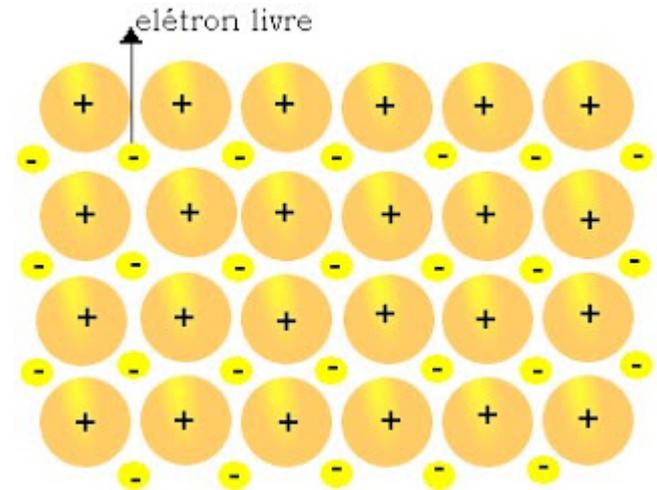
Comparando-se os **raios iônicos** com os correspondentes **raios covalentes** do mesmo elemento, os ânions são maiores.

\* Geometria do composto

# LIGAÇÃO METÁLICA

Tem-se uma rede cristalina formado pelos átomos do metal, em que os elétrons formam uma nuvem contínua permeando todos eles.

Nessa rede pode-se ter a substituição de parte dos átomos por outros elementos.



## Propriedades decorrentes deste tipo de ligação:

Alta condutividade térmica e elétrica;

Densidade elevada;

PF e PE elevados;

Brilho metálico;

Maleabilidade.

Ductibilidade;

Resistência à tração;

**Larga aplicação industrial**



# Ligas metálicas

Ligas são materiais formados pela mistura de dois ou mais componentes, sendo um deles um metal, presente em maior quantidade. Têm geralmente grande valor comercial. Apresentam estruturas bastante interessantes.

As ligas se caracterizam por fornecer ou modificar propriedades dos metais, como  
Maior Condutividade elétrica e térmica;

Maior Resistência à corrosão;

Maior Brilho;

Maior Resistência mecânica;

Maior Temperatura de fusão.

## Ligas metálicas ferrosas:

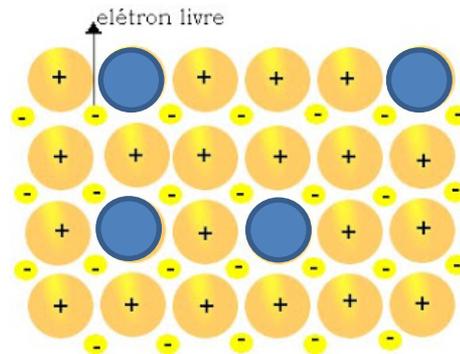
aço e ferro fundido

## Ligas metálicas não-ferrosas:

ligas de alumínio, bronze (Cu/Sn), **latão (Cu/Zn)** e amálgama:

Ag (70%), Sn (18%), Cu (10%) e Hg (2%);

Ouro 18 quilates: ouro (75%), prata (13%) e cobre (12%).



