



ITA 2023



LIGAÇÕES IÔNICAS E METÁLICAS

AULA 05

Ligações Iônicas e Metálicas

Prof. Thiago Cardoso





Sumário

Apresentação da Aula	5
Ligações Iônicas nas Provas do IME	5
1. Sólidos Iônicos	5
1.1. Cristais Iônicos	5
1.1.1. Empacotamento	7
1.1.2. Célula Unitária	8
1.1.3. Condutividade Elétrica	10
1.2. Caráter Covalente	10
1.3. Ciclo de Haber-Born	11
1.3.1. Substâncias Simples no Estado Padrão	12
1.3.2. Formação dos Íons	14
1.3.3. Energia Reticular	18
1.4. Temperatura de Fusão	21
1.5. Solubilidade em Água	23
1.5.1. Breve Estudo sobre a Molécula de Água	23
1.5.2. Fases da Dissolução	23
1.5.3. Influência da Energia Reticular	24
1.5.4. Influência da Energia de Solvatação	25
1.5.5. Regras de Solubilidade	26
2. Outros Sólidos	30
2.1. Sólidos Cristalinos e Amorfos	30
2.2. Cristalização	32
2.2.1. Sobrefousão	33
2.2.2. Soluções Supersaturadas	34
2.3. Sólidos Moleculares	36
2.3.1. Cristais Líquidos	37
2.4. Sólidos Covalentes	39
3. Sólidos Metálicos	42
3.1. Teoria das Bandas de Condução	42
3.1.1. Teste de Chama	47
3.1.2. Espectrometria de Massas	49
3.1.3. Espectrometria de Moléculas	51
3.2. Ligações Intermediárias	52
3.2.1. Fluoreto de Hidrogênio (HF)	53
3.2.2. Fluoreto de Berílio (BeF ₂)	55
3.2.3. Dissulfeto de Ferro (FeS ₂)	56
3.2.4. Mercúrio (Hg)	57
4. Condutividade Elétrica de Sólidos	58



4.1. Portadores de Carga	60
4.2. Materiais Semi-Condutores	61
4.2.1. Silício	61
4.2.2. Elétrons em Estruturas Ressonantes	64
5. Iluminação	66
5.1. Temperatura de Cor	67
5.2. Incandescência	70
5.2.1. Lâmpadas de Sódio	70
5.2.2. Lâmpadas Halógenas	72
5.2.3. Lâmpada de Tungstênio	72
5.3. Luminescência	73
5.3.1. Lâmpada Fluorescente de Mercúrio	74
5.3.2. Lâmpada LED	75
5.4. Corpos Negros	77
5.4.1. Lei de Stefan-Boltzmann	82
5.4.2. Espectro do Corpo Negro	87
5.4.3. Lei de Deslocamento de Wien	89
6. Lista de Questões Propostas	91
7. Gabarito	108
8. Lista de Questões Comentadas	109



Siga minhas redes sociais!



Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Porém, na realidade, o íon sódio, por ser uma carga positiva, atrairá outros íons fluoreto para junto de si. E o mesmo fará o íon fluoreto que atrairá outros íons sódio.

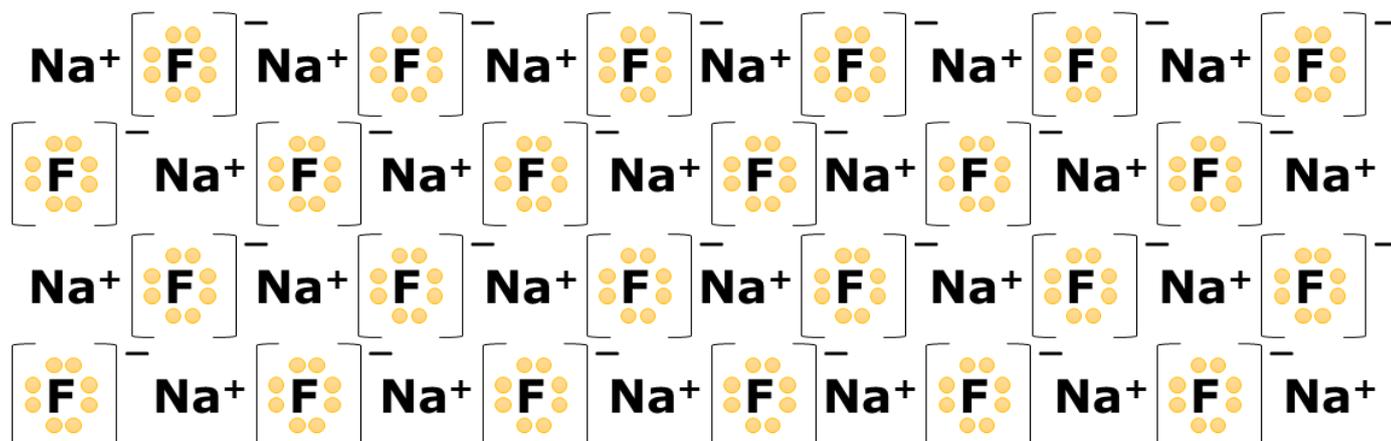


Figura 1: Ilustração da Rede do Composto Iônico

É importante notar que, em um cristal iônico, não existem somente forças de atração, mas também forças de repulsão entre dois íons sódio e entre dois íons fluoreto.

Note que, quando algum dos planos é ligeiramente deslocado, aparecem grandes regiões de repulsão entre íons de mesmo sinal.

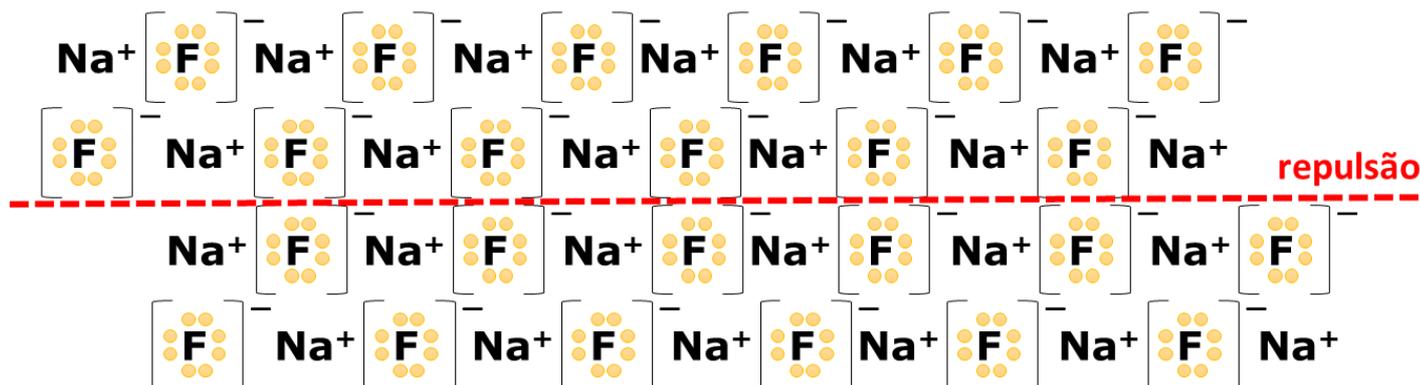


Figura 2: Regiões de Repulsão nos Cristais Iônicos

Como essas regiões de repulsão aparecem facilmente, os cristais iônicos são bastante quebradiços.

Outro ponto interessante é que, embora apresentem cargas elétricas, os sólidos iônicos **não são condutores de eletricidade**. Isso acontece, porque os íons possuem uma posição muito bem definida no cristal.

Como mostrado na Figura 2, qualquer movimentação mínima dos íons pode resultar no rompimento do cristal. Portanto, em um cristal iônico estável, os portadores de carga não são livres. Logo, não são capazes de conduzir corrente elétrica.

A situação muda de figura quando o composto está no estado líquido. O estado sólido é caracterizado por um grande grau de organização e baixa liberdade dos portadores de carga. Porém, no estado líquido, eles passam a apresentar certa liberdade de movimentação.

Sendo assim, **os compostos iônicos são condutores no estado líquido**.

O mesmo também acontece quando o composto é dissolvido, por exemplo, em água. A dissolução requer a quebra do cristal e a separação dos íons.



Em meio aquoso, os íons encontram-se dispersos pelo solvente. Portanto, passam a apresentar a liberdade de movimentação necessária para que a solução seja condutora.

Sendo assim, vamos resumir a condutividade elétrica dos compostos iônicos.

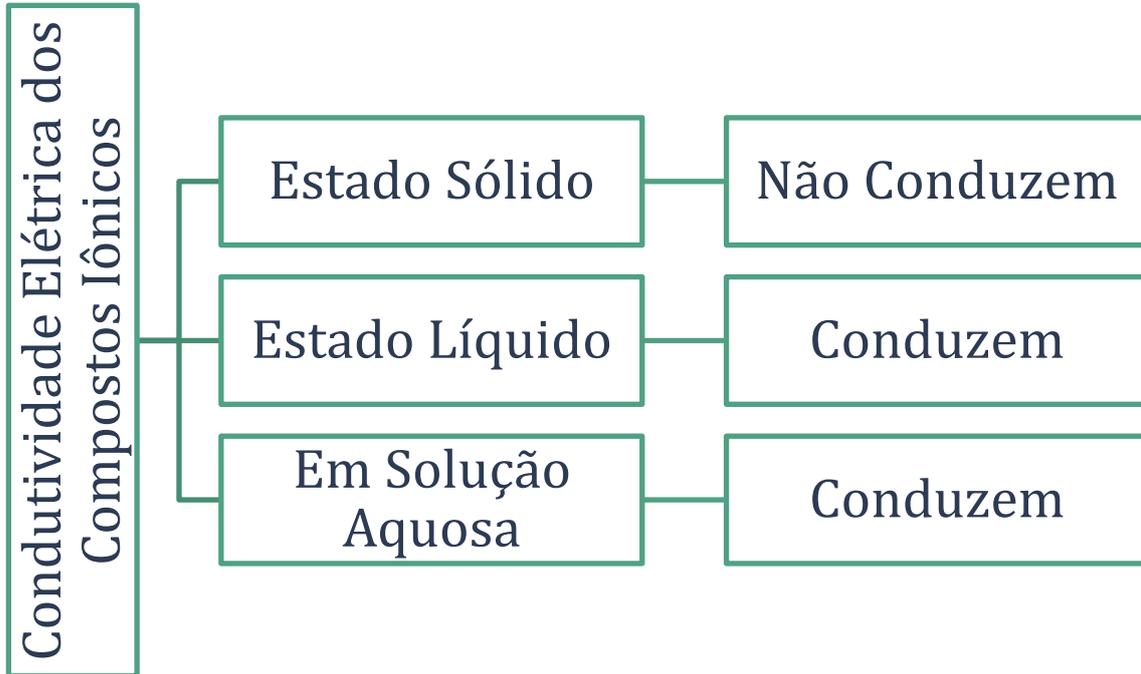


Figura 3: Condutividade Elétrica dos Compostos Iônicos

1.1.1. Empacotamento

O empacotamento diz respeito à forma como se organiza o cristal.

Por exemplo, o cristal do cloreto de sódio é formado por íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-). O cristal é organizado, de modo que cada íon sódio é cercado por 6 íons cloreto: um acima, outro abaixo, um na frente, um atrás, um no lado direito e outro no lado esquerdo. Cada cloreto também é cercado por seis íons de sódio.

O cristal de cloreto de sódio tem o número de coordenação 6, porque cada íon sódio tem 6 íons cloreto vizinhos, e vice-versa.

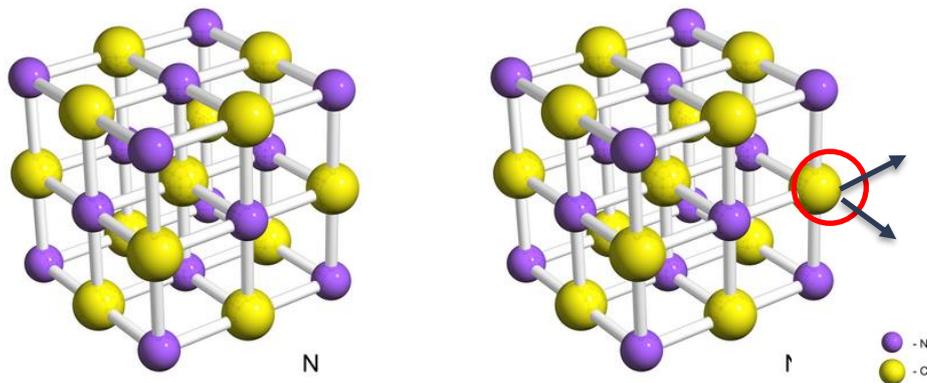


Figura 4: Cristal do Cloreto de Sódio (fonte: [2])



É interessante observar que o cristal cresce indefinidamente. Embora tenhamos representado apenas alguns átomos, não há um limite teórico para o tamanho que o cristal pode atingir.

Certamente, o fato de o cristal ser quebradiço atrapalha bastante e diminui a probabilidade de ele crescer indefinidamente.

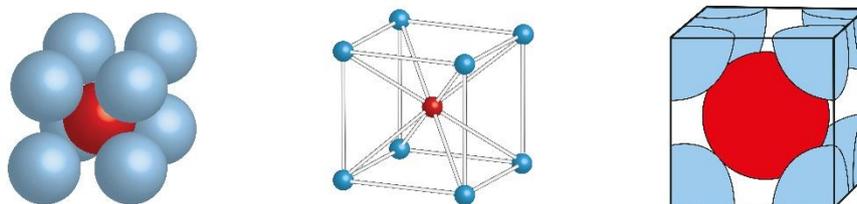
1.1.2. Célula Unitária

A célula unitária é uma porção do cristal que contém o mesmo número de átomos de uma fórmula do composto iônico e que representa o seu número de coordenação.

No caso do cloreto de sódio, a fórmula do composto é NaCl, portanto, a célula unitária deve apresentar exatamente 1 íon sódio e 1 íon cloreto.

Além disso, ela deve mostrar o número de coordenação igual a 6.

Para satisfazer às duas exigências, pode-se tomar o íon cloreto central mostrado na Figura 4 e os seis íons sódio que estão à sua volta.



cubic body-centered (bcc)

Figura 5: Célula Unitária do Cristal de Cloreto de Sódio (fonte: [3])

Olhando para uma célula unitária, podemos determinar o número de átomos nela presentes notando que cada átomo que está localizado:

- no centro da célula unitária conta como 1 átomo;
- nas faces da célula unitária conta como 1/2 átomo;
- nas arestas da célula unitária conta como 1/4 átomo;
- nos vértices da célula unitária conta como 1/8 átomo.

A razão para isso é que, se o átomo estiver no centro da célula unitária, ele participa de uma única célula unitária.

Um plano, por sua vez, divide o espaço em duas regiões – uma acima e outra abaixo desse plano. Portanto, a face também divide o átomo em duas células unitárias.

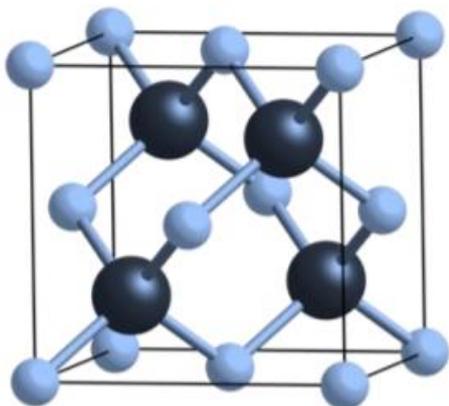
Uma aresta, por sua vez, é definida pela intersecção de dois planos. Dois planos dividem o espaço em 2^2 regiões. Portanto, uma aresta é comum a quatro células unitárias.

Um vértice, finalmente, é definido pela intersecção de três planos. Esses três planos dividem o espaço em $2^3 = 8$ regiões. Portanto, um vértice é comum a oito células unitárias.



1. (USNCO – 2017 – Part I)

Uma célula unitária do ZnS é mostrada abaixo (as esferas largas representam o Zn, as esferas menores representam o S). Quantos átomos de cada tipo (Zn e S) estão presentes nessa única célula unitária?



- a) 1 Zn, 1 S
- b) 2 Zn, 4 S
- c) 4 Zn, 4 S
- d) 4 Zn, 14 S

Comentários

Em uma representação cúbica devemos sempre lembrar que:

- Esferas localizadas nos vértices de uma célula unitária representam $\frac{1}{8}$ do átomo completo, pois cada vértice do cubo pode ser compartilhado por 8 cubos simultaneamente.
- Esferas localizadas no centro da face de uma célula unitária representam $\frac{1}{2}$ do átomo completo, pois cada face pode ser compartilhada por 2 cubos simultaneamente.
- Esferas localizadas no interior da célula representam a totalidade do átomo.

Daí vemos que temos 8 esferas menores nos vértices, resultando um átomo de S. Temos 6 esferas localizadas nos centros das faces dos cubos ($6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ átomos de S). Logo, na célula inteira temos 4 átomos de S.



Para as esferas maiores (Zn), perceba que temos 4 esferas, todas localizadas no interior da célula. Logo, temos 4 átomos de Zn.

Gabarito: C

1.1.3. Condutividade Elétrica

Outro ponto interessante é que, embora apresentem cargas elétricas, os sólidos iônicos **não são condutores de eletricidade**. Isso acontece, porque os íons possuem uma posição muito bem definida no cristal.

Como mostrado na Figura 2, qualquer movimentação mínima dos íons pode resultar no rompimento do cristal. Portanto, em um cristal iônico estável, os portadores de carga não são livres. Logo, não são capazes de conduzir corrente elétrica.

A situação muda de figura quando o composto está no estado líquido. O estado sólido é caracterizado por um grande grau de organização e baixa liberdade dos portadores de carga. Porém, no estado líquido, eles passam a apresentar certa liberdade de movimentação.

Sendo assim, **os compostos iônicos são condutores no estado líquido**.

O mesmo também acontece quando o composto é dissolvido, por exemplo, em água. A dissolução requer a quebra do cristal e a separação dos íons.

Em meio aquoso, os íons encontram-se dispersos pelo solvente. Portanto, passam a apresentar a liberdade de movimentação necessária para que a solução seja condutora.

1.2. Caráter Covalente

Na verdade, as ligações iônicas e covalentes guardam uma grande similaridade. Pode-se até mesmo considerar que se formam de maneira semelhante.

Considere, por exemplo, a formação de uma ligação entre o sódio e o flúor. Suponha que, em um primeiro momento, eles venham a formar uma ligação covalente.



O que vai acontecer é que, como o flúor é muito **mais eletronegativo** que o sódio, aquele puxará os elétrons da ligação com mais intensidade que este. O flúor puxa com tanta intensidade os elétrons que os toma para si, adquirindo carga negativa.

Porém, na realidade, o sódio ainda possui alguma eletronegatividade e, por isso, nunca vai deixar de puxar os elétrons do flúor. Portanto, não existe uma ligação que seja completamente iônica. Toda ligação iônica tem algum caráter covalente.

E o caráter covalente da ligação é dado justamente pela diferença de eletronegatividade entre os elementos. **Quanto mais eletronegativo for o metal e menos eletronegativo for o ametal**, mais covalente será a ligação.



Lembrando-nos que a eletronegatividade cresce para cima e para a esquerda na Tabela Periódica.

H 2,20						He	
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	Ne
Na 0,93	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,64	Cl 2,83	Ar
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74	Kr
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,66	Xe
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po	At	Rn

Figura 6: Escala de Eletronegatividade de Allred-Rochow

Por exemplo, na comparação entre o cloreto de lítio e o cloreto de sódio, qual seria o composto com maior caráter covalente?

Caro Aluno, podemos observar que a eletronegatividade cresce para cima na Tabela Periódica. Portanto, a eletronegatividade do lítio é maior que a do sódio.

Já vimos que um composto terá maior caráter covalente quando o metal for mais eletronegativo e o não metal for menos eletronegativo. Portanto, o cloreto de lítio tem um caráter covalente mais acentuado que o cloreto de sódio. O caráter covalente do cloreto de lítio se deve ao fato de que a eletronegatividade desse metal é maior que a do sódio, portanto, mais próxima da do cloro.

Um metal muito interessante é o berílio (Be), que apresenta eletronegatividade consideravelmente alta em relação a outros metais. Apesar de ser metal, o berílio raramente forma compostos tipicamente iônicos. Nem mesmo o fluoreto de berílio (BeF_2) pode ser considerado completamente iônico. Nós já estudamos esse composto como uma das exceções à Regra do Octeto.

1.3. Ciclo de Haber-Born

O ciclo de Haber-Born traz uma série de passos para obter um composto iônico genérico a partir de substâncias simples.

Trata-se de um ciclo teórico para a maioria dos compostos iônicos, mas que é muito útil para explicar não só a estabilidade do composto, como também muitas de suas propriedades, como a dissolução em água.

Soma-se a isso o fato de que ele pode ser cobrado diretamente em questões de prova.



1.3.1. Substâncias Simples no Estado Padrão

O ciclo de Haber-Born sempre se inicia a partir das substâncias simples no estado padrão e na variedade alotrópica mais estável correspondentes aos elementos que constituem o composto iônico. São, portanto, várias exigências.

Lidaremos novamente com essas exigências quando estivermos falando de Termoquímica. Nessa parte em que estudaremos somente o ciclo de formação de compostos iônicos, é bem mais fácil não se confundir.

Uma substância simples é formada por único elemento. São exemplos de interesse: os metais na sua forma metálica, como Fe(s), Na(s), Ca (s); e os ametais na sua forma molecular: O₂ (g), F₂ (g).

Não é aceito no Ciclo de Haber-Born nenhum tipo de composto, como H₂O e NH₃. Por mais que esses sejam reagentes extremamente úteis, sendo utilizados até mesmo para sintetizar na indústria e em laboratório muitos compostos iônicos, o Ciclo de Haber-Born não pode partir deles.

A variedade alotrópica mais estável já foi estudada. Mas não custa revisar.

Tabela 1: Elementos e Formas Alotrópicas mais Estáveis

Elemento	Alótropos	Alótropo mais Estável
Oxigênio	Oxigênio molecular (O ₂) e ozônio (O ₃)	Oxigênio molecular (O ₂)
Enxofre	Enxofre rômboico e monoclinico	Enxofre rômboico (S ₈)
Fósforo	Fósforo branco (P ₄), vermelho e preto	Fósforo preto (P)
Carbono	Grafite, diamante e fulerenos	Grafite (C)

Nesse capítulo, devemos nos preocupar principalmente com o oxigênio molecular (O₂) e com o enxofre rômboico, que são os mais comuns de aparecer no Ciclo de Haber-Born para compostos iônicos. Não é permitido, portanto, utilizar os alótropos: ozônio (O₃) e enxofre monoclinico.