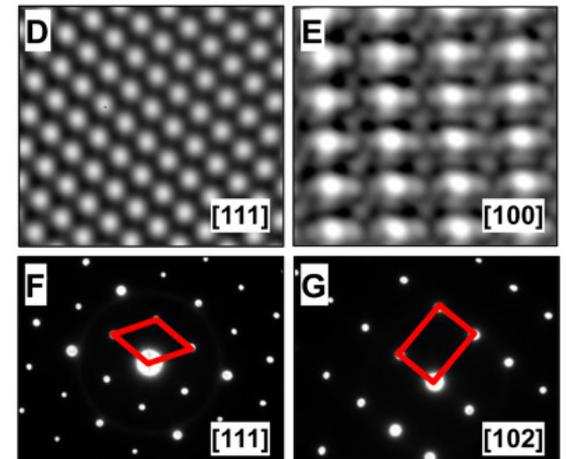
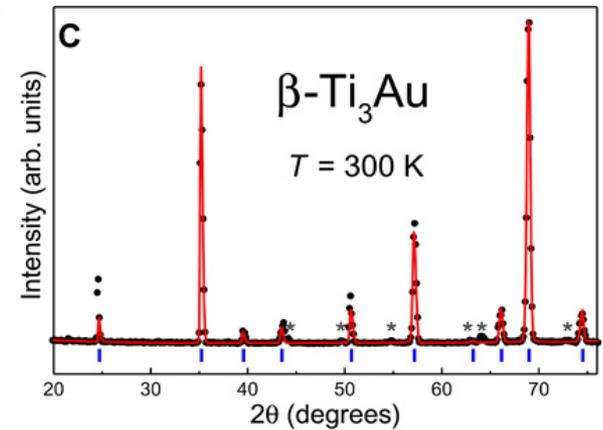
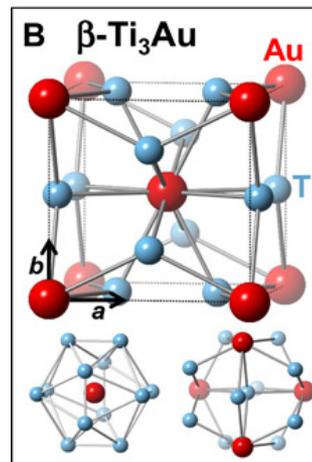
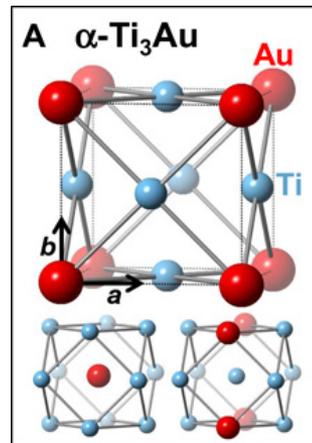
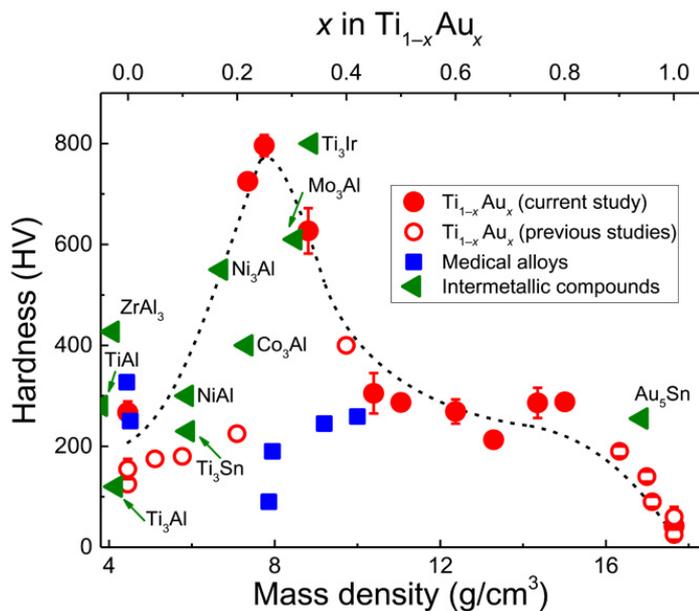
# Ligas metálicas modernas

Titanium is a very popular 3D print material: many metal 3D printers are able to solidify finely powdered Titanium into medically-certifiable objects.

$Ti_3Au$ , a super-hard new titanium-gold alloy.

Could it be used for 3D printing?

$\beta-Ti_3Au$ , pode revolucionar a área das próteses.

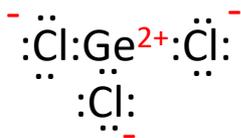
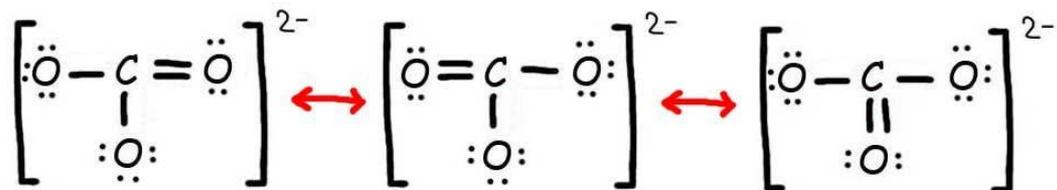
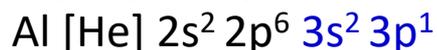
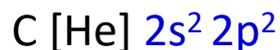


Science Advances

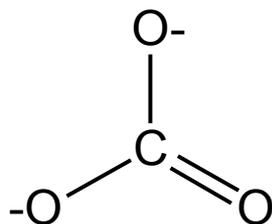
<http://advances.sciencemag.org/content/2/7/e1600319.full>

# Exercícios

1. Escreva as estruturas eletrônicas de Lewis para os íons: a)  $\text{GeCl}_3^-$ ; b)  $\text{CO}_3^{2-}$ ; c)  $\text{AlCl}_4^-$ .  
Verifique se há estruturas de ressonância.

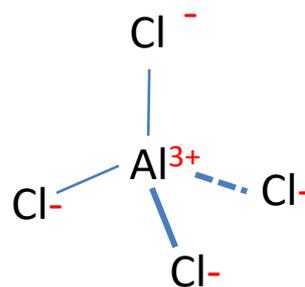


$$2+7+7+8 = 24 e^-$$



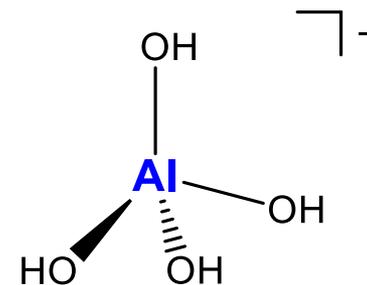
C hibridização  $sp^2$

$$4+6+7+7=24e^-$$



$$8+8+8+8 = 32 e^-$$

$$4 \times 6 = 24 e^-$$



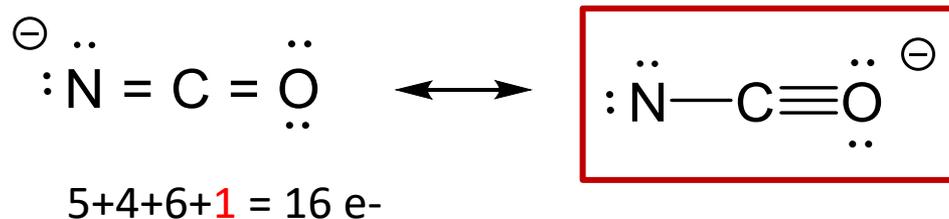
## Exercícios

2. Construa as estruturas de Lewis principais, com contribuições de ressonância, para os íons: a)  $\text{ONC}^-$ ; b)  $\text{NCO}^-$  e atribua as cargas formais de cada átomo. Qual a estrutura de ressonância que será, provavelmente, dominante em cada caso?

O [He]  $2s^2 2p^4$

N [He]  $2s^2 2p^3$

C [He]  $2s^2 2p^2$



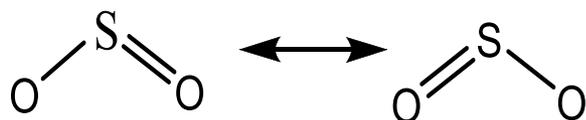
$$6+5+4+1 = 16 \text{ e}^-$$

Verificar átomo com afinidade eletrônica maior para saber qual a estrutura de ressonância dominante.