O estado padrão significa que a substância deve partir do seu estado físico mais comum à temperatura de 0° C e 1 bar. Devemos saber que são:

- **Gasosos:** somente F O N Cl e os gases nobres;
- **Líquidos:** somente bromo, mercúrio e frâncio;
- **Sólidos:** todos os demais elementos.

Com base nisso, vamos partir alguns compostos iônicos em suas substâncias simples de partida que devem ser utilizados no Ciclo de Haber-Born.

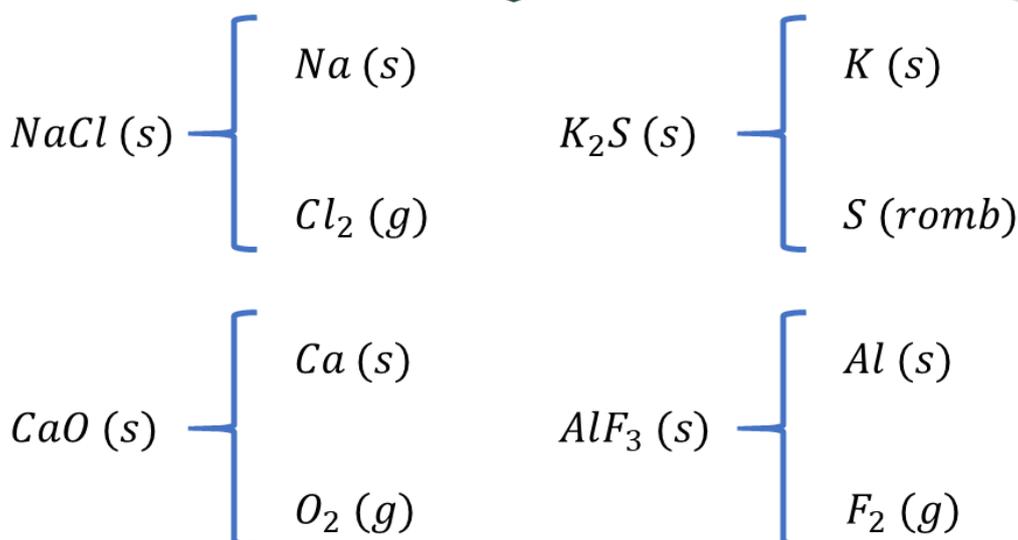
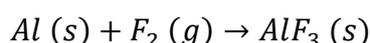
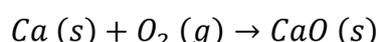
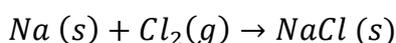
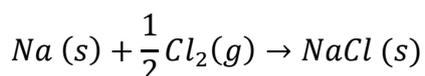


Figura 7: Substâncias de Partida no Ciclo de Haber-Born

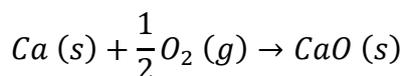


O primeiro passo é balancear a equação de formação. É bastante simples. Basta colocar coeficientes que igualem o número de átomos de cada elemento de cada lado. É importante destacar que o coeficiente do composto iônico deve ser igual a 1.

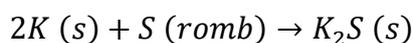
Na primeira equação, temos somente 1 átomo de cloro no produto. Portanto, precisamos colocar o coeficiente 1/2 no Cl₂ do lado dos reagentes.



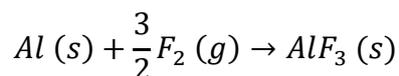
Situação semelhante aconteceu no CaO (s), em que precisamos de 1/2 O₂ para balancear.



No caso de K₂S, temos dois átomos de potássio do lado dos produtos. Portanto, precisamos de 2 K (s) nos reagentes.



Por fim, em AlF₃, como temos 3 átomos de flúor no produto, precisamos de 3/2 F₂ para balancear do lado dos reagentes.



Agora que já temos as equações balanceadas, podemos passar para os próximos passos.



1.3.2. Formação dos Íons

Precisamos formar os íons correspondentes a cada um dos compostos iônicos.

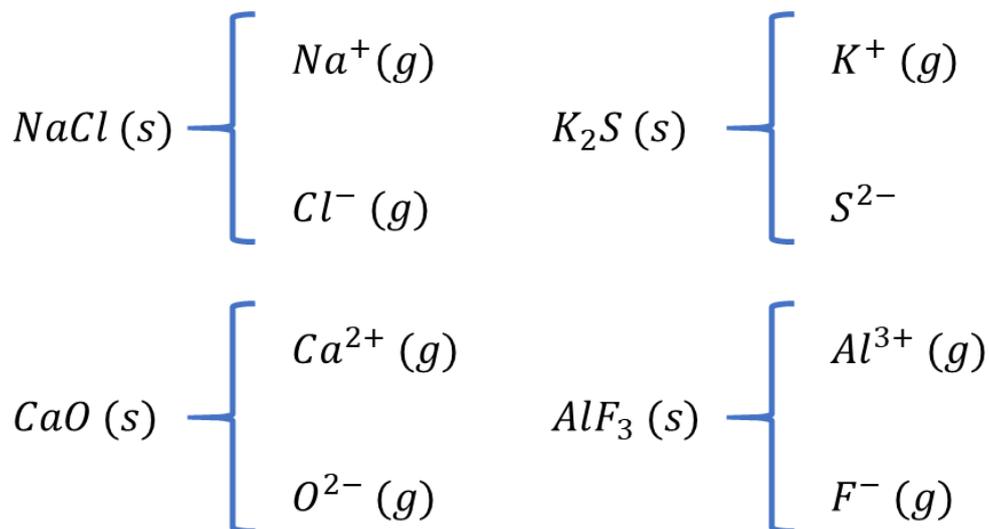


Figura 8: Íons que formam diversos compostos iônicos

É necessário ter em mente que quebrar um cristal iônico significa **afastar completamente** os íons que o formam. Por afastar completamente, entende-se que a interação entre os íons deve ser minimizada. Essa situação corresponde a passar os íons para o estado gasoso.

Contrariamente, **formar** um cristal iônico deve ser entendido como **trazer os íons do estado gasoso para o cristal sólido**. Portanto, antes de formar um cristal iônico, precisamos preparar os íons.

Os íons no estado gasoso, exatamente como mostrado na Figura 8 devem ser obtidos a partir das substâncias simples dos respectivos elementos, por meio do seguinte processo.

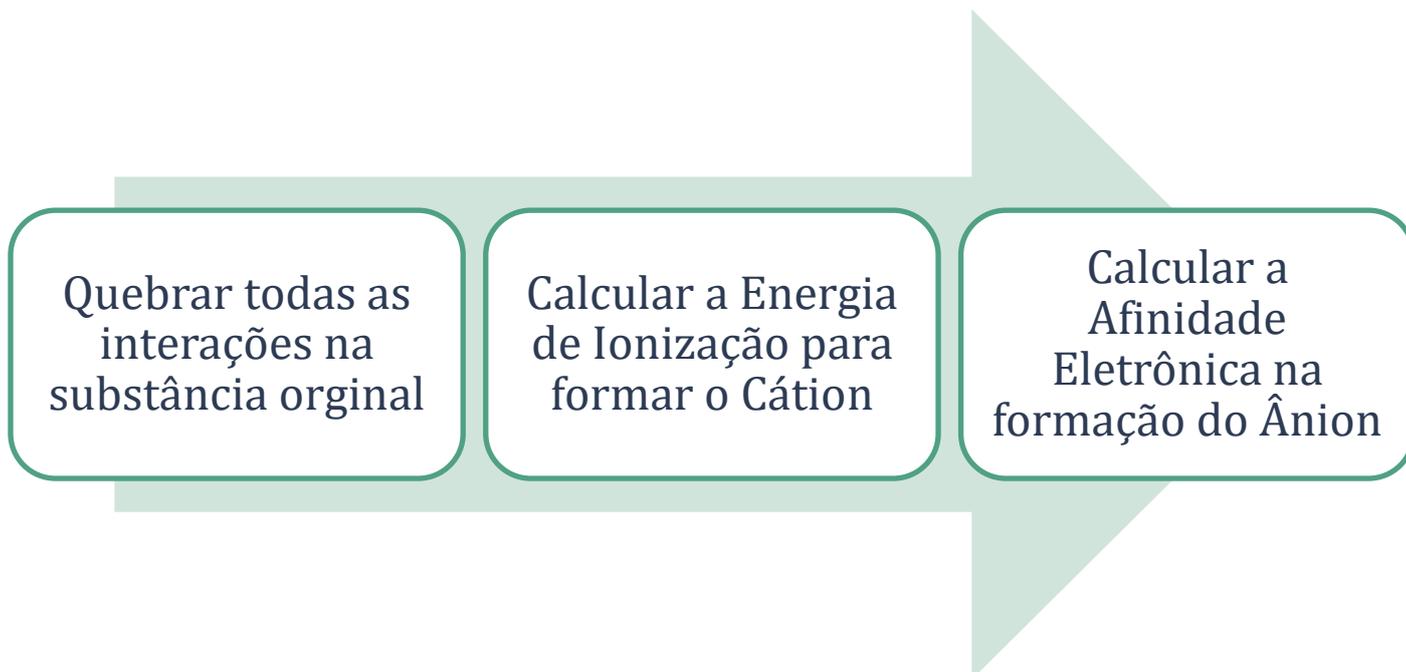


Figura 9: Passos para a Formação dos Íons de um Composto Iônico

Vamos considerar o caso da formação do cloreto de sódio (NaCl). Precisamos preparar os íons Na^+ e Cl^- a partir de $Na (s)$ e $Cl_2 (g)$.



Primeiramente, vamos quebrar todas as interações nas substâncias originais, tanto as forças intermoleculares como as ligações químicas. É importante destacar que essa etapa é sempre **endotérmica**. As reações endotérmicas são marcadas com $\Delta H > 0$.

Vaporização do Sódio	$Na (s) \rightarrow Na (g)$	$\Delta H = +97,0 \text{ kJ/mol}$
Energia de Ligação do Cl_2	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) \rightarrow Cl (g)$	$\Delta H = +131,3 \text{ kJ/mol}$
Total		$\Delta H = +228,3 \text{ kJ/mol}$

O próximo passo é obter os íons no estado gasoso a partir dos átomos isolados de sódio e cloro. Esse é um dos passos mais importantes para determinar se um composto iônico será viável ou não. A formação dos íons costuma ser o **maior obstáculo** à formação do composto iônico.

Energia de Ionização	$Na (g) \rightarrow Na^+ (g) + e^-$	$\Delta H = +495,8 \text{ kJ/mol}$
Energia de Ligação do Cl_2	$Cl (g) + e^- \rightarrow Cl^- (g)$	$\Delta H = -349,0 \text{ kJ/mol}$
Total		$\Delta H = +146,8 \text{ kJ/mol}$

Embora a primeira afinidade eletrônica seja normalmente negativa, é bastante comum que sejam bem inferiores às energias de ionização, de modo que somente a afinidade eletrônica **não é suficiente para compensar a ionização**.

Além disso, no caso de compostos com ânions de carga -2 ou superior, a segunda e as demais afinidades eletrônicas são sempre negativas, ou seja, o processo é **endotérmico**.

Portanto, tenha em mente que o fator que compensa a etapa de formação dos íons é **a energia reticular**, que será estudada logo a seguir.

Podemos reunir todas as informações até agora em um gráfico que traz toda a parte endotérmica do Ciclo de Haber-Born para a formação de compostos iônicos.

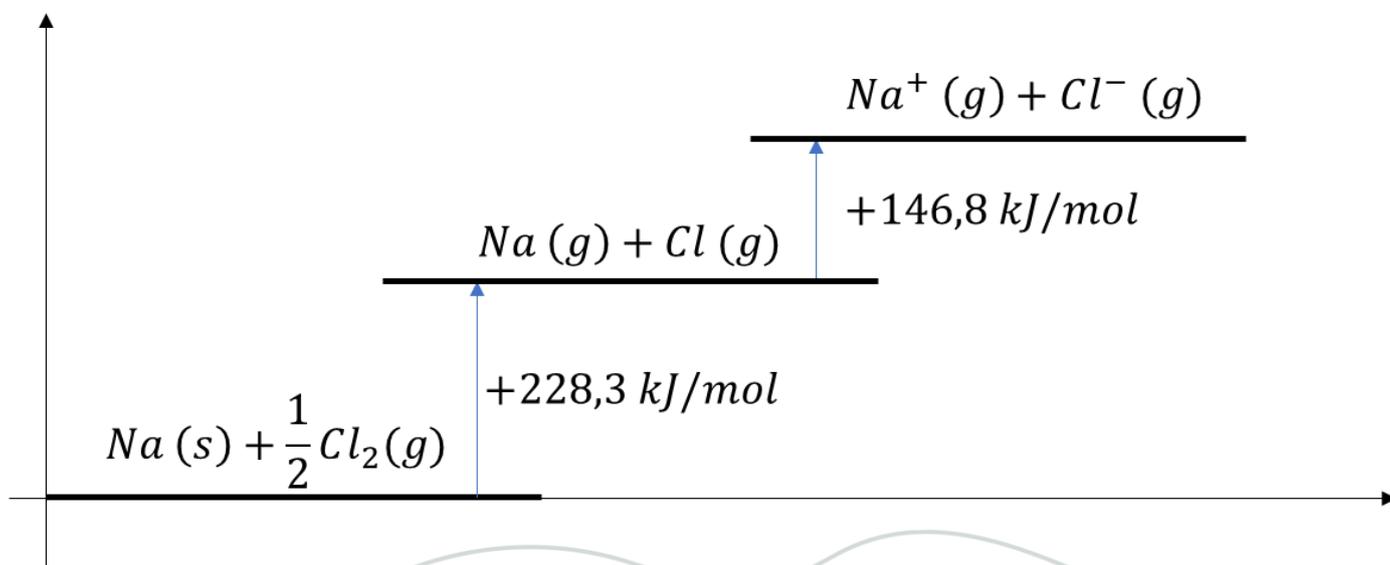


Figura 10: Parte Endotérmica do Ciclo de Haber-Born



Temos dois pontos importantes a considerar que atrapalharão a viabilidade de um composto iônico.

Mas, antes de considerá-los, precisamos nos lembrar da regra que aprendemos anteriormente:

ATENÇÃO
DECORE!



O caráter covalente ou iônico de um composto qualquer está relacionado à diferença de eletronegatividade entre os elementos que o formam.

Embora a formação de um composto iônico se relacione com a afinidade eletrônica e a energia de ionização dos elementos, o seu caráter covalente se relaciona com a diferença de eletronegatividade. Não se esqueça disso.

O primeiro ponto que devemos considerar é a própria Energia de Ionização do metal.

Por exemplo, já havíamos comentado que a diferença entre a energia de ionização do primeiro e do segundo elétron do sódio é muito grande, já que eles estão localizados em níveis de energia diferentes.

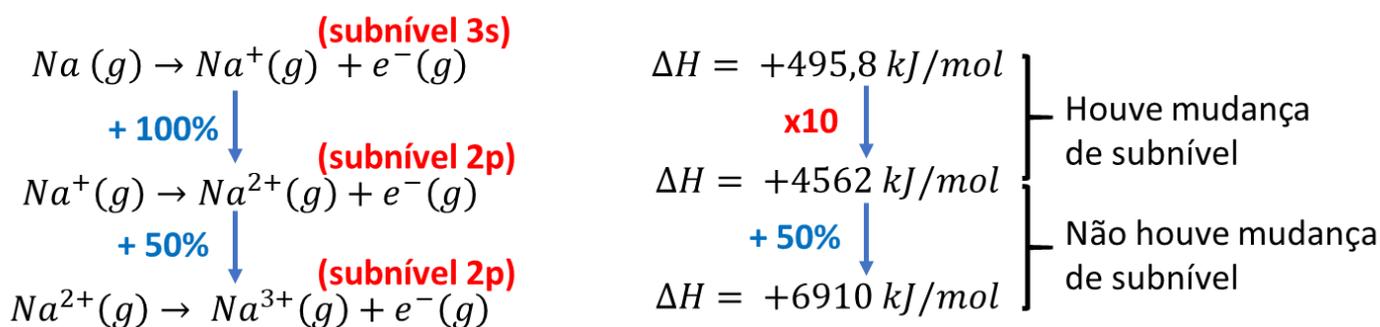


Figura 11: Três Primeiras Energias de Ionização do Sódio

Como a segunda ionização do sódio requer muito mais energia que a primeira, nenhum outro elemento será capaz de provocar essa ionização, portanto, o sódio somente se apresenta na forma do íon Na^+ em seus compostos.

Por essa mesma razão, são poucos os casos em que os metais das famílias III-A, IV-A e V-A perdem todos os elétrons da sua camada de valência. Vejamos os saltos de energia (marcados em vermelho) que ocorrem no caso do alumínio e do chumbo.

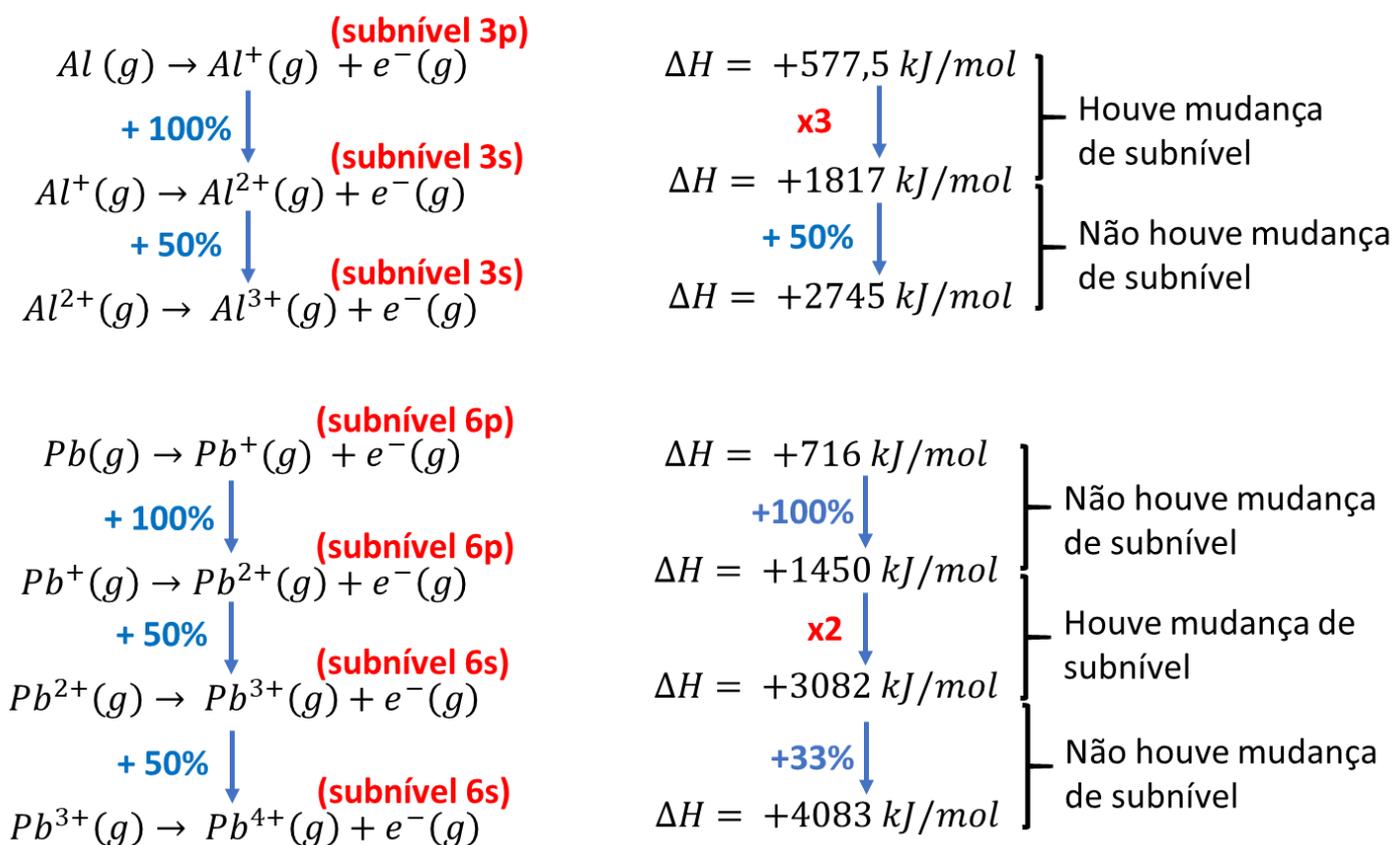


Figura 12: Energias de Ionização dos Elétrons da Camada de Valência do Alumínio (Al) e do Chumbo (Pb)

Gostaria de lembrar que as explicações para a Figura 11 e para a Figura 12 se encontram no Capítulo sobre Propriedades Periódicas. Qualquer dúvida sobre por que ocorrem esses saltos na energia de ionização, sugiro que retorne a esse capítulo.

Devido ao salto na energia de ionização no chumbo e no alumínio ser maior que o esperado somente pela variação da carga, é comum que eles percam somente os elétrons do subnível **p**. Portanto, eles tendem a formar com mais facilidade os íons Al^+ e Pb^{2+} nos seus compostos iônicos.

Porém, note que o salto de energia que ocorre no caso do alumínio (3x) e do chumbo (2x) é bem inferior ao que acontece no caso do sódio (10x). Por causa disso, ainda é possível observar os íon Al^{3+} em compostos iônicos, mas somente com o flúor e com o oxigênio, que são os elementos mais eletronegativos da Tabela Periódica. O íon Pb^{4+} , por sua vez, é raramente observado.

Tabela 2: Compostos do Alumínio e do Chumbo

Nome do Composto	Fórmula	Íon que seria presente	Caráter
Cloreto de Alumínio (I)	AlCl	Al^+	Iônico
Cloreto de Alumínio	$AlCl_3$	Al^{3+}	Covalente
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	Al^{3+}	Iônico
Fluoreto de Alumínio	AlF_3	Al^{3+}	Iônico
Cloreto de Chumbo	$PbCl_2$	Pb^{2+}	Iônico
Óxido de Chumbo	PbO	Pb^{2+}	Iônico



Nome do Composto	Fórmula	Íon que seria presente	Caráter
Sulfato de Chumbo	PbSO ₄	Pb ²⁺	Iônico
Dióxido de Chumbo	PbO ₂	Pb ⁴⁺	Covalente

É importante destacar que é muito difícil formar íons de carga muito elevada.

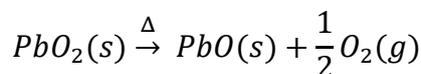
Por exemplo, o hexafluoreto de urânio (UF₆), que é utilizado para a purificação do isótopo 235 do metal radioativo para a utilização em reatores de fissão nuclear, é um composto molecular. Mesmo no caso do urânio, que é um metal pouco eletronegativo, é pouco razoável esperar que seja formado um íon U⁶⁺.

CURIOSIDADE

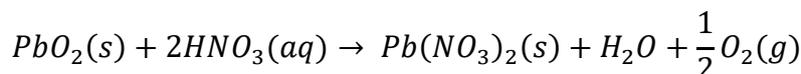
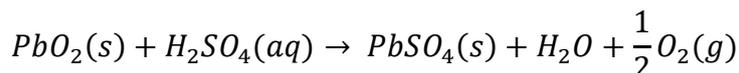


Vale observar que o dióxido de chumbo ou óxido de chumbo (IV) ou ainda óxido plúmbico, cuja fórmula é PbO₂, é um sólido marrom escuro, que possui caráter intermediário entre composto iônico e covalente.

Devido à instabilidade do íon Pb⁴⁺, ele se decompõe espontaneamente em PbO quando aquecido ao ar.



O óxido de chumbo (IV) também reage com ácidos fortes, convertendo-se no íon Pb²⁺ e liberando oxigênio.



Outro fato interessante sobre o óxido de chumbo (IV) é que, dependendo do método de produção desse material, é comum a perda de átomos de oxigênio, de modo que o composto ficará com uma proporção de átomos de oxigênio entre 1,90 e 1,98.

O excesso de chumbo presente numa amostra de PbO₂ faz que o composto apresente características metálicas, como, por exemplo, uma certa condutividade elétrica, mesmo no estado sólido. Trata-se, portanto, de um interessante composto que apresenta características intermediárias entre os três tipos de ligação.

1.3.3. Energia Reticular

A energia reticular (ou energia de rede) é a energia liberada na formação do cristal.

Esse processo será sempre **exotérmico**, ou seja, ocorre com intensa liberação de energia, pois resulta da aproximação de dois íons de cargas de sinal oposto.



A etapa de energia reticular é a principal responsável pela estabilidade do cristal iônico.



A energia reticular é liberada no processo teórico de aproximação de íons $Na^+(g)$ e $Cl^-(g)$, que inicialmente estavam completamente isolados, como ilustrado na Figura 13.

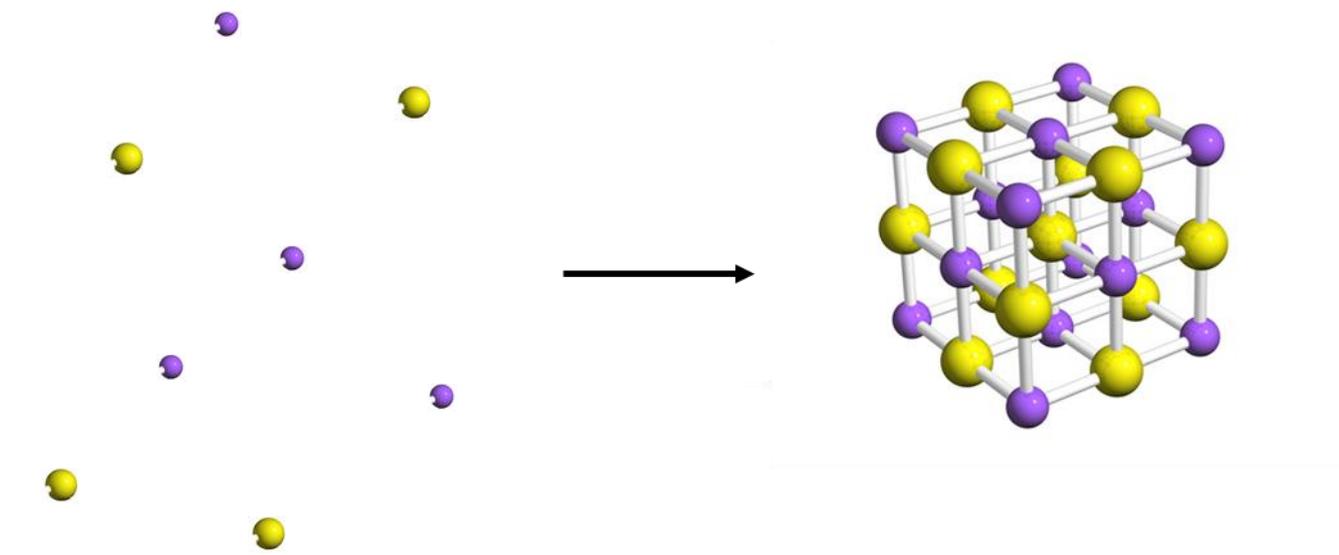


Figura 13: Ilustração do Processo de Energia Reticular

No caso do cloreto de sódio, a energia reticular é suficiente para compensar a energia necessária para formar os íons.

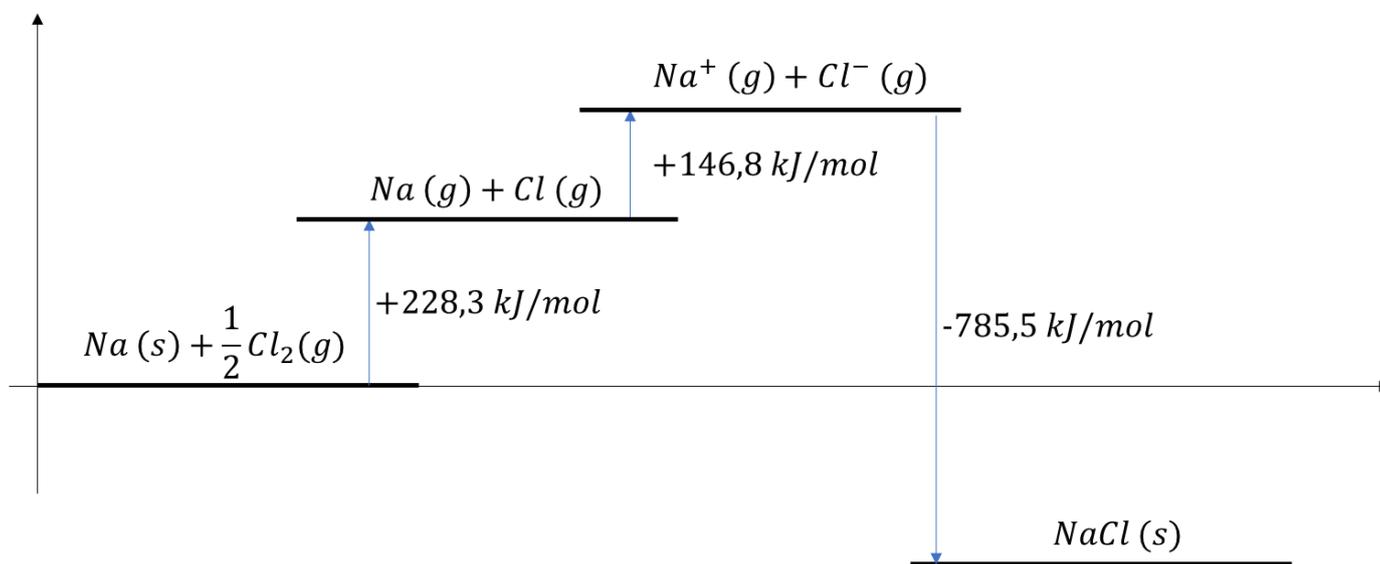


Figura 14: Ciclo de Haber-Born de Formação do Cloreto de Sódio

A energia de formação do cloreto de sódio é dada pela soma de todas as etapas do processo:

$$\Delta H_f = +228,3 + 146,8 - 785,5 = -410,4 \text{ kJ/mol}$$

Outra forma de ilustrar o Ciclo de Haber-Born bastante comum mostra todas as suas etapas importantes.

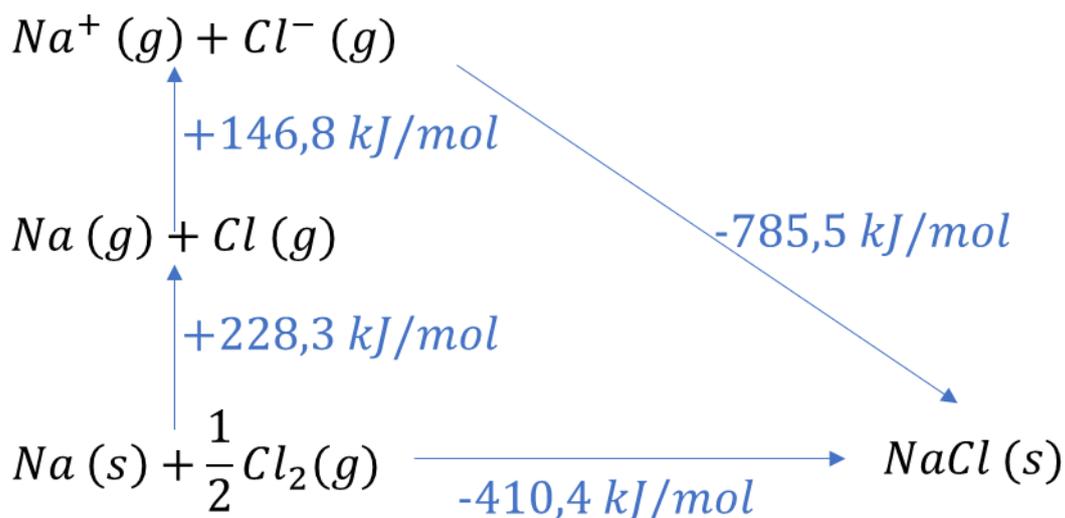


Figura 15: Outra Forma de Mostrar o Ciclo de Haber-Born de Formação do Cloreto de Sódio

Embora o processo seja teórico, é fundamental compreender a energia reticular para entender as propriedades dos cristais iônicos.

Para isso, devemos nos apoiar na Lei de Coulomb, que nos ensina que a atração entre duas cargas de sinais opostos é diretamente proporcional às cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas.

A distância entre as cargas no composto iônico é diretamente depende dos raios iônicos tanto do cátion como do ânion. Por isso, podemos concluir que os principais fatores que influenciam o valor da energia reticular são:

- **Cargas:** quanto maiores as cargas iônicas, maior será a energia reticular;
- **Raio Iônico:** quanto menor o raio iônico, maior será a energia reticular.

Vamos esquematizar.

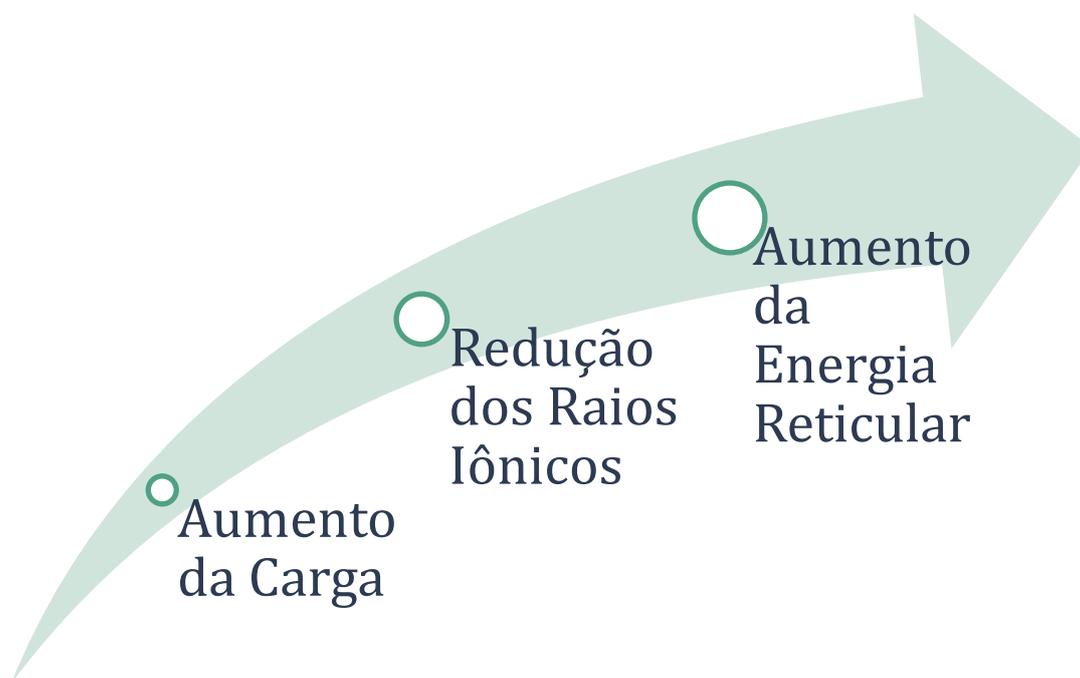
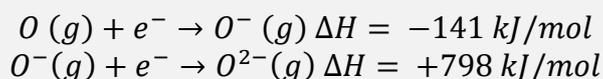


Figura 16: Fatores que influenciam a Energia Reticular



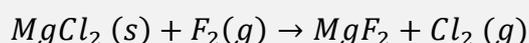
Um fato que chama a atenção na Química é a existência do íon óxido O^{2-} . A segunda afinidade eletrônica do oxigênio é bastante endotérmica.



O íon óxido somente existe em compostos como K_2O e Al_2O_3 devido à elevada energia reticular envolvida na formação desses sais.

A explicação para isso é que o íon óxido tem um raio iônico muito pequeno, o que acaba por contribuir para elevar a energia reticular e compensar a sua segunda afinidade eletrônica muito baixa.

Pelo mesmo motivo, os compostos iônicos com fluoreto (F^{-}) são mais estáveis que os respectivos compostos com cloreto (Cl^{-}), apesar do fato que o cloro possui afinidade eletrônica maior que a do flúor. Uma evidência desse fato é que os cloretos reagem vigorosamente com o flúor molecular, produzindo os respectivos fluoretos, mas a reação inversa não acontece.



Agora, vamos fazer uma análise mais aprofundada das propriedades que são influenciadas pela Energia Reticular.

1.4. Temperatura de Fusão

O estado sólido é o estado da matéria com menor liberdade de movimentação das partículas e máxima organização. No estado líquido, a matéria terá maior liberdade de movimentação. Por conta disso, a fusão de um sólido iônico requer a **quebra parcial do cristal**.

Dessa maneira, será mais difícil fundi-lo quando a sua energia reticular for elevada.

Portanto, a temperatura de fusão de um sólido iônico cresce com a sua energia reticular.

Como a energia reticular diminui com o crescimento do raio iônico, obtemos a interessante relação que a temperatura de fusão dos sais de compostos da mesma família cresce para cima na Tabela Periódica. Vejamos com dados para facilitar.

Tabela 3: Temperaturas de Fusão dos Cloretos de Metais Alcalinos

Fórmula	Raio iônico do Cátion (pm)	Composto	Temperatura de Fusão
LiCl	76	Cloreto de Lítio	605 °C
NaCl	102	Cloreto de Sódio	807 °C
KCl	138	Cloreto de Potássio	770 °C
RbCl	142	Cloreto de Rubídio	819 °C
CsCl	167	Cloreto de Césio	645 °C

É interessantíssimo que o padrão esperado que a temperatura de fusão diminui com o aumento do raio iônico vale para os cloretos de metais alcalinos, porém, não se aplica ao cloreto de lítio. Esse é um indicativo de que o cloreto de lítio não pode ser considerado um composto puramente iônico, mas que apresenta algum caráter covalente.



Podemos observar que o mesmo padrão pode ser verificado para as temperaturas de fusão dos haletos de sódio.

Tabela 4: Temperaturas de Fusão dos Haletos de Sódio

Fórmula	Raio Iônico do Ânion (pm)	Composto	Temperatura de Fusão
NaF	133	Fluoreto de Sódio	993 °C
NaCl	181	Cloreto de Sódio	807 °C
NaBr	196	Brometo de Sódio	747 °C
NaI	220	Iodeto de Sódio	661 °C

Como o aumento das cargas do composto também influencia a Energia Reticular, podemos também observar que o aumento das cargas dos íons também aumentará a temperatura de fusão do composto iônico. Vejamos exemplos.

Tabela 5: Comparação entre Pontos de Fusão de Sais com Diferentes Cargas nos Íons

Fórmula	Cargas	Composto	Temperatura de Fusão
KF	+1 e -1	Fluoreto de Potássio	858 °C
CaF₂	+2 e -1	Fluoreto de Sódio	1418 °C
CaO	+2 e -2	Cloreto de Sódio	2572 °C



2. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que indica o composto iônico com maior temperatura de fusão:

- a) NaF
- b) NaCl
- c) NaBr
- d) NaI
- e) KBr

Comentários

Nessa questão, devemos lembrar que a temperatura de fusão de um composto iônico está diretamente ligada a energia reticular da substância, a qual, por sua vez, é maior quando o produto das



cargas de cátion e ânion é maior e, ainda, quando a distância entre eles é a menor possível (menores diferenças entre os raios iônicos).

A lei de Coulomb da eletrostática é um bom gancho para memorização desses aspectos:

$$F = \frac{K \cdot q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

Desse modo, o NaF é a resposta correta, pois apresenta o produto entre os módulos das cargas de sódio (1) e fluór (1), além de apresentar a menor distância entre os núcleos, visto que o fluór tem o menor raio iônico entre os ânions apresentados e o sódio tem raio iônico menor que o potássio.

Gabarito: A

1.5. Solubilidade em Água

Os compostos iônicos podem se dissolver em solventes polares, dentre os quais, se destaca a água.

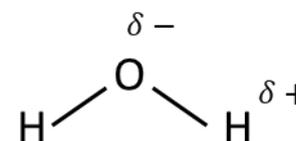
Como o estudo mais aprofundado sobre a polaridade só será realizado no próximo Capítulo sobre Ligações Covalentes, precisaremos primeiramente compreender alguns conceitos básicos sobre a polaridade da água.

1.5.1. Breve Estudo sobre a Molécula de Água

A molécula de água é formada por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, portanto, sua fórmula molecular é H₂O.

Devido à grande diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio (H) e o oxigênio (O), o oxigênio puxa os elétrons com mais intensidade que o hidrogênio, gerando uma pequena distribuição de cargas na molécula.

Pode-se dizer que a ligação na água tem um leve caráter iônico, em que o oxigênio ganha duas frações de carga negativa, enquanto que o hidrogênio ganha apenas uma fração de carga positiva.



Devido a essa distribuição de cargas, a água é capaz de interagir e dissolver compostos iônicos. O oxigênio interage com o cátion, enquanto que o hidrogênio da água interage com o ânion.

1.5.2. Fases da Dissolução

A dissolução de um composto iônico consiste em quebrar o retículo cristalino, permitindo que os íons sejam liberados e se misturem à água.

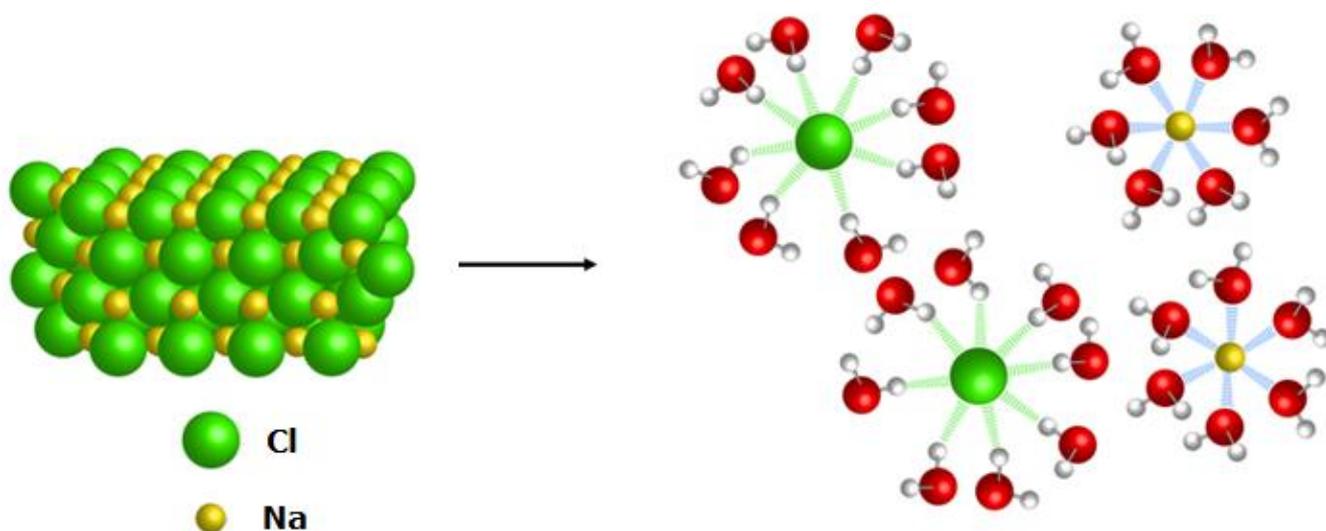
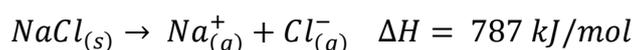


Figura 17: Interações íon-dipolo do cloreto de sódio em água (adaptada de [4])

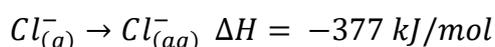
Esse processo pode ser dividido, portanto, em duas etapas principais, que envolvem duas variações de energia importantes:

- **Energia Reticular:** é a energia necessária para romper as ligações do cristal, liberando cátions e ânions no estado gasoso;
- **Energia de Solvatação:** é a energia liberada na interação entre o solvente polar e os íons provenientes do cristal.

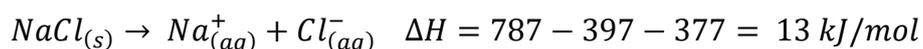
Por exemplo, considere o processo de dissolução do cloreto de sódio em água:



Os íons, por sua vez, sofrem o processo de hidratação, interagindo com o solvente com as forças íon-dipolo. A Figura 17 mostra a interação dos íons do cloreto de sódio com a água.



Sendo assim, o processo global ocorre com pequena absorção de energia. A energia global pode ser calculada somando-se todas as etapas.



1.5.3. Influência da Energia Reticular

A energia reticular é a mesma energia que é liberada na formação do retículo cristalino. Porém, na situação da dissolução, é a energia que deve ser cedida ao cristal para que ele se quebre, liberando seus íons.

É importante registrar que esse é o maior obstáculo à dissolução de um sal. Portanto, **os sais com elevada energia reticular são insolúveis** em água.



Uma forma simples de conceber um sal que tenha elevada energia reticular e, portanto, seja insolúvel em água é por meio de íons com altas cargas. Em regra, os sais que possuem tanto o cátion com o ânion com cargas superiores a +2 e -2 são insolúveis.

É por isso que os esqueletos de invertebrados são formados por calcário (CaCO_3) e os nossos são formados por fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). O calcário possui íons com carga +2 e -2, enquanto que o fosfato de cálcio possui íons com carga +2 e -3.