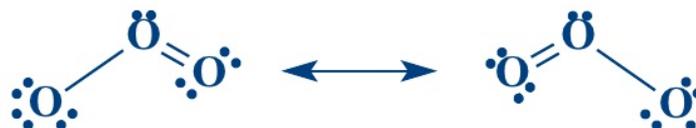
# Exercícios

3. Usando a teoria VSEPR (Repulsão dos pares eletrônicos no nível de valência), verifique qual a estrutura esperada para:  $\text{SO}_2$  ;  $\text{O}_3$  ;  $\text{SbF}_5$  ;  $\text{ClO}_4^-$  ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

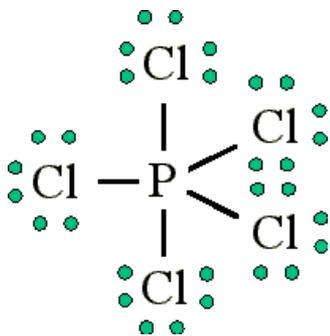
$\text{SO}_2$



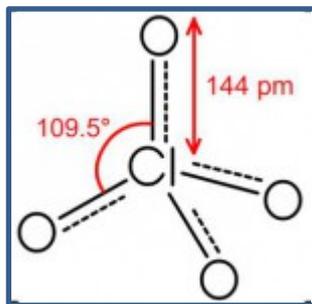
$\text{O}_3$



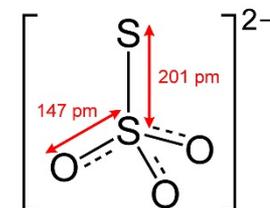
$\text{SbF}_5$  semelhante a  $\text{PCl}_5$



$\text{ClO}_4^-$



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



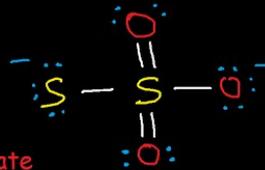
**$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  Lewis Structure**



$$2(6) + 3(6) + 2$$

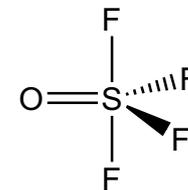
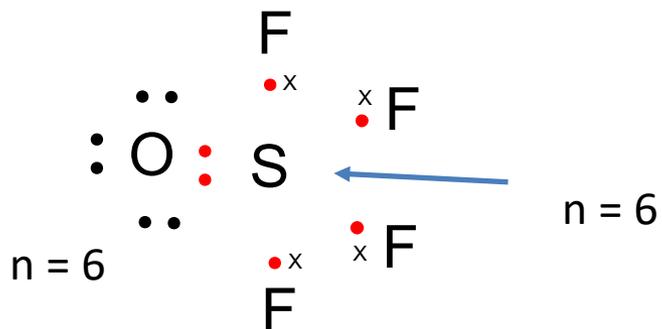
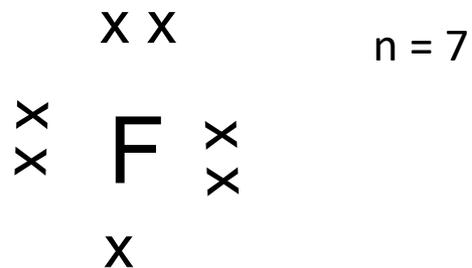
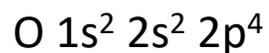
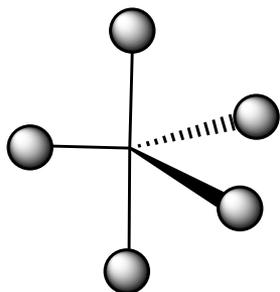
$$= 32 e^-$$

Thiosulfate



## Exercícios:

Usando a teoria VSEPR, racionalize (explique) a estrutura da molécula  $\text{SOF}_4$  mostrada abaixo. Qual a ordem de ligação para cada ligação S-F e para a ligação S-O?



## EXERCÍCIOS

### Reações Químicas -Estequiometria

1. Uma solução aquosa de ácido clorídrico contendo 88,3 g de soluto por litro de solução, a 20° C, tem densidade igual a 1,040 g/cm<sup>3</sup>. Calcule a sua concentração em mols/L, em fração molar e em % em peso.



$$\text{HCl} \quad \text{MM} = 1,008 + 35,45 = 36,458 \text{ g/mol}$$

$$\text{Solução de } 88,3\text{g /L ou } 88,3/36,46 = 2,42 \text{ mols/L}$$

$$d = 1,040 \text{ g/cm}^3 \quad \text{isto é, } 1,00 \text{ mL tem massa de } 1,040\text{g (HCl + H}_2\text{O)}$$

$$\text{e } 2,42 \text{ mmols de HCl} = 0,0883 \text{ g de HCl}$$

$$\% \text{ em peso} = 0,0883/1,040 = 0,0849 \text{ ou } 8,5 \%$$

$$\text{Fração molar} = 0,0849$$

2. Um método usado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) norte-americana para determinar a concentração de **ozônio no ar** é passar uma amostra de ar por um “borbulhador” contendo solução de iodeto de sódio, que remove o ozônio de acordo com a seguinte equação:

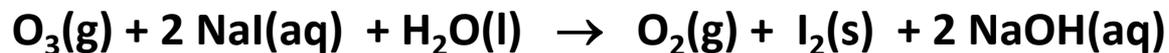


- Qual a quantidade de matéria de iodeto de sódio necessária para remover  $3,8 \times 10^{-6}$  mols de ozônio presentes numa dada amostra?
- Quantos gramas de iodeto de sódio são necessários para remover 0,0550 g de ozônio?
- Qual a concentração de ozônio na amostra de ar utilizada (em g/L e em ppm), sabendo que neste experimento (item a) foram utilizados 100 L de ar?
- Essa amostra indicou poluição ou não, sabendo que a densidade do ar é de 1,161 g/L, a 300K e 1 atm?

Dados:

MM ozônio = 48,0 g/mol

MM NaI = 23,0 + 126,9 = 149,9 g/mol



1. Verificar se a equação está balanceada.
2. Deduzir a estequiometria da reação: 1 mol ozônio reage com 2 mols iodeto de sódio para formar 1 mol de oxigênio, 1 mol de iodo e 2 mols de hidróxido de sódio.

1 mol ozônio  $\longrightarrow$  2 mols iodeto de sódio

$3,8 \times 10^{-6}$  mol de ozônio  $\longrightarrow$   $7,6 \times 10^{-6}$  mol de iodeto de sódio

Em massa:

48,0 g de ozônio

300 g de iodeto de sódio

0,0550 g ozônio

0,291 g de iodeto de sódio

1,15 mmols

2,30 mmols

$3,8 \mu\text{mols} = 0,182 \text{ mg ozônio em } 100\text{L de ar} = \mathbf{0,550 \text{ mg/L}}$  ou  $0,550/48 = \mathbf{11,5 \text{ mmols/L}}$

Ou  $(0,550 \times 10^{-3}/1161) \times 10^6 = \mathbf{0,861 \text{ ppm}}$

Ar não-poluído contém no máximo 0,01 ppm de Ozônio  
Portanto, o ar está poluído.