Por consequência, esses sais de cálcio apresentam elevada energia reticular, logo, são pouco solúveis.

Quanto maior a carga do íon, maior será a energia reticular de um cristal iônico por ele formado. Portanto, íons de carga maior que 1 podem ser difíceis de se dissolver. Por outro lado, compostos iônicos formados por cátions de carga unitária, como metais alcalinos e amônio, são quase sempre solúveis em água. Como tudo na Química, há exceções. Por exemplo, o cloreto de prata (AgCl) é formado por íons de cargas pequenas, mas é insolúvel.

1.5.4. Influência da Energia de Solvatação

Tanto os íons positivos como os negativos são solvatados em solução, possibilitando, assim, a dissolução de compostos iônicos em solventes polares. A nível microscópico, a solvatação significa interação entre solvente e soluto pelas forças íon-dipolo.

O grau de solvatação de um íon pode ser medido pela energia de solvatação (ΔH_{sol}), que é a energia liberada quando o íon passa da fase gasosa para a fase solvatada. Essa energia depende de três fatores, sendo os dois primeiros dependentes dos íons.

- **Carga do íon:** quanto maior a carga, maior é a energia de solvatação. Porém, como vimos, os compostos iônicos com maiores cargas tendem a ser insolúveis, porque apresentam energia reticular elevada.
- **Raio iônico:** quanto menor o raio iônico, maior é a energia de solvatação e a solubilidade, visto que o solvente pode se aproximar mais do íon a ser dissolvido. Devido à Lei de Coulomb, quanto mais próximas duas cargas, maior a força de atração entre elas.

Sendo assim, o raio iônico **é o principal fator que influencia a solubilidade de um soluto qualquer.**

De maneira geral, devemos primeiramente fazer o teste da energia reticular. Se o composto não possuir cargas elevadas, ele passa para o teste da energia de solvatação.

Nesse teste, quanto menores os raios iônicos, maior será a solvatação, portanto, maior será a solubilidade do composto em água.

Na Tabela 6, tratamos as energias de solvatação de alguns íons em água. Quando o solvente é água, a energia de solvatação pode ser denominada também de **energia de hidratação** (ΔH_{hid}).

Tabela 6: Energia de Hidratação de Alguns Íons

Íon	Raio iônico (pm)	ΔH_{hid} (kJ/mol)
Li^+	68	-506
Na^+	97	-397



Íon	Raio iônico (pm)	ΔH_{hid} (kJ/mol)
K^+	133	-314
Mg^{2+}	66	-1910
Ca^{2+}	99	-1580
Sr^{2+}	112	-1430
Al^{3+}	51	-4640
F^-	133	-506
Cl^-	181	-377
I^-	220	-297

Fonte: [5]

Na Tabela 6, note que os cátions de carga +1 possuem energia de hidratação menos exotérmica que os cátions de carga +2 que possuem energia de hidratação menos exotérmica que o do cátion alumínio, que possui carga +3.

É por isso que o cloreto de cálcio ($CaCl_2$) é utilizado nas compressas quentes. Sua solvatação é tão intensa que aquece a água assim que eles se misturam.

Por outro lado, dentre os cátions de carga +1, a energia de hidratação menos exotérmica com o aumento do raio iônico. Por conta disso, é de se esperar que o cloreto de lítio seja mais solúvel que o cloreto de sódio que seja mais solúvel que o cloreto de potássio.

Tabela 7: Solubilidades dos Compostos Iônicos

Fórmula	Composto	Raio iônico do Cátion (pm)	Solubilidade
$LiCl$	Cloreto de Lítio	68	63,7
$NaCl$	Cloreto de Sódio	97	35,6
KCl	Cloreto de Potássio	133	28,1

Olha só, os dados experimentais confirmam nossas previsões teóricas. Não é animador quando isso acontece?

1.5.5. Regras de Solubilidade

Alguns sais são insolúveis. Nesse caso, a reação entre ácidos e bases forma um precipitado. As regras a seguir são úteis para memorizar a solubilidade de alguns sais.

Primeiramente, é útil ter em mente que os sais insolúveis geralmente possuem tanto o cátion como o ânion com cargas superiores a +2 e -2, respectivamente. Sendo assim,

- São solúveis os sais de metais alcalinos e de amônio, exceto o carbonato de lítio (Li_2CO_3);
- Todos os nitratos (NO_3^-) são solúveis;



- Todos os acetatos (CH_3COO^-) são solúveis, exceto o acetato de prata;
- Todos os sais halogenados são solúveis. Ou seja, fluoretos (F^-), cloratos (ClO_3^-), percloratos (ClO_4^-) etc. As exceções ficam por parte dos cloretos (Cl^-), brometos (Br^-) e iodetos (I^-) dos sais de Pb^{2+} , Ag^+ e Hg_2^{2+} :

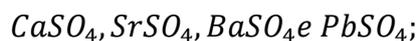
Tabela 8: Sais dos Halogênios Insolúveis

$PbCl_2$	$AgCl$	Hg_2Cl_2
$PbBr_2$	$AgBr$	Hg_2Br_2
PbI_2	AgI	Hg_2I_2

Vale lembrar que outros sais, como o fluoreto de prata (AgF) e o clorato de prata ($AgClO_3$) são solúveis em água, porque não se enquadram nas exceções escritas na Tabela 8.

Observe, ainda, também que sais como o cloreto de prata ($AgCl$) são uma exceção ao princípio de que sais com cargas pequenas, no caso, +1 e -1, são geralmente solúveis.

- São solúveis os sulfatos (SO_4^{2-}), sendo as principais exceções:



Essas exceções são razoavelmente fáceis de entender. O íon sulfato já possui carga -2. Quando combinado com cátions de carga +2, a probabilidade de o sal não ser solúvel é grande.

- Os sais dos demais ânions são insolúveis. Por exemplo, os sulfetos (S^{2-}), carbonatos (CO_3^{2+}), os fosfatos (PO_4^{3-}). Vale lembrar que exceção: os sais de metais alcalinos e de amônio são solúveis.

Essa regra nos diz que o fosfato de sódio (Na_3PO_4) é solúvel, porque é um sal de metal alcalino e se enquadra na primeira regra que foi tratada nessa seção. Porém, outros fosfatos, como o fosfato de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$) são insolúveis.



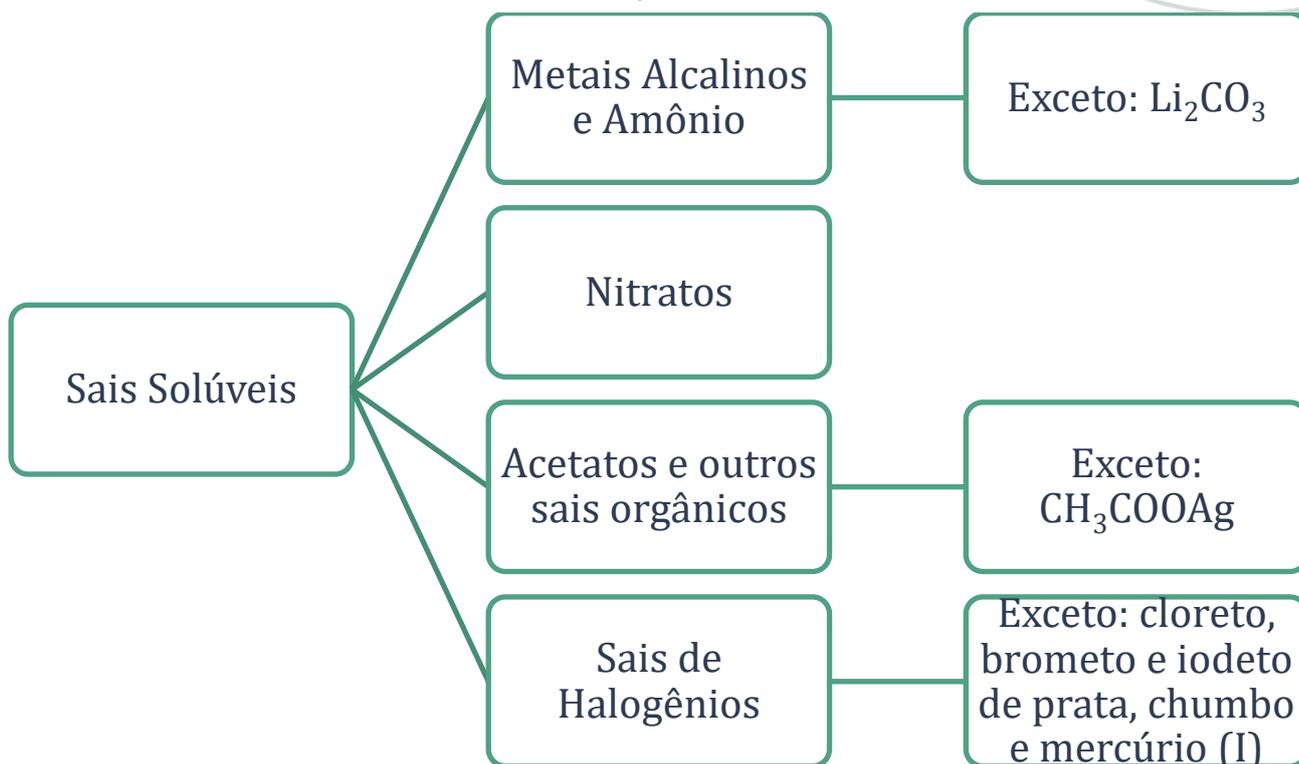


Figura 18: Sais Solúveis

E agora, vamos praticar.



3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

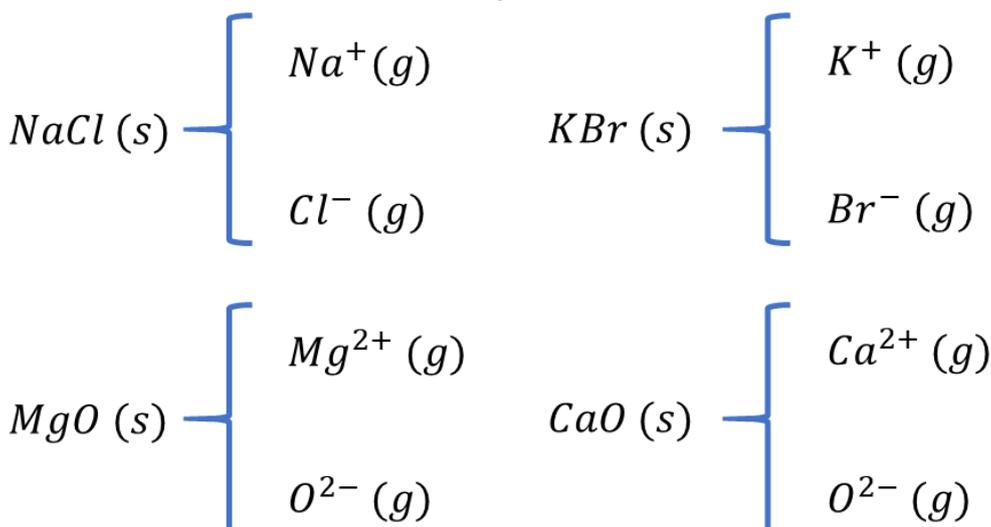
Organize os compostos: NaCl, MgO, KBr e CaO, por ordem de energias reticular, examinando as forças de atração entre os cátions e ânions nestes compostos.

Comentários

Os principais fatores que influenciam na energia reticular de um composto iônico são:

- As cargas dos íons que compõem os compostos;
- Os raios iônicos.

Vamos destrinchar os compostos iônicos nos seus íons.

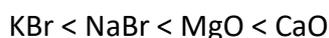


Os compostos que possuem cargas +2/-2 apresentam maior energia reticular do que os compostos que apresentam cargas +1/-1.

Entre o MgO e o CaO, como o cálcio está no quarto período, enquanto que o magnésio está no terceiro, o raio iônico do cálcio é maior. Logo, a energia reticular de MgO é menor. Portanto, a maior energia reticular entre os compostos iônicos citados é a do óxido de cálcio (CaO).

Entre NaCl e KBr, vale a mesma regra. Com o potássio (K) está no quarto período e o sódio (Na) está no terceiro, o raio iônico do potássio (K) é maior. Logo, a energia reticular de KBr é menor. Portanto, a menor energia reticular entre os sais citados é a do brometo de potássio (KBr).

Sendo assim, a ordem é:



Gabarito: KBr < NaBr < MgO < CaO

4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O calcário ($CaCO_3$) é um dos compostos mais abundantes na superfície terrestre. Quando aquecido, ele perde uma molécula de CO_2 para formar a cal virgem (CaO). Qual dos dois compostos iônicos possui maior temperatura de fusão?

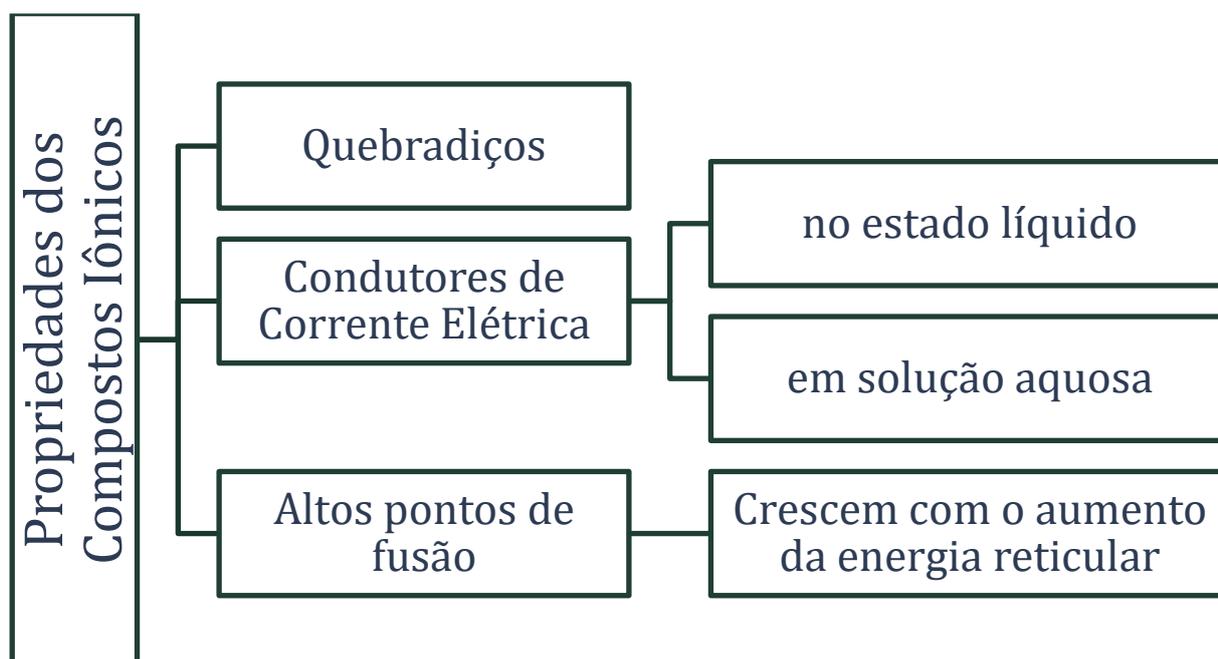
Comentários

Tanto a cal virgem (CaO) como o calcário ($CaCO_3$) possuem a mesma distribuição de cargas – o cátion possui carga +2 e o ânion possui carga -2.

Porém, o ânion do calcário (CO_3^{2-}) é certamente bem maior que o ânion da cal virgem (O^{2-}). Sendo assim, é de se esperar que o calcário apresente energia de rede menor, portanto, menor temperatura de fusão.

Essa previsão teórica está em acordo com os dados experimentais. O ponto de fusão do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é 825 °C, enquanto que o do óxido de cálcio (CaO) é 2572 °C.

Gabarito: CaO



2. Outros Sólidos

Um sólido é geralmente entendido como o estado físico da matéria que ocupa forma e volumes definidos. Ou seja, o recipiente que o contém não exerce nenhuma influência sobre o formato ou o volume de um sólido.

Essa definição já parte do princípio de que o sólido é **incompressível**. Ou seja, por maior que seja a pressão sobre ele exercida, não se notará nenhuma variação no seu volume.

Porém, essa definição não é a melhor. Embora os sólidos realmente sejam bastante resistentes a alterações na sua forma e volume, isso pode sim acontecer em situações extremas.

Por exemplo, quando duplicada a pressão sobre um gás comum, seu volume é reduzido à metade. No caso de um sólido, é preciso de um aumento de pressão da ordem de 10^6 vezes para se obter o mesmo efeito de redução de volume.

Uma definição mais avançada de sólidos, apresentada por John B. Russel, e que vale a pena você conhecer é:

Um sólido é uma substância que apresenta suas partículas constituintes dispostas em um arranjo interno regularmente ordenado.

Essa definição é bem interessante, porque define o sólido em termos de sua estrutura, não somente de observações macroscópicas. Trata-se de uma definição que traz maior conhecimento químico.

2.1. Sólidos Cristalinos e Amorfos

Os sólidos cristalinos são os **sólidos típicos**. Por vezes, são chamados de **sólidos verdadeiros**. São formados por cristais, que são estruturas bastante organizadas.



No Capítulo sobre Ligações Iônicas, estudamos a organização do Cristal Iônico, que pode ser representado esquematicamente na forma plana pela Figura 19 ou por uma representação espacial pela Figura 4.

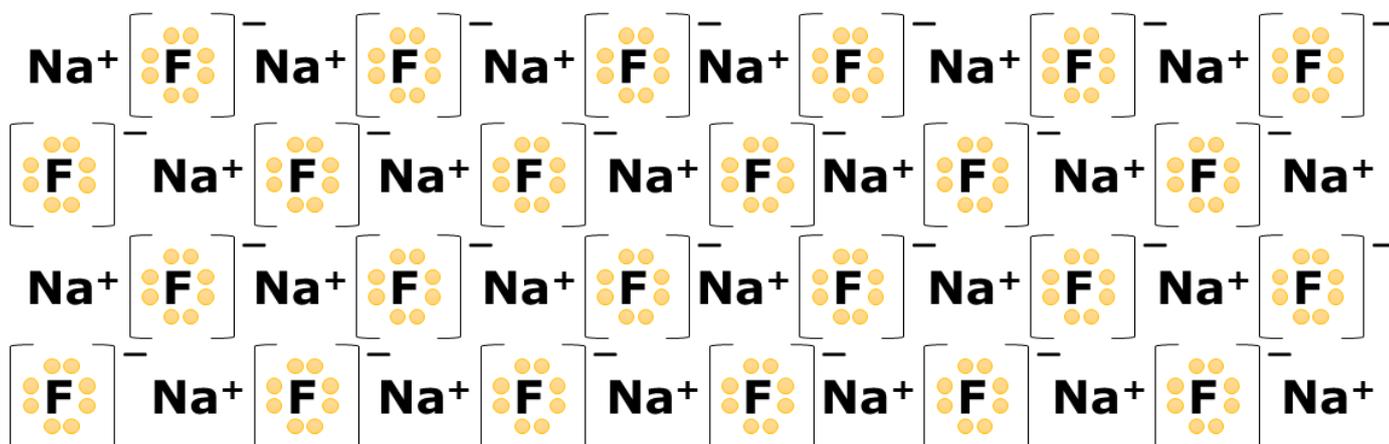


Figura 19: Ilustração da Rede do Composto Iônico

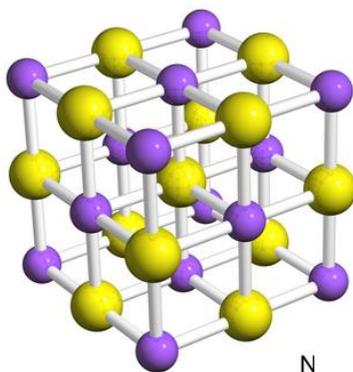


Figura 20: Cristal do Cloreto de Sódio (fonte: [4])

Na estrutura do cristal de um composto iônico, os átomos têm uma posição bem definida. Sua liberdade de movimentação é muito pequena e se restringe a pequenas oscilações em torno da própria posição em que estão designados.

É importante observar que, embora os cristais imponham baixa liberdade de movimentação às partículas que o constituem, as oscilações térmicas não cessam, a menos que a substância atinja o zero absoluto.

Por outro lado, os sólidos amorfos não apresentam faces cristalinas e sua estrutura interna apresenta pouca regularidade. Apresentam propriedades típicas de sólidos: são rígidos e não se moldam ao recipiente que os contém.

Porém, eles não apresentam a estrutura típica de um sólido, mas sim a de um líquido, por apresentarem estrutura interna irregular. Por esse motivo, eles podem ser considerados como líquidos que sofreram **super-resfriamento**, ou seja, foram congelados bem abaixo do seu ponto de congelamento.

O principal exemplo de sólido amorfo é o **vidro**, que é obtido pelo aquecimento de uma mistura formada principalmente por óxido de silício (SiO_2) e por carbonato de cálcio (CaCO_3).

É interessante observar que o óxido de silício (SiO_2) pode formar cristais verdadeiros, como o quartzo, e sólidos amorfos, como o vidro. O que diferencia os dois tipos de sólido é o arranjo dos átomos presentes nas suas estruturas.



No caso do quartzo, que é um sólido cristalino, a estrutura é bastante regular. Por outro lado, no caso do vidro, que é um sólido amorfo, a estrutura é mais irregular.