Experimento

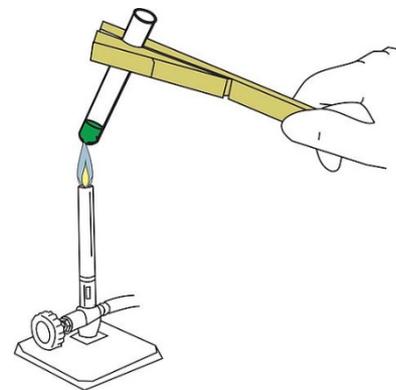
1

# Segurança em Laboratório. Materiais em Laboratório. Reações Químicas

**OBJETIVOS:** *Aprender noções de segurança em laboratório. Aprender os nomes e a correta utilização de vidrarias e outros materiais. Observar as evidências experimentais que permitem verificar a ocorrência de uma transformação química. Verificar diferentes tipos de reações químicas. Equacionar corretamente as reações químicas envolvidas.*



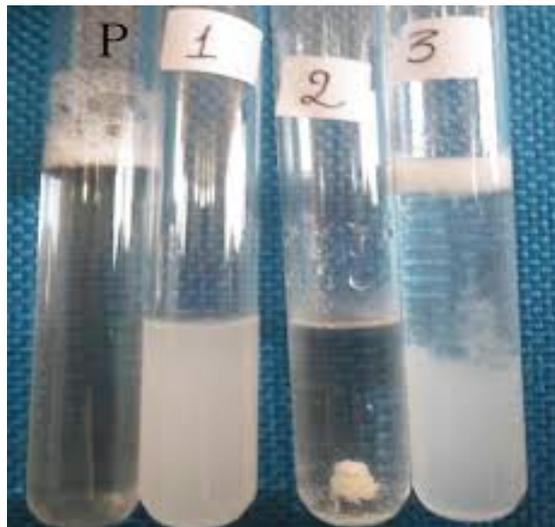
## Realização de uma série de reações



## Aquecimento

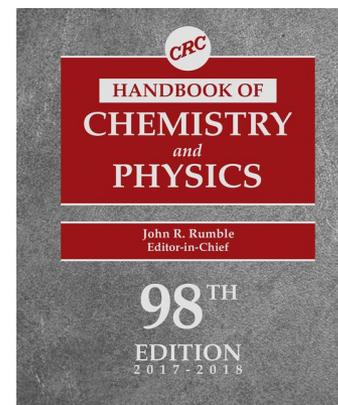
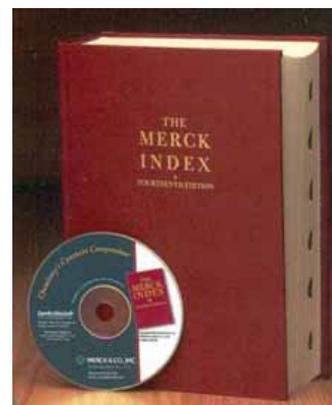


## Identificação dos testes



## Solventes

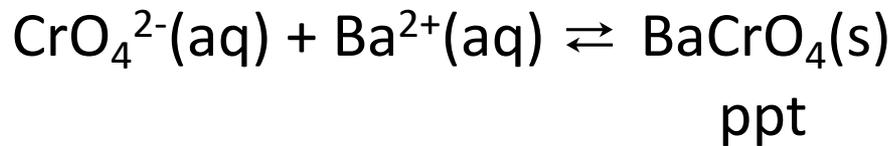
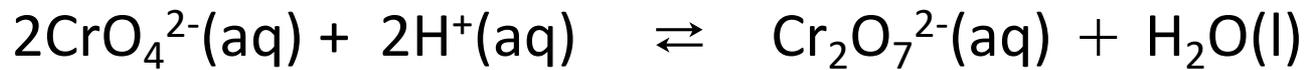
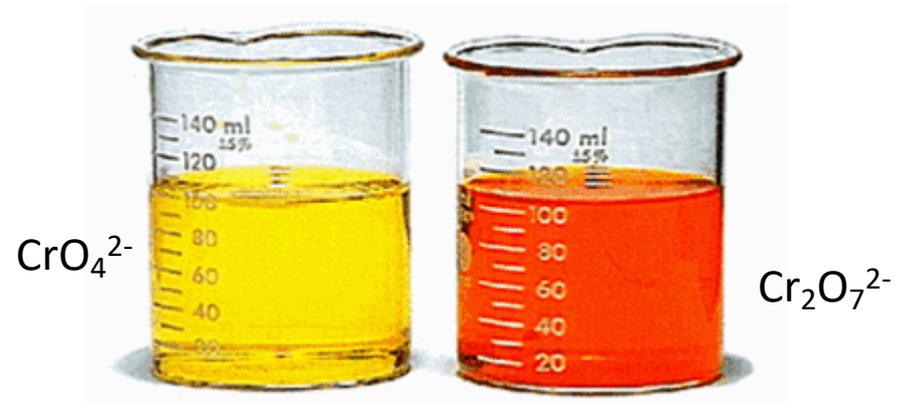
É importante identificar os tubos, para analisar os resultados depois