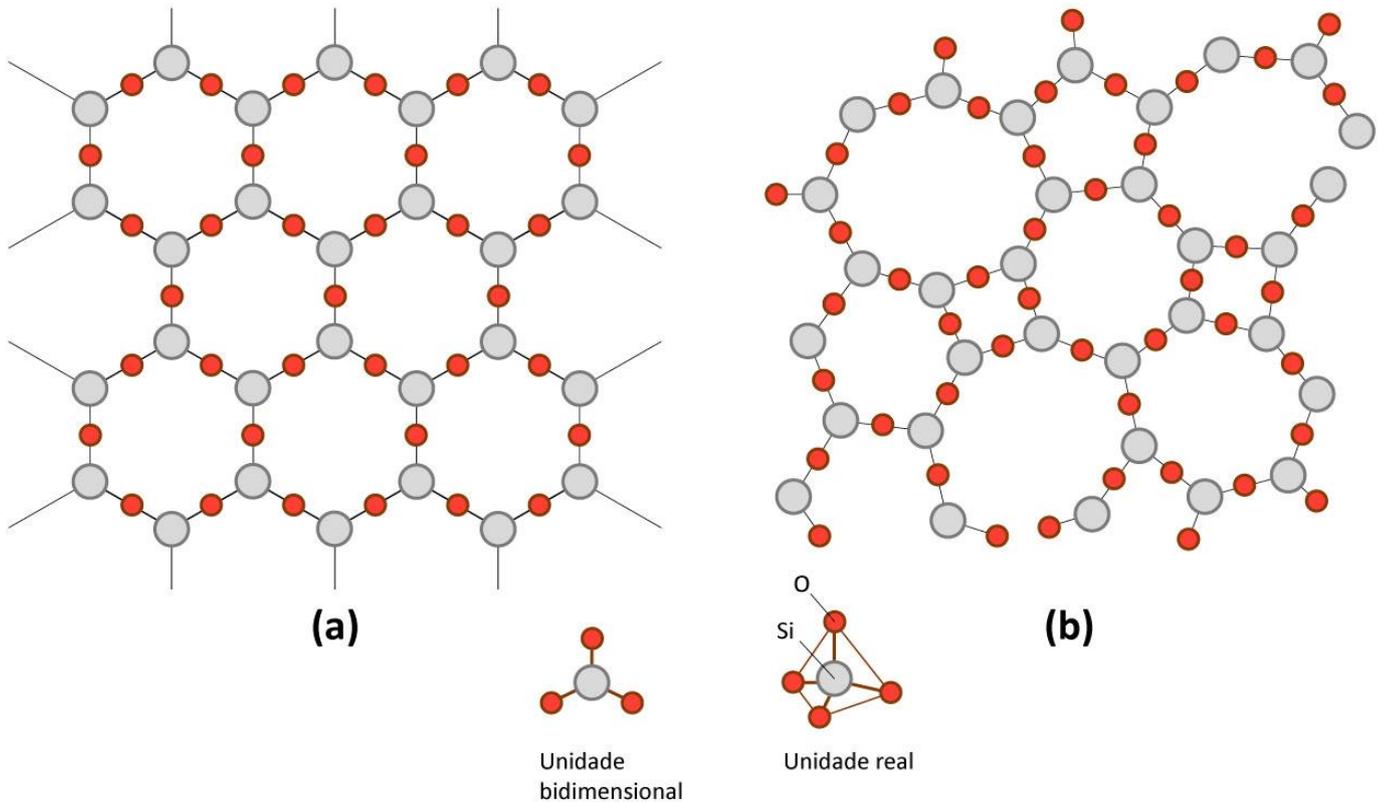


Figura 21: Estrutura do SiO_2 no quartzo e no vidro

Outros exemplos de materiais amorfos são o enxofre e o poliestireno.

Uma das principais propriedades dos materiais amorfos é a sua fácil **magnetização**. Como os átomos estão arranjados de maneiras aleatórias, isso facilita bastante a orientação frente a um campo magnético.

Os materiais amorfos são preparados ao resfriar materiais derretidos. O resfriamento reduz a mobilidade das moléculas.

É importante destacar que o resfriamento precisa ser lento e em superfícies bastante lisas, pois qualquer ranhura poderá concentrar pequenas partículas, de modo que elas comecem a formar um pequenino cristal. Qualquer pedacinho de cristal provocará a bruta cristalização do restante do material líquido.

2.2. Cristalização

Os sólidos são estruturas muito organizadas. Portanto, todos os processos de formação de sólidos requerem a conversão de uma estrutura menos organizada em uma estrutura mais organizada. Vejamos o exemplo de uma fusão, isto é, a conversão de um líquido em sólido.

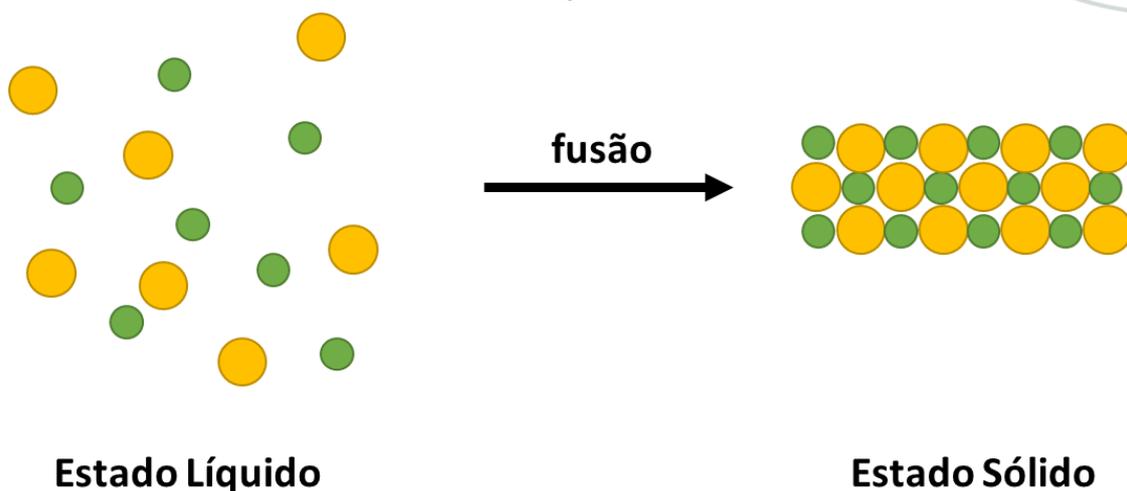


Figura 22: Fusão do Cloreto de Sólido

A fusão do cloreto de sódio requer, portanto, que grande número de partículas que, antes estavam espalhadas, se reúnam em um mesmo lugar do espaço. Por esse motivo, a fusão não acontece de modo automático. Se as partículas do líquido estiverem em bastante repouso, é possível haver uma demora na fusão.

2.2.1. Sobrefusão

O estado sólido consiste em um estado de altíssima organização. A formação de um pequeno cristal sólido requer que uma grande quantidade de partículas se reúnam em um mesmo ponto.

Por esse motivo, a formação de um sólido não é automática e não acontece com facilidade. E, por esse motivo, quando um líquido é **resfriado muito lentamente**, ele pode permanecer no estado líquido, **mesmo abaixo da sua temperatura de fusão**.

Outra condição importante é que o líquido seja resfriado em um recipiente extremamente liso. Caso o recipiente possua algumas pequenas ranhuras, essas ranhuras servirão como ponto de encontro para que moléculas do líquido se reúnam e formem o cristal sólido.

Vale ressaltar que o líquido formado por sobrefusão é **metaestável**. Isso significa que ele rapidamente sofre fusão. Para isso, basta que o recipiente sofra uma pequena agitação. Com isso, várias moléculas de líquido se reúnem e podem formar um cristal sólido.

É possível, por exemplo, que a água permaneça no estado líquido a temperaturas como $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para isso, é necessário que ela seja resfriada lentamente em um recipiente muito liso.

Um dos exemplos mais clássicos é a garrafa de cerveja. Quando uma garrafa de cerveja é colocada no congelador, muitas vezes, mesmo quando atinge o equilíbrio térmico, é possível notar a cerveja ainda no estado líquido.

Porém, basta tocar na garrafa para que ela rapidamente congele, passando para o estado sólido.

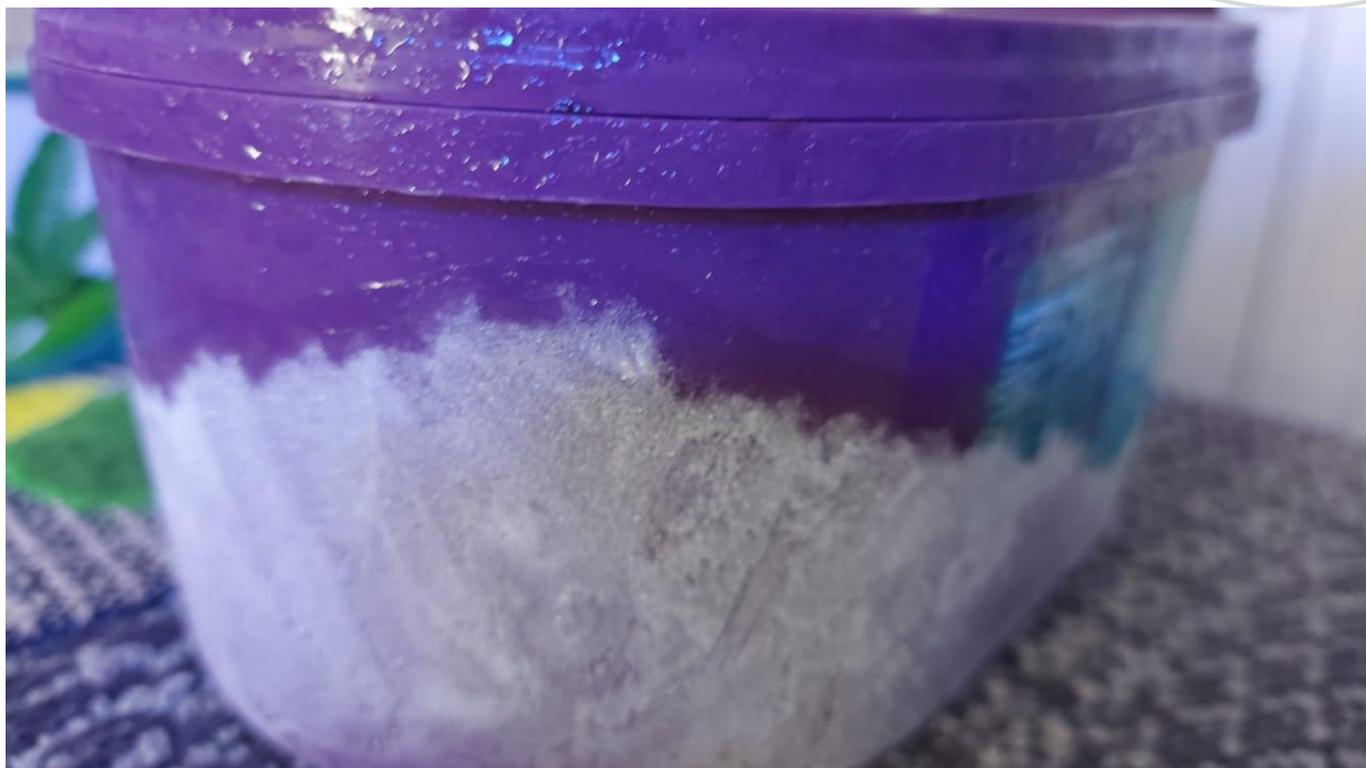


Figura 23: Sobrefusão em um pote de açaí

O mesmo fenômeno também acontece com os potes de sorvete. É muito comum vermos os potes de sorvete no congelador do supermercado. Quando pegamos o pote e colocamos no nosso carrinho, em pouco tempo, forma-se uma camada de gelo. O que acontece aí?

Na realidade, o pote já estava um pouco molhado por fora, mas a água líquida ali fora sofreu sobrefusão e permaneceu no estado líquido, mesmo abaixo da temperatura de ebulição. Quando você pegou o pote, forneceu a agitação necessária para que essa água do lado de fora do pote congelasse.

2.2.2. Soluções Supersaturadas

Outro fenômeno bastante interessante são as soluções supersaturadas. Nesse tipo de solução, dissolve-se uma **quantidade maior** do soluto **que aquela permitida** pelo coeficiente de solubilidade.

Por exemplo, se o coeficiente de solubilidade do nitrato de potássio em água a 25°C é igual a 31,2 g/ 100 g H₂O, uma solução 40 g/ 100 g H₂O desse sal seria uma solução supersaturada.

A existência desse tipo de solução chama muita atenção. Se o coeficiente de solubilidade trata a maior solubilidade possível, **como é possível dissolver mais que o máximo?**

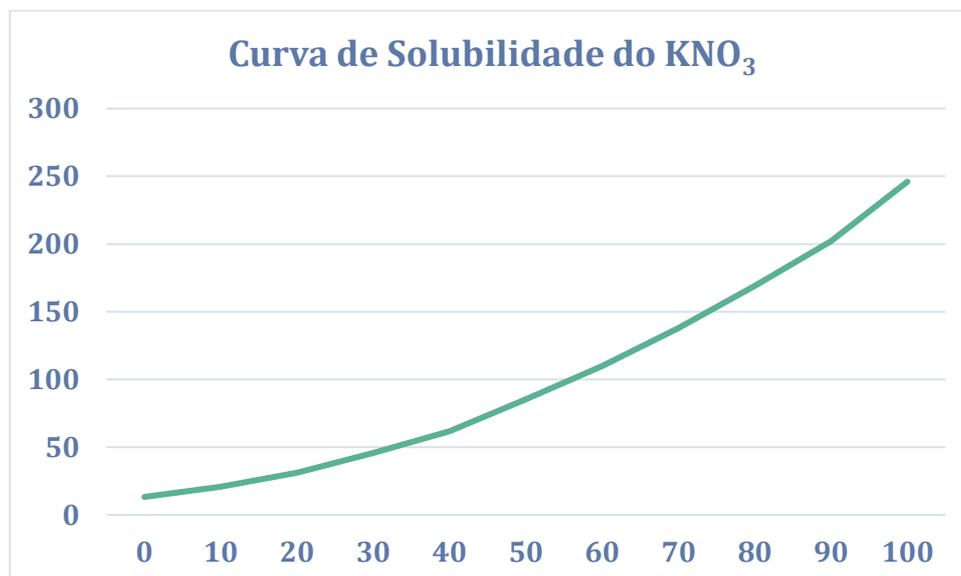
E a explicação para esse fenômeno é que, na realidade, não é uma questão de dissolver mais que o máximo. Se você misturar 40 gramas de nitrato de potássio a 100 gramas de água na temperatura de 25 °C, você não obterá, de pronto, uma solução supersaturada. Nada disso!

O que você vai obter é **uma solução saturada com corpo de fundo**. Você será capaz de dissolver apenas 31,2 gramas de nitrato de potássio e o restante vai precipitar como corpo de fundo. E não será possível dissolvê-lo.

Mas, então, já que não podemos fazer a preparação de uma solução supersaturada pela dissolução direta, como podemos preparar esse tipo de solução?



Uma solução supersaturada **necessariamente** deve ser preparada pelo **resfriamento lento de uma solução estável** a uma temperatura mais alta. Para entender como isso é possível, vamos observar a curva de solubilidade do nitrato de potássio, que é crescente com a temperatura.



Na temperatura de 50 °C, note que o coeficiente do nitrato de potássio é maior que 50 g / 100 g H₂O – na realidade, é igual a 85,5 g/ 100 g H₂O.

Por esse motivo, é possível dissolver 40 g de nitrato de potássio em 100 g de água na temperatura de 50 °C. Nesse caso, teríamos uma solução insaturada.

Se essa solução for resfriada muito lentamente e em repouso, sem sofrer nenhuma agitação, é possível haver a formação de soluções supersaturadas. A razão para isso é a mesma da sobrefusão: o sólido requer alto grau de organização e a reunião de muitas partículas de líquido em um único ponto do espaço para ser formado. Se o resfriamento for muito lento, essa cristalização pode ser dificultada.

Porém, é importante notar que **a solução supersaturada é instável**. Isso significa que a solução formada dessa maneira rapidamente pode desprender todo o excesso de sólido dissolvido, se sofrer uma pequena agitação, ou, ainda, se for colocado um pequeno cristal de um sólido.

A pequena agitação misturará as partículas dissolvidas, facilitando que elas se reúnam. Já o pequeno cristal sólido também facilita a cristalização, porque ele serve como um ponto de encontro. Como já é um cristal formado, qualquer partícula que toque na sua superfície, rapidamente entrará no cristal e passará a fazer parte dele. Dessa forma, com o pequeno cristal sólido, não é preciso mais a reunião de muitas partículas. Uma pequena quantidade de partículas tocando na superfície do sólido já são suficientes para cristalizar.

Vejam o seguinte esquema que mostra o processo de formação e desfazimento de uma solução supersaturada.

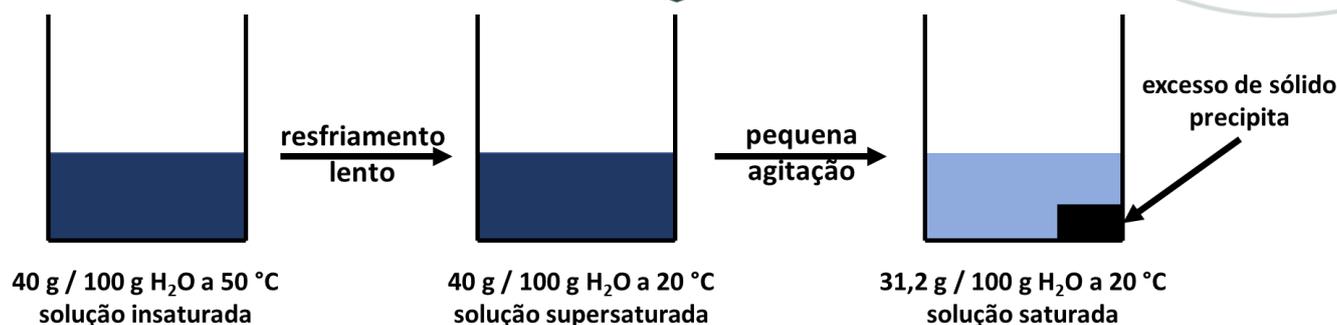


Figura 24: Formação de uma Solução Saturada

2.3. Sólidos Moleculares

As moléculas normalmente são gasosas nas condições ambiente. Os raros casos de moléculas sólidas acontecem quando:

- A molécula é grande e apresenta grupos muitos grupos polares, que contribuem para aumentar a temperatura de fusão. É o caso da sacarose, que é o principal constituinte do açúcar comum;

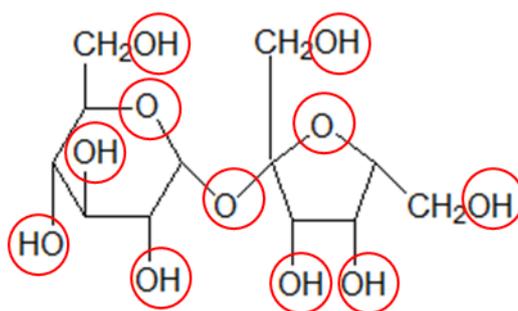


Figura 25: Molécula de Sacarose com seus grupos polares destacados (Ponto de Fusão = 186 °C, 1 atm)

- A molécula, ainda que seja apolar, é formada por uma cadeia carbônica muito longa. É o caso da vitamina C.

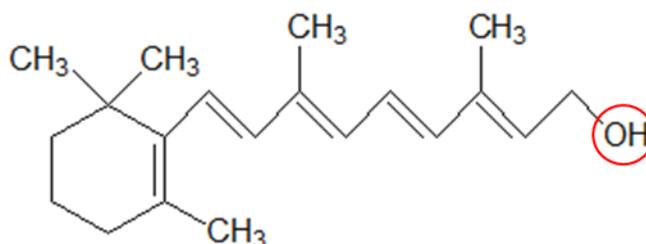


Figura 26: Molécula de Vitamina C (Ponto de Fusão = 62 °C, 1 atm)

Os sólidos moleculares geralmente apresentam baixos pontos de fusão. Como não existe uma distribuição de cargas característica, é também bastante comum que eles não sejam condutores de eletricidade.

É bastante comum que eles se decomponham por aquecimento. Por exemplo, a sacarose quando aquecida sofre a **caramelização**.

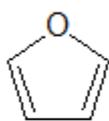


CURIOSIDADE

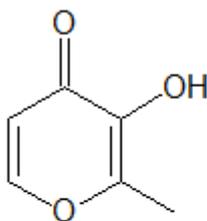


A caramelização é um complexo processo químico, em que a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é inicialmente quebrada em glicose ($C_6H_{12}O_6$) e frutose ($C_6H_{12}O_6$), que são os monossacarídeos que a constituem.

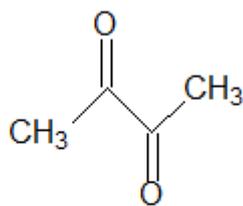
Durante o aquecimento, parte das moléculas de glicose e frutose também se decompõem em moléculas voláteis que produzem o aroma característico dos caramelos. Entre elas, podemos destacar: furanos (cheiro de nozes), maltol (tostado), butanodiona (amanteigado) e acetato de etila (frutado).



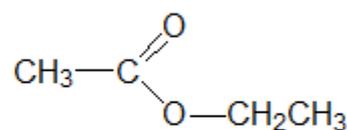
furano



maltol



**2,3-butanodiona
(diacetil)**



acetato de etila

Posteriormente, a glicose e a frutose sofrem rearranjos na sua estrutura e se combinam formando novos polímeros maiores: os caramelanos ($C_{24}H_{36}O_{18}$), caramelenos ($C_{36}H_{50}O_{25}$) e os carmelinos ($C_{125}H_{188}O_{94}$).

É interessante observar que temos basicamente três grupos de moléculas que são formados conferem propriedades diferentes ao caramelo em relação a textura e sabor.

O maior tempo de cozimento do caramelo com temperaturas mais altas tende a produzir os carmelinos ($C_{125}H_{188}O_{94}$), que conferem à guloseima um sabor mais intenso e consistência mais firme.

Por outro lado, o menor tempo de cozimento produz um sabor mais adocicado e mais mole, devido principalmente aos caramelanos ($C_{24}H_{36}O_{18}$), que é o caramelo mais popular em sobremesas.

2.3.1. Cristais Líquidos

Os compostos moleculares podem, ainda, dar origem aos **cristais líquidos**. Para isso, basta que eles sejam estruturas com cadeias carbônicas medianas – não tão pequenas a ponto de serem gases ou líquidos comuns, mas também não tão grandes a ponto de serem sólidos propriamente ditos – e com grupos polares.

O químico austríaco Friedrich Reinitzer, em 1888, foi o primeiro a observar a formação de cristais líquidos ao notar que o benzoato de colesterila – um éster formado pelo ácido benzóico e pelo colesterol – apresentava uma aparência muito colorida durante a sua fusão e solidificação.

Reinitzer também notou que a fusão desse composto ocorria a 145 °C, porém, ele conservava características atípicas em líquidos, como aparência leitosa e turva, até os 179 °C. Somente acima dessa



temperatura, o líquido passava a apresentar uma aparência clara e transparente, característica de líquidos.

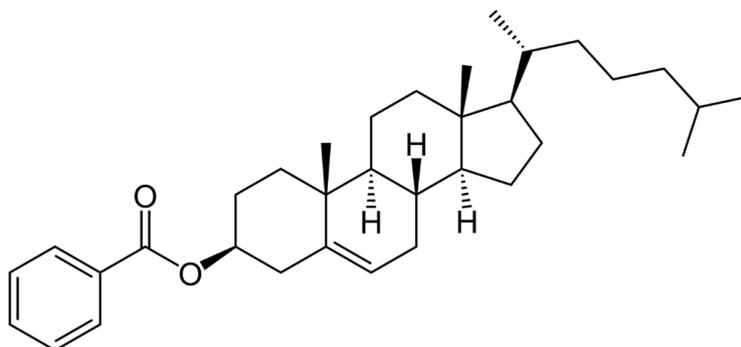


Figura 27: Benzoato de colesterila

Os cristais líquidos são cristais desordenados, portanto, não apresentam a rígida estrutura cristalina típica do estado sólido. Uma das aplicações mais importantes são as televisões de cristal líquido – conhecidas como LCD.

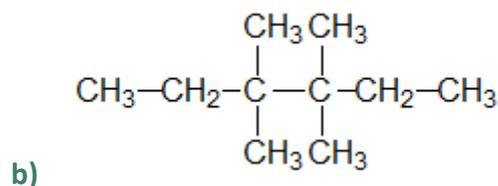
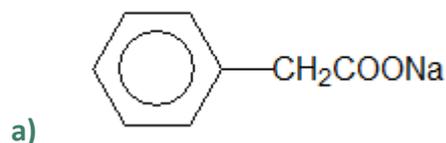
De maneira geral, as moléculas que formam cristais líquidos apresentam aparência **anisométrica**, ou seja, uma de suas dimensões é muito maior do que as restantes. A forma mais comum é o **bastonete**, em que a molécula possui uma estrutura bastante alongada, como mostrada na Figura 27.

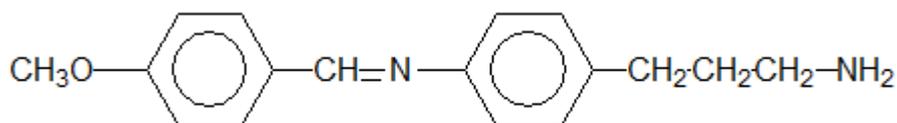
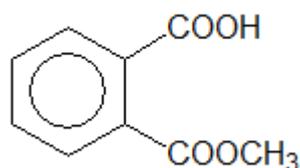
Porém, existem outras formas possíveis, como moléculas discóides (em forma de discos), piramídoide (em forma de cone).



5. (ITA-2006)

Assinale a opção que apresenta a substância que pode exibir comportamento de cristal líquido, nas condições ambientes.





Comentários

Um cristal líquido é um líquido que apresenta um considerável teor de forças intermoleculares, mas não o suficiente para torná-lo sólido à temperatura ambiente.

A letra A traz uma substância iônica que, portanto, deve ser sólida à temperatura ambiente.

A letra B traz uma substância apolar. Pela elevada massa molar, ela é líquida à temperatura ambiente, mas faltam as forças intermoleculares para torná-la um cristal.

A letra C traz uma substância que forma pontes de hidrogênio e tem elevada massa molar, portanto, deve ser sólida.

Já a letra D traz uma substância que apresenta cadeia longa e vários grupos polares. Porém, não chega a formar pontes de hidrogênio. Portanto, é bastante possível que ela seja líquida. E, se for líquida, é provável que forme um cristal líquido devido à presença de diversos grupos polares.

Gabarito: D

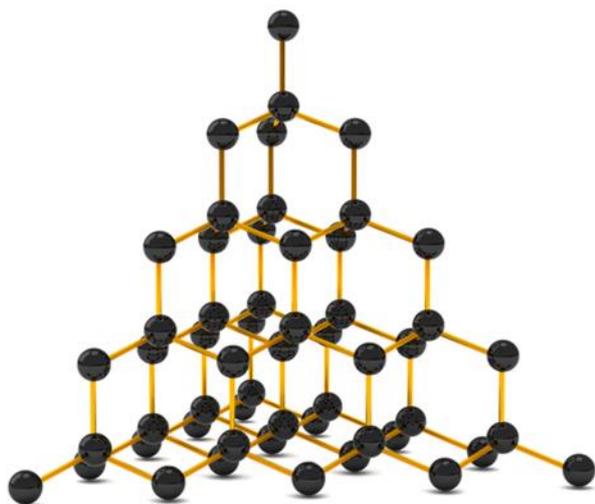
2.4. Sólidos Covalentes

Os sólidos covalentes são extremamente importantes.

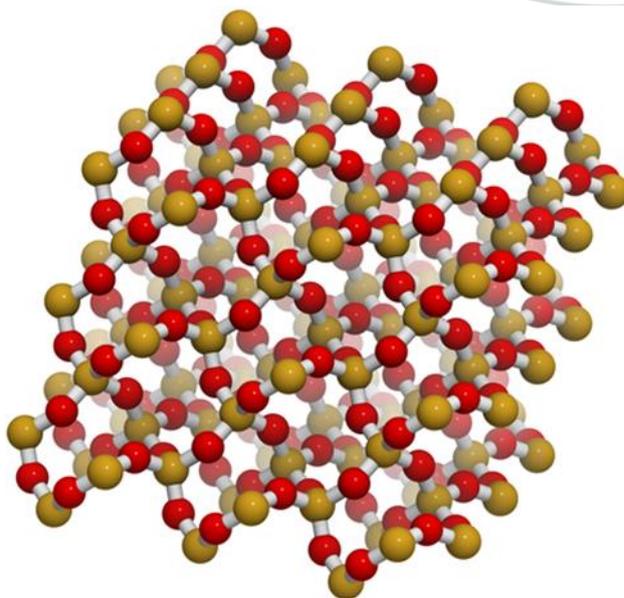
Eles são formados por ligações covalentes, porém, eles se diferenciam dos sólidos moleculares devido ao fato de que formam arranjos ilimitados.

Não devemos dizer que os sólidos covalentes são infinitos, porque o infinito não existe. É mais adequado dizer **ilimitado**.

Como exemplos de sólidos covalentes, podemos citar o diamante (C) e o óxido de silício (SiO₂).



Diamante (C)



Óxido de Silício (SiO₂)

Figura 28: Estruturas do Diamante e do Óxido de Silício (SiO₂) (fonte: [5] [9])

Os sólidos covalentes possuem elevadíssimas temperaturas de fusão e ebulição.

Composto	Temperatura de Fusão
Grafite e Diamante (C)	3650 °C
Óxido de Silício (SiO ₂)	1710 °C
Carbeto de Silício (SiC)	2730 °C

Também possuem elevada dureza, o que normalmente é referenciado como **resistência à abrasão**. O carbeto de silício (SiC), também conhecido como **carborundum**, é bastante utilizado como material abrasivo, sendo bastante resistente ao desgaste. Outra vantagem desse material é que ele é quimicamente inerte, sendo também resistente ao ataque de substâncias ácidas e básicas.

Destaca-se o seu uso na indústria metalúrgica e aeronáutica, como é o caso de foguetes, onde é utilizado principalmente nas regiões em que há intenso arrasto de gases.

De maneira geral, os sólidos covalentes não são condutores de calor e eletricidade, porém, há uma exceção importante: a grafite.



Figura 29: Propriedades dos Sólidos Covalentes



6. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No motor de um foguete, durante a combustão, há a liberação de um intenso fluxo de gases liberados. A fim de lidar com os esforços mecânicos em suas paredes, é necessário o uso de cerâmicas com alta resistência à abrasão. Assinale a alternativa que indica um material que seria adequado para esse uso:

- a) Politereftalato de etileno
- b) KNO_3
- c) $\text{C}_{22}\text{H}_{36}$
- d) Poliuretano
- e) SiC

Comentários

Como informado pelo enunciado, o material deve ter altíssima resistência à abrasão, o que é uma característica de sólidos covalentes, como o carbetto de silício.

Gabarito: E



3. Sólidos Metálicos

Nessa Seção, vamos abordar a Ligação Metálica do ponto de vista da Teoria das Bandas de Condução.

3.1. Teoria das Bandas de Condução

Os metais são os melhores condutores que se conhecem. Essa propriedade por muito tempo foi explicada pelo modelo do “mar de elétrons”. De acordo com essa teoria, os elétrons de valência estão fracamente ligados ao átomo, podendo ser facilmente deslocados.

Importante: A deslocalização dos elétrons de valência de um composto é um modo muito importante de gerar portadores de carga. Trataremos sobre isso ainda nos casos de compostos com ligações alternadas simples-dupla-simples-dupla, como a grafite.

Apesar de ser bastante conveniente para explicar a condutividade dos metais, o modelo do mar de elétrons livres falhava em explicar algumas propriedades, como o espectro eletromagnético, que, ao contrário do espectro de outros elementos, apresenta uma **faixa contínua**, como pode ser visualizada no espectro do alumínio.

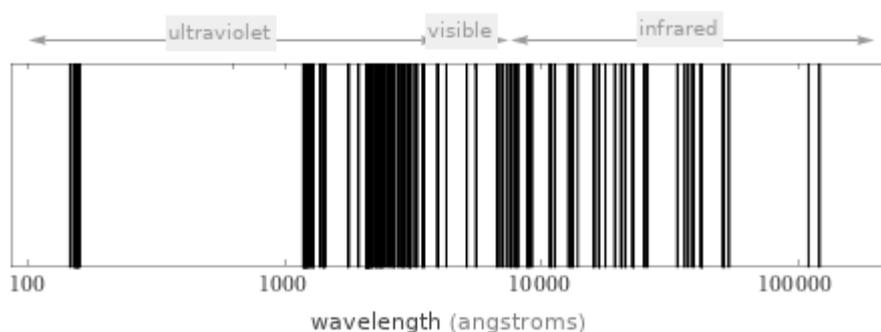


Figura 30: Espectro do Alumínio

A fim de explicar o aparecimento da faixa no espectro dos metais, foi elaborada a Teoria das Bandas de Condução, que é baseada na Teoria do Orbital Molecular. Quando dois átomos de metal se ligam, os orbitais atômicos de um mesmo subnível se fundem originando dois novos orbitais. Os novos orbitais apresentam uma energia ligeiramente diferente da energia do subnível original. Ao que se aplica a Regra de Hund, que diz que um orbital só pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons com spins opostos. Vejamos o que acontece na formação de uma estrutura metálica com 4 átomos de sódio.

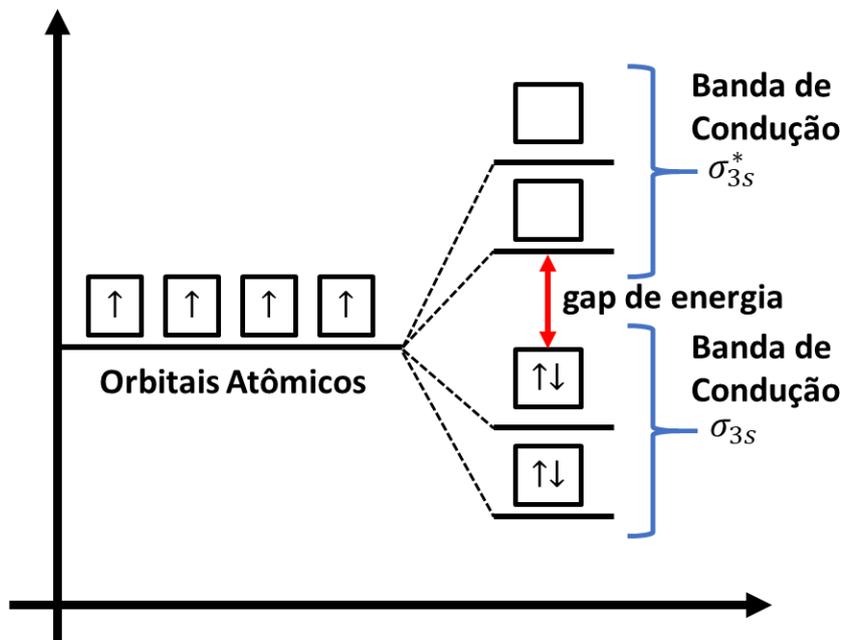
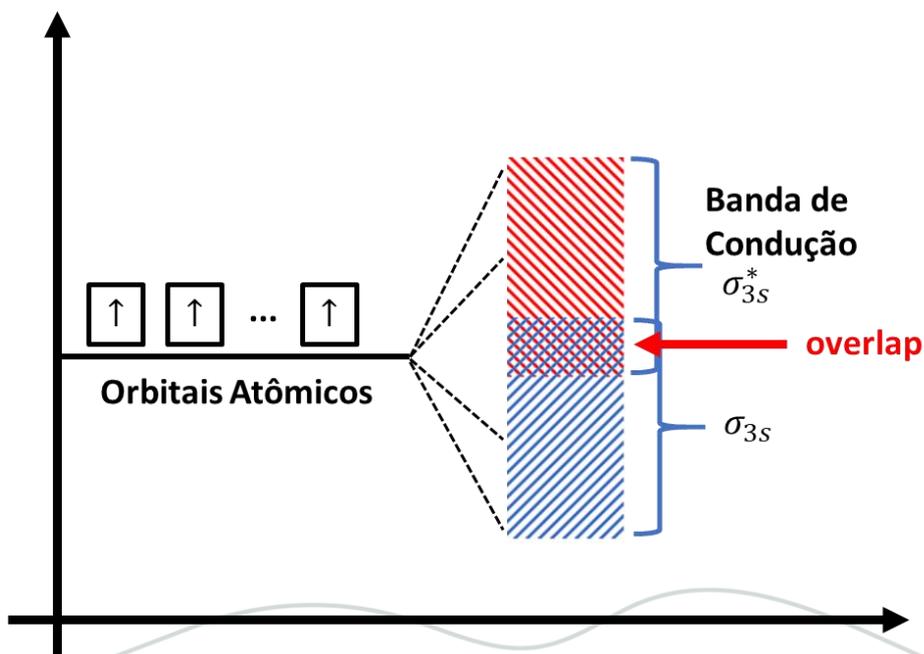


Figura 31: Bandas de Condução no Sódio Metálico

Dessa forma, na estrutura do sódio metálico, os 4 orbitais atômicos $3s$ proveniente dos 4 átomos de sódio original dão lugar a 2 orbitais ligantes σ_{3s} e a 2 orbitais antiligantes σ_{3s}^* . Observe que os elétrons não podem passar livremente entre essas duas bandas de condução, porque há um **gap** – isto é, um intervalo – de energia entre elas.

Porém, quanto maior for o número de átomos de sódio que fizeram a rede metálica, menor será esse intervalo de energia. Uma rede de átomos de sódio nunca é formada somente por quatro átomos, mas sim por uma quantidade muito maior.

Para um número N de átomo muito grandes, haverá $N/2$ orbitais ligantes e $N/2$ orbitais antiligantes. Os orbitais ligantes estarão completamente preenchidos e os antiligantes estarão vazios. Além disso, o intervalo de energia entre as duas bandas de condução **é nulo**, situação que é conhecida como **overlap**.





Como o intervalo de energia entre as bandas de condução $3s$ e as bandas de condução $3s^*$ é nulo, os elétrons do sódio têm facilidade de passar de uma banda para a outra. Assim, os elétrons do sódio têm mobilidade, e, por isso, o sódio é condutor de eletricidade.

Além disso, essas bandas de condução podem ser visualizadas por uma faixa contínua no espectro do sódio no estado fundamental.

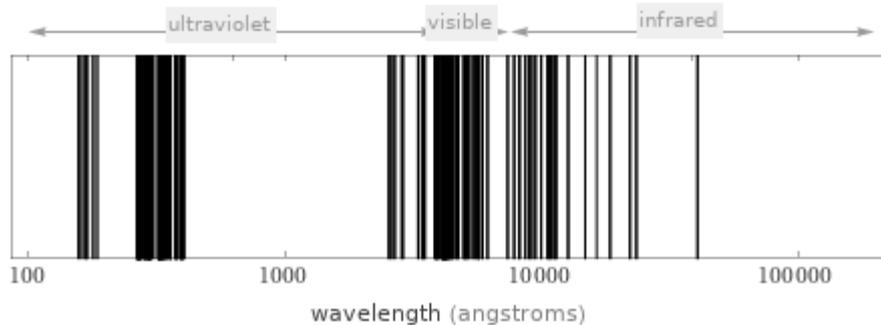


Figura 32: Espectro do Sódio

Um caso interessante a se analisar é do magnésio, cuja configuração eletrônica termina em $3s^2$. No caso desse metal, se considerarmos uma rede formada por N átomos, teríamos $2N$ elétrons de valência.

De fato, os N orbitais atômicos dariam lugar a $N/2$ orbitais ligantes e $N/2$ orbitais antiligantes. Porém, ao contrário, do que acontece no caso do sódio, todos esses orbitais estariam preenchidos por elétrons.

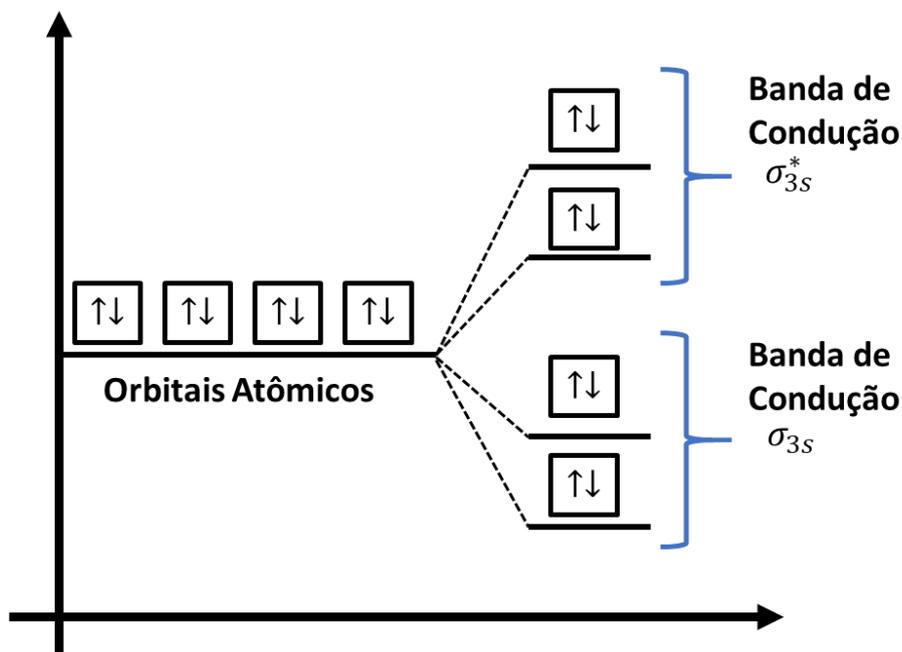


Figura 33: Bandas de Condução $3s$ e $3s^*$ no magnésio

Ao observar que ambas as bandas de condução $3s$ e $3s^*$ estão completamente preenchidas no caso do magnésio, o leitor poderia ser levado a concluir que o magnésio não é condutor de eletricidade no estado sólido.

Porém, isso é falso. Experimentalmente, sabe-se que, como qualquer metal, o magnésio é um excelente condutor de eletricidade no estado sólido.

E qual a explicação para a condutividade nesse caso?



Bom, o que acontece no magnésio é que há uma superposição (ou overlap) entre as bandas de condução do subnível **3s** e as bandas de condução do subnível seguinte: o subnível **3p**. Assim, os elétrons do subnível 3s podem passar para a faixa 3p.

A condutividade do magnésio, portanto, resulta da possibilidade de os elétrons do subnível 3s ocuparem uma faixa permitida oriunda na região do subnível 3p.

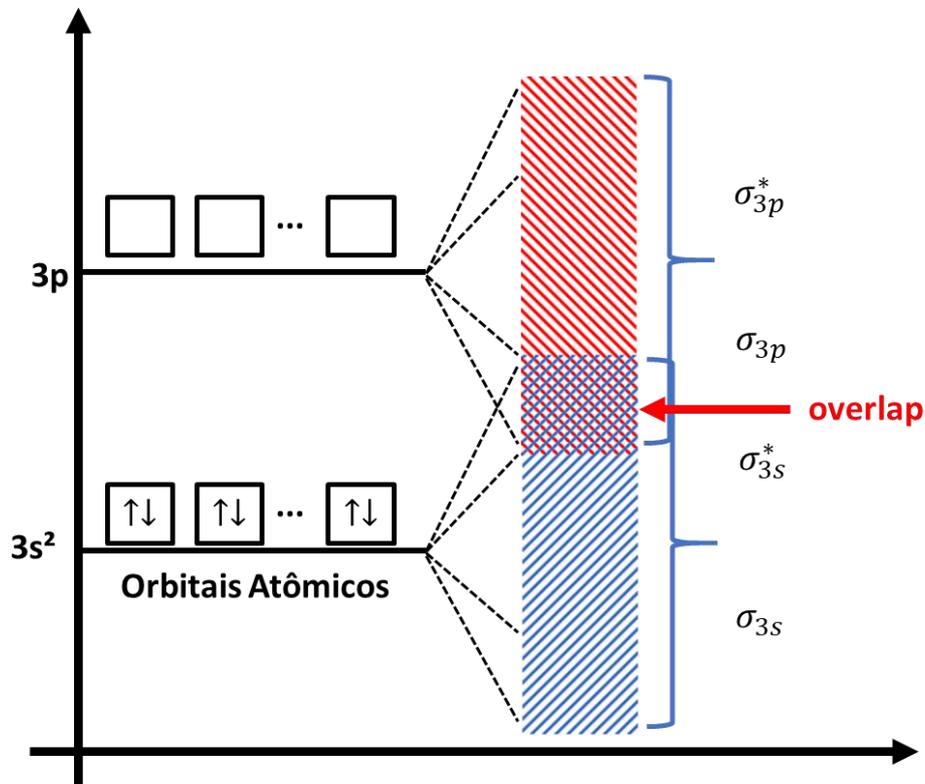


Figura 34: Superposição entre as bandas de condução 3s e 3p no magnésio

Nos metais, os portadores de carga são os cátions e os elétrons livres, resultantes da ligação metálica. Como os esses elétrons podem se mover em qualquer direção, os metais são condutores intrínsecos e isotrópicos. Os metais só podem conduzir nos estados sólido e líquido, pois, no estado gasoso, os átomos não estão ligados entre si, portanto, não compartilham elétrons com a rede metálica.

Além disso, a condutividade dos metais, em geral, diminui com a temperatura. Existem dois efeitos térmicos a se considerar:

- Quando se aumenta a temperatura de um material condutor, as partículas vibram, interferindo nos movimentos dos elétrons. Uma tal influência causa perdas nos deslocamentos dos elétrons e, conseqüentemente, aquecimento do corpo condutor. O aquecimento é um indicativo de que a resistência do material aumentou – isso será visto na Física, em Lei de Ohm –, por conseqüência, a condutividade diminui com a temperatura.
- Além disso, devido à dilatação térmica, os átomos do metal se distanciam mais, o que causa uma maior dificuldade na transmissão dos elétrons, aumentando o gap de energia entre os subníveis.



CURIOSIDADE



A seguir, teremos uma comparação entre alguns dos metais mais utilizados como condutores. As descrições a seguir são comparações que ilustram a necessidade de comparar as propriedades físicas, como a condutividade, mas também as propriedades reativas de diversos metais utilizados em sistemas condutores de eletricidade.