Para obter **propriedades físicas e químicas** das substâncias consultar **Handbooks** ; para **toxicidade** consultar **Merck Index**.

## Experimento 6

Equilíbrio Cromato / dicromato



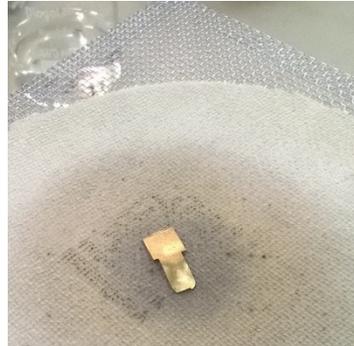
Constantes de equilíbrio:

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}$$

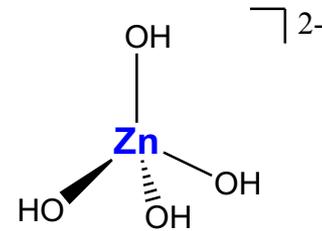
$$K_{\text{PS}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}]$$

## Experimento 7

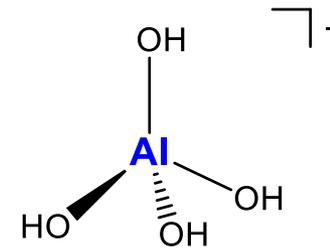
Plaquinha de cobre após a realização do experimento



Zincato  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$



Aluminato  $\text{Al(OH)}_4^-$



**Processo de galvanização = metais são revestidos por outros mais nobres**, geralmente para proteger da corrosão ou para fins estéticos/decorativos.

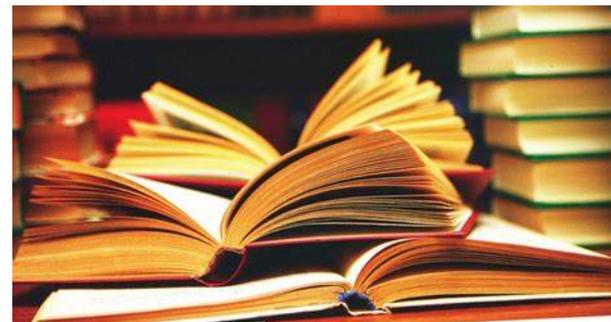
**Zincagem / Proteção catódica**

**Passivação** – produz um filme passivo na superfície da peça aumentando resistência a corrosão.

**Ligas de cobre:**

Bronze (Cu/Sn), **Latão (Cu/Zn)**; Amálgama: Ag (70%), Sn (18%), Cu (10%) e Hg (2%);  
Ouro 18 quilates: ouro (75%), prata (13%) e cobre (12%).

## Bibliografia:



1. D.W. Oxtoby, N.H. Nachtrieb, W.A. Freeman – *Chemistry, a science of change*, Saunders, 1994, 2a. ed.
2. P. Atkins e L. Jones - *Chemistry: Molecules, Matter, and Changes*, W.H. Freeman, New York, 1997.
3. J.C. Kotz e P. Treichel Jr. - *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publ., Fort Woeth, 1999, 4a. ed.
4. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, *Química – uma ciência central*, Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed.
5. Shriver & Atkins – *Química Inorgânica*, Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 2006).