- **Cobre:** é um dos melhores condutores e de fácil deformação a frio e a quente, de modo que é formar fios muito finos, com frações de milímetro de diâmetro. Para a maioria das aplicações, é de difícil oxidação – por exemplo, o cobre oxida bem mais lentamente na presença de umidade que outros metais –, no entanto, sua oxidação aumenta consideravelmente quando o metal sofre elevação de temperatura;
 - O cobre é usado nos casos em que se exige elevada dureza, resistência à tração e pequeno desgaste, como no caso de redes aéreas de cabo nu em tração elétrica, particularmente, para fios telefônicos.
 - Em muitos casos, o cobre não pode ser usado na forma pura, quando então ligas de cobre são feitas com metais selecionados para melhorar propriedades, como a resistência à tração e o alongamento. Vale notar que a condutividade pode ser prejudicada em algumas ligas. Uma das ligas de cobre mais conhecidas é o bronze, formado por cobre e estanho, que pode receber adições de chumbo, zinco e, às vezes, níquel, dependendo da aplicação.
- **Alumínio:** é o segundo material condutor mais utilizado. Em relação ao cobre, apresenta as vantagens de ser: mais barato, bem menos denso ($2,7 \text{ g/cm}^3$ contra $8,89 \text{ g/cm}^3$ do cobre) e menor aquecimento. Como a condutividade do alumínio é de aproximadamente 60% do cobre, uma barra de alumínio deveria ser 67% mais espessa (maior área transversal) que uma barra de cobre para apresentar a mesma condutância por comprimento. No entanto, como a densidade do alumínio é bem menor, a massa de alumínio a ser utilizada ainda é menor que a de cobre. No entanto, o principal problema do alumínio é que é de fácil oxidação e sua fragilidade mecânica.
 - A corrosão do alumínio gera uma película de óxido de alumínio que tem a propriedade de evitar que a oxidação se amplie. Essa propriedade voltará a ser explorada no Capítulo de Eletroquímica, quando tratarmos sobre Galvanização. No entanto, essa película apresenta uma resistência elétrica elevada com tensão de ruptura de 100 a 300V, o que dificulta a soldagem do alumínio;
- **Prata:** é também bastante utilizada industrialmente por ser o melhor condutor conhecido e também por apresentar elevada nobreza. Costuma ser utilizada pura ou em forma de ligas em partes condutores onde uma oxidação ou sulfatação viria criar problemas mais sérios, como nas peças de contato mecânico entre duas peças.
 - A prata se oxida ao ar formando uma camada de óxido ou sulfato de prata, que se caracteriza pela deposição de uma camada preta sobre o metal. No entanto, os óxidos de prata são eliminados facilmente à temperatura de 200 a 300 °C, se decompondo em prata metálica e liberando gás oxigênio.



- **Ouro:** apesar de ter condutividade menor e preço maior que a prata, o ouro é muito utilizado em peças de contato que se encontram frequentemente expostas ao ar atmosférico, como é o caso de conectores fones de ouvido.
 - A preferência pelo ouro se deve ao fato de que ele é pouco reativo com o ar, por isso é capaz de manter suas propriedades condutoras por mais tempo.

3.1.1. Teste de Chama

A pólvora foi inventada pelos chineses no Século IX. É utilizada como propelente para armas de fogo e também para os fogos de artifício.

Uma de suas fórmulas químicas mais famosas é a **pólvora negra**, que é composta essencialmente por:

- **Nitrato de Potássio ou Sódio:** o nitrato de sódio é conhecido como salitre e o de potássio como salitre do Chile. Os nitratos são poderosos agentes oxidantes. São capazes de fornecer o oxigênio para queimar os demais componentes da pólvora.
- **Carvão (C) e Enxofre (S):** são os combustíveis. Eles se oxidam formando os dióxidos de carbono (CO_2) e de enxofre (SO_2).

A proporção básica de seus elementos constituintes é 2 partes de enxofre, 3 partes de carvão vegetal e 15 partes de salitre.

Durante a Idade Média, os italianos e alemães descobriram que, ao adicionar compostos metálicos à pólvora, eles seriam capazes de obter colorações variadas.



Figura 35: As cores dos Fogos de Artifício se devem a excitações eletrônicas de cátions metálicos

Quando um cátion metálico recebe energia, ele sofre diversas transições eletrônicas. A energia liberada por essas transições pode cair na faixa visível e, com isso, o cátion pode apresentar cores características quando queimado.

Em meados do Século XVIII, o pesquisador Thomas Melvill (1726 – 1753) observou que, ao aquecer diversos sais, obtinha-se chamadas de colorações diferentes. Em 1758, Andreas Marggraf (1708 – 1782) conseguiu diferenciar o cloreto de sódio do cloreto de potássio pela cor de suas chamas.



Mais adiante, John Herschel (1792 – 1871) mostrou que a radiação emitida pelas chamas de bário, cálcio, estrôncio e cobre poderiam ser decompostas por um prisma de vidro em suas linhas espectrais características. Esse ato poderia facilitar bastante a identificação química.

Tais estudos foram importantes para a construção do espectroscópio de Bunsen e Kirchoff e foram valiosas ferramentas para identificação de metais. Permitiram também a descoberta do cézio e do rubídio.

Para obter as cores de chama em laboratório, basta aquecer sais contendo cátions metálicos no Bico de Bunsen. A cor da chama é característica do cátion.

Tabela 9: Cores da Chama de Diversos Cátions

Família	Elemento	Cor da Chama
Metais Alcalinos	Lítio	Vermelho-carmim
	Sódio	Amarela
	Potássio	Violeta
Metais Alcalino-Terrosos	Cálcio	Vermelho-alaranjada
	Estrôncio	Vermelho-sangue
	Bário	Verde-amarelada
Metais de Transição	Cobre	Verde
	Zinco	Amarelo
	Chumbo	Azul

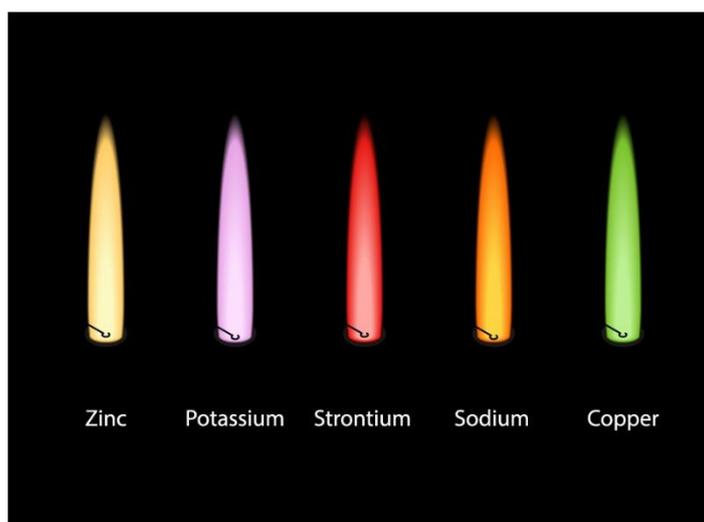


Figura 36: Cores das Chamas de Cátions de Diversos Elementos Químicos



3.1.2. Espectrometria de Massas

A espectrometria é uma técnica caríssima, porém, muito utilizada na Química Laboratorial para a determinação da composição centesimal de compostos químicos. É considerada a técnica mais precisa disponível atualmente para essa finalidade.

Embora seja muito avançada, é relativamente comum nas provas do ITA. Portanto, o aluno deve ficar de olho.

O espectro de um elemento químico correspondem ao conjunto de todos os comprimentos de onda que podem ser observados nas suas **transições eletrônicas**. É importante observar que cada elemento químico possui **um espectro diferente**.

O espectro varia muito até mesmo dentro de uma mesma família. Para fins de ilustração, vamos comparar a seguir os espectros do hidrogênio e dos demais metais alcalinos.

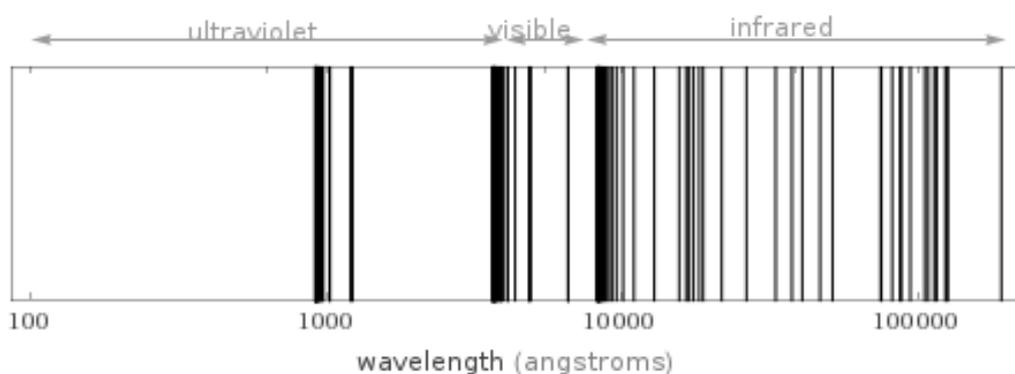


Figura 37: Espectro do Hidrogênio

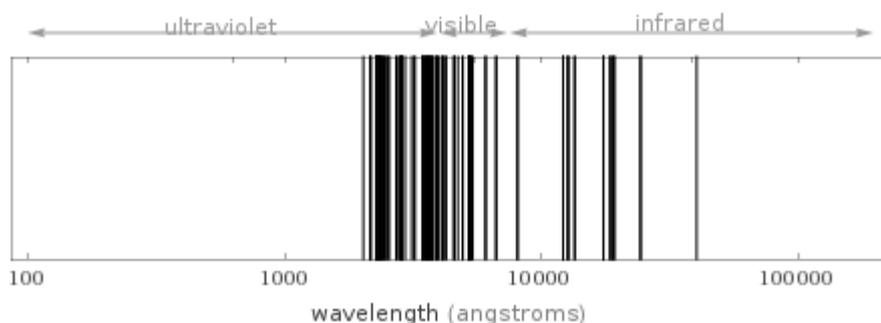


Figura 38: Espectro do Lítio

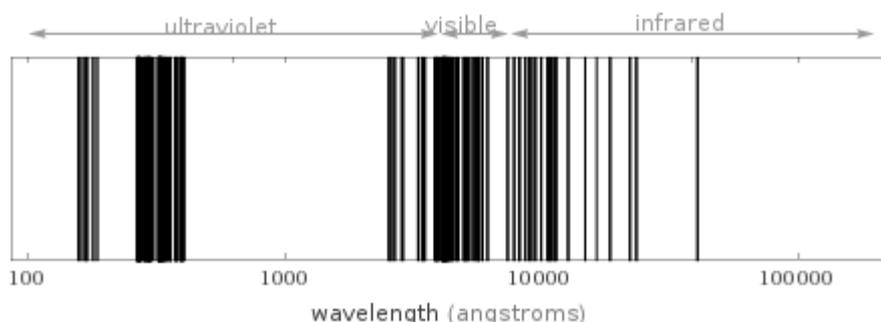


Figura 39: Espectro do Sódio

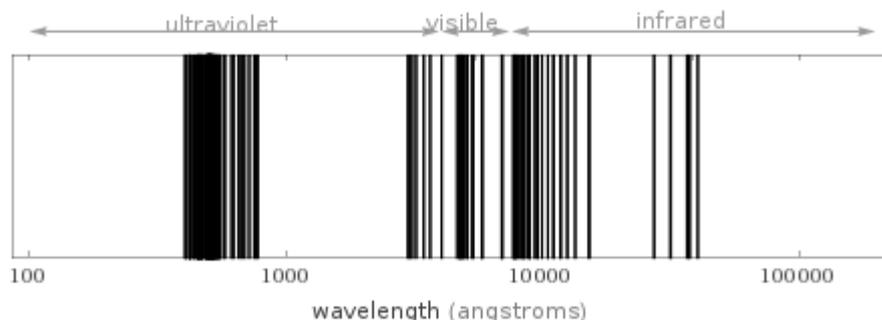


Figura 40: Espectro do Potássio

Não há necessidade de saber o espectro de nenhum elemento químico para a sua prova. Porém, é importante saber que, como os espectros dos elementos são bastante diferentes, os elementos presentes em uma amostra podem ser facilmente distinguidos pela espectrometria.

O espectrômetro aquece uma amostra de substância ou mistura química a temperaturas muito elevadas, permitindo a total separação dos elementos químicos.

A seguir, os elementos recebem radiação eletromagnética e, com isso, passam a se excitar e sofrer transições eletrônicas. No Capítulo sobre Modelo Atômico de Bohr, estudamos que os comprimentos de onda das radiações emitidas por átomos monoelétrônicos seguem a Equação de Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

A Equação de Rydberg é válida apenas para espécies monoelétrônicas. No caso de elementos químicos, aplica-se, portanto, apenas ao hidrogênio. Para os demais elementos químicos, existem variações substanciais devido ao fato de que eles apresentam subníveis de energia não-degenerados. Ou seja, a energia do orbital **2p** é diferente da energia do orbital **2s** no caso da maioria dos elementos químicos.

Porém, a Equação de Rydberg nos dá uma noção muito interessante de que o espectro de emissão dos elementos químicos depende do seu **número atômico**.

Portanto, cada elemento químico tem um conjunto de faixas de frequências característicos. Não existem dois elementos químicos com o mesmo espectro. E, na maioria das vezes, os espectros podem ser facilmente distinguidos.

Além disso, vale destacar que o espectro de emissão também varia conforme **o número de massa**. Portanto, isótopos diferentes apresentam espectros ligeiramente diferentes.

De acordo com as intensidades dos picos de radiação, é possível calcular a proporção em massa dos diversos elementos químicos em uma amostra qualquer. Porém, vale ressaltar que o espectrômetro somente é incapaz de determinar a estrutura da molécula analisada.

CURIOSIDADE



A espectroscopia também é utilizada no aquarismo marinho, na forma dos testes ICP-OES. A sigla ICP significa Plasma Indutivamente Acoplado e a sigla OES significa Espectrometria de Emissão Óptica.



Nesse teste, a amostra de água é aquecida a 10 000 °C, formando um plasma, em que todas as ligações químicas são quebradas, e os átomos encontram-se espalhados.

Então, é possível fazer uma espectroscopia nessa amostra de átomos. A espectroscopia é uma técnica tão sensível que é possível detectar em uma amostra elementos em uma concentração de poucos $\mu\text{g/L}$ – partes por bilhão.

Essa técnica de análise permite em poucos minutos detectar a presença de poluentes, como o estanho, que é capaz de afetar sensivelmente os corais, mesmo a concentrações baixas, na ordem de 10 $\mu\text{g/L}$.

3.1.3. Espectrometria de Moléculas

É possível também realizar a espectroscopia de moléculas. Nessa situação, a estrutura é aquecida a temperaturas inferiores, de modo a preservar a estrutura das moléculas e obter o seu espectro.



7. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada na Química para a determinação de fórmulas moleculares de compostos e de composição de misturas. O princípio básico dessa técnica é aquecer a amostra a temperaturas muito elevadas, induzindo à decomposição dos compostos em seus elementos químicos. O aquecimento também fará que os elementos químicos sofram transições eletrônicas, que são acompanhadas de emissão de luz.

O resultado obtido na espectrometria é o teor em massa dos diversos elementos químicos presentes na amostra. A respeito da espectrometria de massas, é INCORRETO afirmar que:

- A frequência emitida nas suas transições eletrônicas é característica do elemento químico e independe do seu número de oxidação no composto em que está presente originalmente na amostra.
- Supondo que a amostra tenha iodo nas formas CH_3I e IO_3^- , o espectrômetro é capaz de determinar o teor de iodo presente em cada uma das duas formas.
- A intensidade da luz emitida pelos elementos químicos está diretamente relacionada com o seu teor em massa presente na amostra.
- O espectrômetro é capaz de determinar o teor relativo dos isótopos ^{15}O e ^{16}O em uma amostra contendo oxigênio.
- Duas amostras de uma mesma solução aquosa contendo bactérias vivas foram coletadas. A primeira foi submetida imediatamente ao espectrômetro. A segunda foi mantida em um sistema fechado, porém não isolado, por tempo suficiente para que acontecessem diversas reações químicas. Quando a segunda amostra for submetida ao espectrômetro, é de se esperar exatamente o mesmo resultado.



Comentários

Tendo em mente que a espectrometria descrita no enunciado decompõe a matéria nos seus elementos químicos, vamos analisar as afirmações.

a) De fato, as linhas espectrais são características do elemento químico. Como o espectrômetro decompõe a matéria em elementos, pouco importa qual era o composto original. Assim, o iodo em CH_3I (nox -1) e em IO_3^- (nox +5) apresentará o mesmo espectro de emissão que é característico do elemento iodo (I). Afirmação correta.

b) Como mostrado no item anterior, essa afirmação está errada.

c) O elemento químico tem uma frequência característica de emissão. Quanto maior a sua massa presente na amostra, maior a intensidade da emissão de luz. Afirmação correta.

d) A pequena diferença de massas entre os isótopos resulta em ligeiras diferenças nas linhas espectrais. Afirmação correta.

e) Devido à Lei da Conservação das Massas de Lavoisier, em um sistema fechado, a composição de massa de cada elemento químico permanece invariável. Portanto, os elementos químicos presentes na amostra permanecem constantes. Afirmação correta.

Gabarito: B

3.2. Ligações Intermediárias

É importante ressaltar, no entanto, que a ligação covalente, iônica e metálica são apenas modelos extremos de ligações. Na verdade, a imensa maioria das substâncias são formadas por **ligações intermediárias** entre dois ou três tipos de ligação.

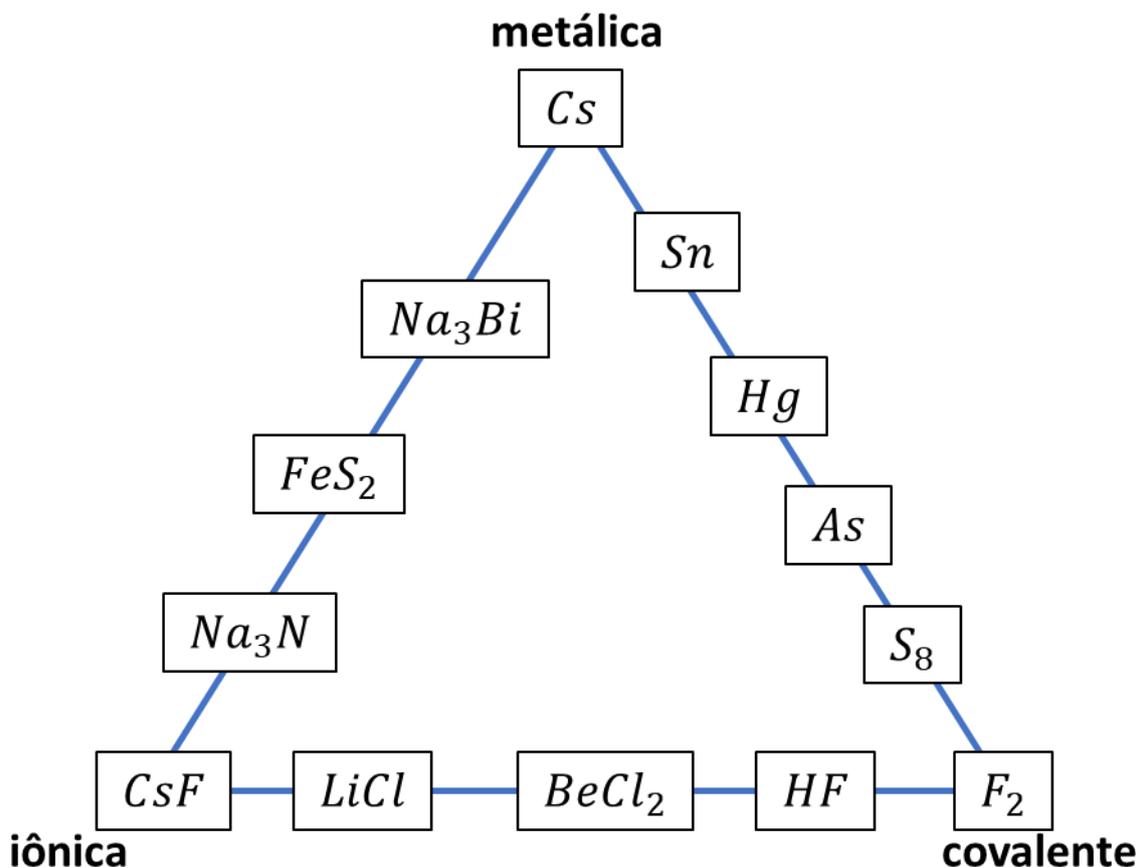


Figura 41: Triângulo das Ligações Químicas

Citamos os exemplos do que seriam os compostos mais típicos de um tipo de ligação:

- **Iônica:** o flúor (F) é o elemento mais eletronegativo da Tabela Periódica, enquanto que o céσιο (Cs) é o menos eletronegativo ou o mais eletropositivo. Trata-se, portanto, da ligação com maior diferença de eletronegatividade que podemos encontrar na Tabela Periódica. Portanto, é a ligação mais tipicamente iônica.
- **Covalente:** como o flúor (F) é o elemento mais eletronegativo da Tabela Periódica, a molécula F_2 é certamente a ligação mais tipicamente covalente que podemos apontar.
- **Metálica:** o céσιο (Cs) é o elemento de maior caráter metálico da Tabela Periódica, portanto, é exatamente ele que escolhemos como exemplo de uma substância tipicamente metálica.

Embora tenhamos apresentado o que seriam os três exemplos mais extremos de cada um dos tipos da ligação, a maioria das substâncias vai apresentar características intermediárias entre dois ou até mesmo entre os três tipos de ligação. Vejamos alguns exemplos notáveis que já foram destacados na Figura 41.

3.2.1. Fluoreto de Hidrogênio (HF)

No fluoreto de hidrogênio (HF), a diferença de eletronegatividade entre o flúor e o hidrogênio é grande o suficiente para que exista uma distribuição de cargas na molécula.

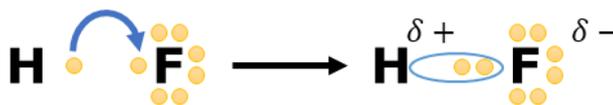


Figura 42: Distribuição de Cargas no Fluoreto de Hidrogênio (HF)

Não se trata de uma distribuição típica de cargas, como o que acontece nos compostos iônicos, em que o flúor adquire efetivamente a carga -1, enquanto que o cézio adquire a carga +1.

Trata-se apenas de uma distribuição parcial de cargas. Porém, essa distribuição já é suficiente para que o HF apresente algumas propriedades típicas de compostos iônicos. Vejamos:

- Ao contrário de demais substâncias moleculares com massa molar semelhante, o fluoreto de hidrogênio (HF) é líquido à temperatura ambiente.

Tabela 10: Comparação entre a Temperatura de Ebulição do HF com outras Substâncias Moleculares Típicas

Substância	Massa Molar (g/mol)	Temperatura de Ebulição
N ₂	28	-196° C
O ₂	32	-163° C
F ₂	38	-188 °C
HF	20	127° C

- Quando dissolvido em água, o fluoreto de hidrogênio (HF) libera íons, tornando a solução condutora.



Os compostos iônicos, quando se dissolvem em água, liberam íons. O mesmo não é uma característica das moléculas.

Porém, quando dissolvido em água, o fluoreto de hidrogênio, que passa a se chamar ácido fluorídrico, comporta-se mais como um composto iônico, sofrendo **ionização**, produzindo íons que são liberados para o meio.



3.2.2. Fluoreto de Berílio (BeF_2)

O segundo exemplo que podemos citar é o interessante fluoreto de berílio (BeF_2). O berílio, que, apesar de metal, apresenta razoável eletronegatividade. Por isso, alguns compostos desse elemento são covalentes, entre eles, o fluoreto de berílio (BeF_2).

Esse composto é bastante interessante, pois apresenta algumas propriedades de compostos iônicos e outras de compostos covalentes. Entre elas:

Elevado Ponto de Fusão (554°C)	} Características de Composto Iônico
Elevada Solubilidade em Água	
Baixa Condutividade Elétrica no estado líquido	} Características de Composto Molecular

As duas primeiras propriedades citadas são características de compostos iônicos.

Caso fosse uma molécula, o fluoreto de berílio, que apresenta baixa massa molar (47 g/mol), caso fosse puramente covalente, seria uma molécula apolar.

A Tabela 11 compara os pontos de fusão dos haletos de berílio (hidreto, cloreto e fluoreto) aos de outras substâncias pouco polares.

Tabela 11: Comparação dos Pontos de Fusão dos Haletos de Berílio com outros Compostos Moleculares

Composto	Massa Molar	Ponto de Fusão
CO_2	44	-57°C
BeF_2	47	554°C
NO_2	46	$-11,2^\circ\text{C}$

A Tabela 11 evidencia que o fluoreto de berílio apresentam pontos de ebulição extremamente altos em relação a outros compostos moleculares.

Além disso, gás carbônico e dióxido de nitrogênio, assim como outras substâncias apolares, são bem menos solúveis em água. O mesmo não acontece com o fluoreto de berílio, que é bastante solúvel. Com base nesses dois fatos, é razoável supor que esse composto apresenta certo caráter iônico.

Pode-se dizer que as interações intermoleculares dessa molécula são tão fortes que é como se ela formasse um pequeno cristal, como é mostrado na Figura 43.

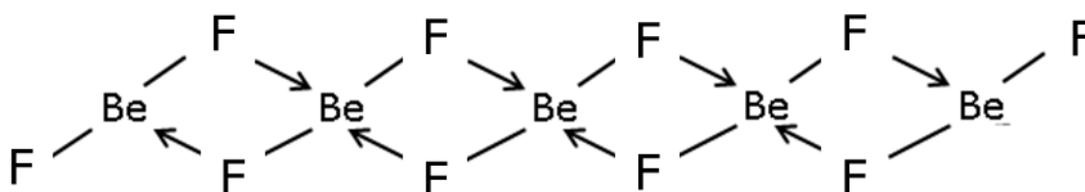


Figura 43: Interações Intermoleculares no Fluoreto de Berílio



Como o berílio apresenta dois orbitais vazios, pode receber pares de elétrons em uma ligação coordenada – isso é uma característica de ácidos de Lewis, que serão estudados no próximo capítulo.

Por outro lado, o fluoreto de berílio não pode ser considerado um composto tipicamente iônico. A título de comparação, vamos

Tabela 12: Comparação entre Propriedades Físicas do Fluoreto de Berílio com outros fluoretos iônicos

Composto	Massa Molar	Ponto de Fusão	Condutor em Meio Aquoso
BeF₂	44	554 °C	Não
MgF₂	47	1263 °C	Sim
CaF₂	46	1418 °C	Sim

A condutividade elétrica no estado líquido é muito baixa ($\sim 10^{-5} (Wcm)^{-1}$) se comparada a outros compostos iônicos.

Os fluoretos de cálcio e magnésio (ambos da família II-A), por outro lado, são decididamente iônicos, com pouco caráter covalente. São bons condutores elétricos no estado líquido. É interessante notar ainda que ocorre um salto de ponto de fusão do fluoreto de berílio para o de magnésio (1263°C) muito maior do que ocorre para o fluoreto de cálcio (1400°C). Sendo assim, o caráter covalente acentuado da ligação do fluoreto de berílio contribui para abaixar seu ponto de fusão em relação aos demais fluoretos.

Sendo assim, o fluoreto de berílio apresenta algumas características de compostos iônicos – elevados ponto de fusão e solubilidade em água – e outras características de compostos moleculares – baixa condutividade elétrica no estado líquido.

Por isso, costuma-se dizer que **ele é um intermediário entre composto iônico e molecular**. Ou ainda que é um composto molecular com forte caráter iônico.

3.2.3. Dissulfeto de Ferro (FeS₂)

O dissulfeto de ferro é o principal componente do interessante minério, conhecido como pirita, ou, mais vulgarmente, *ouro de tolos*.

A pirita é um minério amarelo com defeito estequiométrico, pois apresenta átomos de enxofre dispersos pela estrutura cristalina de FeS₂. Na verdade, a pirita apresenta um pouco mais de enxofre na sua composição do que o FeS₂. É um exemplo de um **composto não-estequiométrico**.

Como os átomos de enxofre são mais eletronegativos que o ferro, eles conseguem puxar parte dos elétrons do cristal iônico, criando uma miniestrutura de elétrons livres.

Essa dispersão de elétrons livres não é o suficiente para tornar a pirita um metal, porém, faz que ela apresente **o brilho metálico**.

Por ser amarela e brilhante, os garimpeiros inexperientes a confundem facilmente com o ouro. No entanto, um garimpeiro experiente pode facilmente distinguir a pirita do ouro.

Se você estivesse em uma mina e se deparasse com uma amostra de material amarelo brilhante, como você faria para saber se é ouro ou pirita?



Já pensou na resposta?

Pense bem.

Vamos a uma sugestão minha.

Levando em conta que o ouro é metal, mas a pirita não, uma ideia relativamente simples para diferenciá-los é bater com um martelo ou mesmo morder com o dente.

O ouro é um metal muito mole e maleável, por isso, ele amassa. A pirita, por sua vez, é um composto iônico, portanto, quebra.

A propósito, você já deve ter notado que os atletas, quando ganham medalhas de ouro, têm o hábito de mordê-las. Por que isso?

O que acontece é que o ouro é tão mole que, se você morder uma peça de ouro puro, seu dente ficará nela gravado. Esse é um dos métodos mais antigos de atestar a pureza de uma amostra de ouro.

Por causa disso, o ouro puro não é adequado para a fabricação de joias. E, por isso mesmo, as medalhas não são construídas com esse metal, mas sim de uma liga metálica, conhecida como latão, que é uma mistura de cobre e zinco.

3.2.4. Mercúrio (Hg)

Embora o mercúrio seja reconhecidamente um metal, ele apresenta algumas propriedades que o diferenciam de todos os demais metais:

- É o único metal líquido à temperatura ambiente, excluindo o frâncio, que é radioativo;
- Entre os metais, é o que apresenta a pior condutividade elétrica.

Outro ponto curioso é que o mercúrio é a substância da natureza que apresenta a maior amplitude de temperaturas em que permanece no estado líquido. O mercúrio é líquido entre -39°C e 357°C , aproximadamente.

Uma das possíveis explicações para esses fenômenos é que o mercúrio **não é exclusivamente um metal**. Embora a maior parte das ligações na sua rede sejam metálicas, uma pequena parte de seus átomos formam um pequeno número de ligações covalentes.

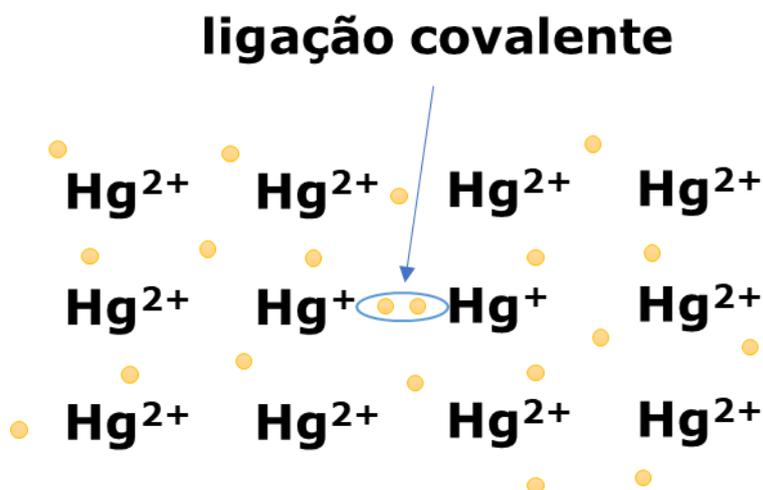


Figura 44: O mercúrio apresenta uma pequena porção de ligações covalentes na sua estrutura

Como o mercúrio apresenta um pequeno teor de ligações covalentes, ele perde parte das propriedades metálicas que seriam típicas.



Uma evidência experimental da existência desse tipo de ligação é o interessante íon mercuroso (Hg_2^{2+}), que pode ser encontrado em compostos, como o cloreto mercuroso (Hg_2Cl_2).

À medida que a temperatura é elevada, as ligações covalentes, por serem mais fracas, vão sendo quebradas, o que provoca o aumento do caráter metálico e conseqüente aumento na temperatura de ebulição do mercúrio.

4. Condutividade Elétrica de Sólidos

A Lei de Ohm estabelece que, quando aplicada a diferença de tensão (ddp) em um material, a corrente elétrica que o atravessa é proporcional a essa ddp. Essa relação depende **da resistência elétrica do material**.

Matematicamente, pode-se representar a diferença de tensão por U, a resistência elétrica por R e a corrente elétrica por I. Com isso, podemos escrever.

$$U = RI \therefore R = \frac{U}{I}$$

A resistência de um material depende de três fatores:

- **Substância que o compõem:** alguns materiais, como os metais, têm maior facilidade de conduzir corrente elétrica, outros têm menor propensão;
- **Área de Secção Transversal do Condutor (A):** quando mais largo for a chapa metálica, mais facilmente conduz;
- **Comprimento do Condutor (L):** quanto mais comprido o condutor, mais tensão se perde ao longo dele, portanto, diminui a corrente que o atravessa.

Com isso, podemos obter a seguinte expressão para a resistência de um condutor.

$$R = \frac{\rho L}{A}$$

O parâmetro ρ é denominado **resistividade** e depende diretamente da substância constituinte do material.

A **condutividade** elétrica de uma substância, por sua vez, **é o inverso da resistividade**. Ela explicita a facilidade que ele apresenta de conduzir corrente elétrica.

$$\sigma = \rho^{-1}$$

A Tabela 13 mostra a condutividade a 25°C de certos materiais condutores:

Tabela 13: Condutividade Elétrica de Diversos Materiais

Material	Condutividade (S/mm)
Prata	62,5
Cobre puro	61,7



Material	Condutividade (S/mm)
Ouro	43,5
Alumínio	34,2
Tungstênio	18,18
Zinco	17,8
Bronze	14,9
Latão	14,9
Níquel	10,41
Ferro puro	10,2
Platina	9,09
Estanho	8,6
Manganina	2,08
Constantan	2
Mercúrio	1,0044
Nicromo	0,909
Grafite	0,07
Água do Mar	0,05

Fonte: Wikipedia: Condutividade Elétrica

Do exposto, a prata é o melhor condutor de eletricidade conhecido. No entanto, o ouro costuma ser empregado como condutor em sistemas elétricos em que a corrente deve passar de uma superfície para outra, como é o caso do fone de ouvido da figura a seguir.

Em fios de telecomunicação, em que o conector é protegido do ar, costuma-se utilizar o cobre, dadas as suas excelentes propriedades condutoras e pelo fato de ser um material de custo menor que o ouro e a prata.



CURIOSIDADE



A **supercondutividade** é uma interessante propriedade física de certos materiais, quando resfriados a temperaturas muito baixas. Foi notada pela primeira vez pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes, que foi também o primeiro cientista a fabricar o hélio líquido.

Quando resfriados, a resistividade elétrica dos condutores metálicos diminui gradualmente. Na maioria dos materiais, essa queda é limitada. Mesmo próximo do zero absoluto, o cobre apresenta resistência elétrica.

Porém, em alguns casos, como o mercúrio, o chumbo e o estanho, Onnes observou que a resistividade elétrica desaparecia completamente quando resfriados abaixo de uma temperatura crítica, que varia conforme o material. No caso do mercúrio sólido, a temperatura crítica é de apenas 4,2 K (ou $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$). Até 2009, a maior temperatura crítica encontrada foi de 39 K (ou $-234\text{ }^{\circ}\text{C}$) para o diboreto de magnésio (MgB_2).

Recentemente, grandes avanços em relação à supercondutividade foram feitos. Os supercondutores de cupratos apresentam temperaturas críticas bem mais elevadas. Por exemplo, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ apresenta temperatura crítica da ordem de 92 K. Já foram sintetizados cupratos de mercúrio, com temperaturas críticas próximas a 130 K (ou $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Figura 45: Físico Heike Kamerlingh Onnes (fonte: [17])

4.1. Portadores de Carga

A condutividade elétrica não é uma propriedade de uma substância ou mistura específica, mas sim um resultado das interações intermoleculares. Uma mistura qualquer somente pode conduzir corrente se contiver os chamados portadores de carga, que são partículas livres portadoras de uma carga elétrica, que podem ser:

- Elétrons livres;
- Íons livres.
- Lacunas produzidas pela falta de elétrons.

O conceito de portador de carga é extremamente importante para entender as propriedades condutoras de diferentes materiais.

Nas próximas seções, tem-se exemplos de diversos materiais que se comportam como condutores.

É interessante estudar a classificação dos materiais condutores em relação: à origem dos portadores de carga e à direção de condutividade

Quanto à origem dos portadores, os materiais se classificam em:

- **Intrínsecos:** os portadores de carga fazem parte da própria estrutura da substância. Sendo assim, os condutores intrínsecos são capazes de conduzir corrente, mesmo quando puros. É o caso dos



metais, cujos portadores de cargas são os elétrons, e dos compostos iônicos fundidos, cujos portadores de cargas são os próprios íons que compõem a estrutura.

- **Extrínsecos:** os portadores de carga são impurezas que devem ser adicionadas à substância, de modo a melhorar sua condutividade. É o caso da água do mar, cujos portadores de carga são íons que foram dissolvidos de outras espécies químicas. A própria água, quando pura, é mau condutora.

Em relação à direção de condução, os condutores se classificam em:

- **Isotrópicos:** conduzem igualmente em todas as direções. É o caso dos metais e da maioria dos condutores;
- **Anisotrópicos:** não conduzem igualmente em todas as direções. É o caso dos metais

Seguem exemplos de diversos condutores importantes.

4.2. Materiais Semi-Condutores

Já falamos anteriormente sobre três tipos de condutores:

- **Metais:** são os melhores condutores que se conhecem.;
- **Compostos Iônicos Fundidos:** é sempre bom lembrar que os compostos iônicos não conduzem no estado sólido, somente no estado líquido;
- **Soluções Aquosas de Eletrólitos:** os eletrólitos são os ácidos, bases e sais. São substâncias que se dissolvem em água liberando íons.

Esses são os condutores tradicionais. Todos eles são condutores isotrópicos, ou seja, conduzem somente em uma direção.

4.2.1. Silício

Os semicondutores foram uma das descobertas mais importantes do último século e são temas das mais recentes pesquisas a respeito da implementação de circuitos eletrônicos. Com eles, foi possível a criação dos diodos e transistores, que são elementos de circuitos indispensáveis à produção de microprocessadores.

Os semicondutores são baseados normalmente no silício e no germânio. O primeiro é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, compondo 27,7% dela em massa, perdendo apenas para o oxigênio. Na natureza, o silício costuma ser encontrado em compostos, como a sílica, o quartzo (SiO_2) e a mica.

Quando extraído desses minérios, o silício forma uma estrutura semelhante ao diamante, que pode ser representada simplificada pela forma planificada.

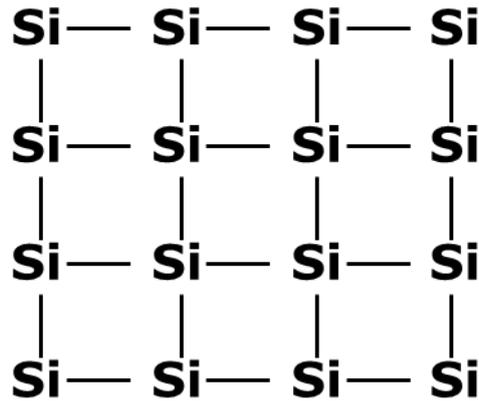


Figura 46: Estrutura do Silício Planificada

Na estrutura do silício, os elétrons estão todos presos nas ligações químicas mostradas na Figura 46. Por isso, a sua condutividade elétrica na temperatura ambiente é **muito baixa**. No entanto, a condutividade do silício pode ser significativamente melhorada, quando adicionadas ao cristal impurezas, denominadas **dopantes**.

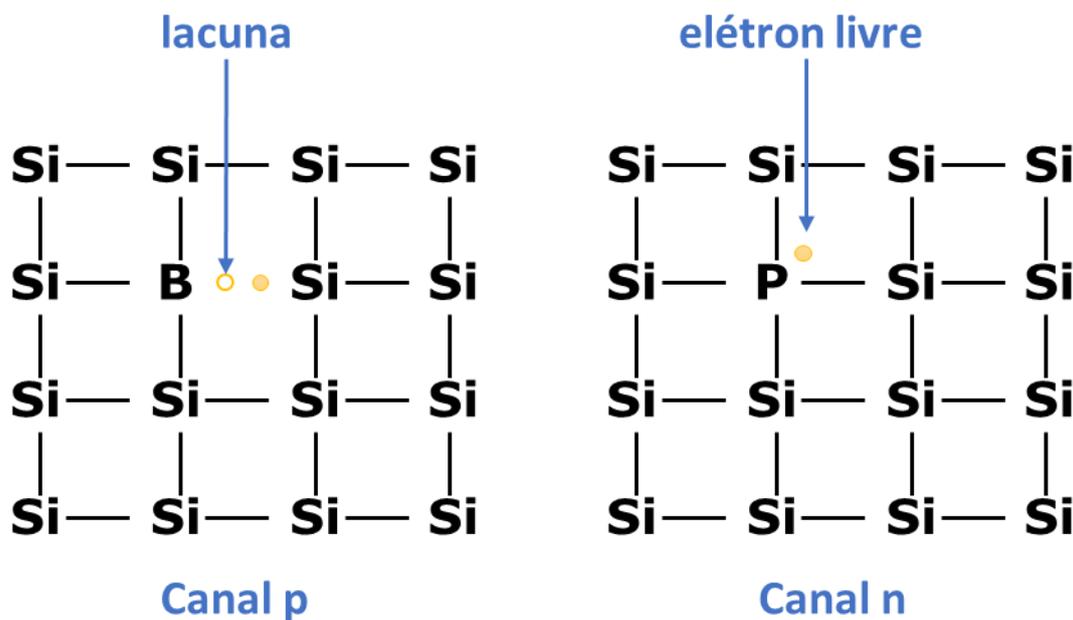


Figura 47: Dopantes no Silício

Os dopantes podem ser de dois tipos:

- **Tipo p (positivo):** O elemento deve ter três elétrons de valência (um a menos que o silício), como o boro e o gálio. Nesse caso, ao introduzir o dopante na estrutura do cristal, cria-se uma lacuna, que pode receber elétrons. O dopante tipo p, portanto, é um doador de lacunas;
- **Tipo n (negativo):** O elemento deve ter cinco elétrons de valência (um a mais que o silício), como o fósforo e o arsênio. Ao introduzir o dopante na estrutura do cristal, ele fica com um elétron livre, que pode ganhar movimento e gerar corrente elétrica. O dopante tipo n, portanto, é um doador de elétrons.

A descoberta dos semicondutores à base de silício foi extremamente importante para a produção dos diodos e dos transistores, que são componentes fundamentais da maior parte dos equipamentos eletrônicos modernos.



O diodo, cujo esquema é mostrado na Figura 48, é o dispositivo semicondutor mais simples, formado por um canal N e um canal P. O canal N contém elétrons livres, enquanto que o canal P contém lacunas. Portanto, o movimento de elétrons só pode ocorrer do canal N para o canal P.

O silício, portanto, é um condutor extrínseco e anisotrópico.

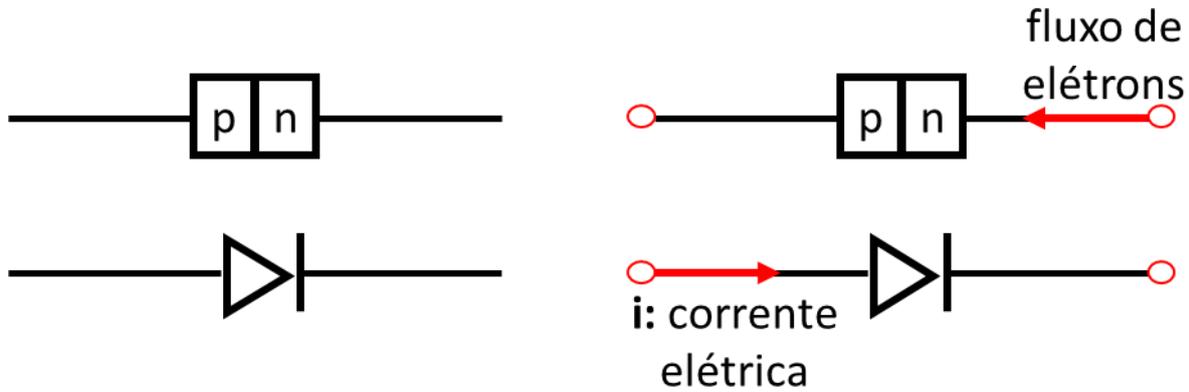


Figura 48: Esquema Elétrico de um Diodo

Vale observar que, na Física, em geral, adota-se a convenção de que o sentido da corrente é o contrário ao movimento dos elétrons. Por isso, o sentido da corrente no diodo é do canal P para o canal N.

A TV Led é construída com base em um simples esquema, em que cada led é alimentado por um diodo. O led só acende quando a diferença de potencial foi fornecida no sentido correto.

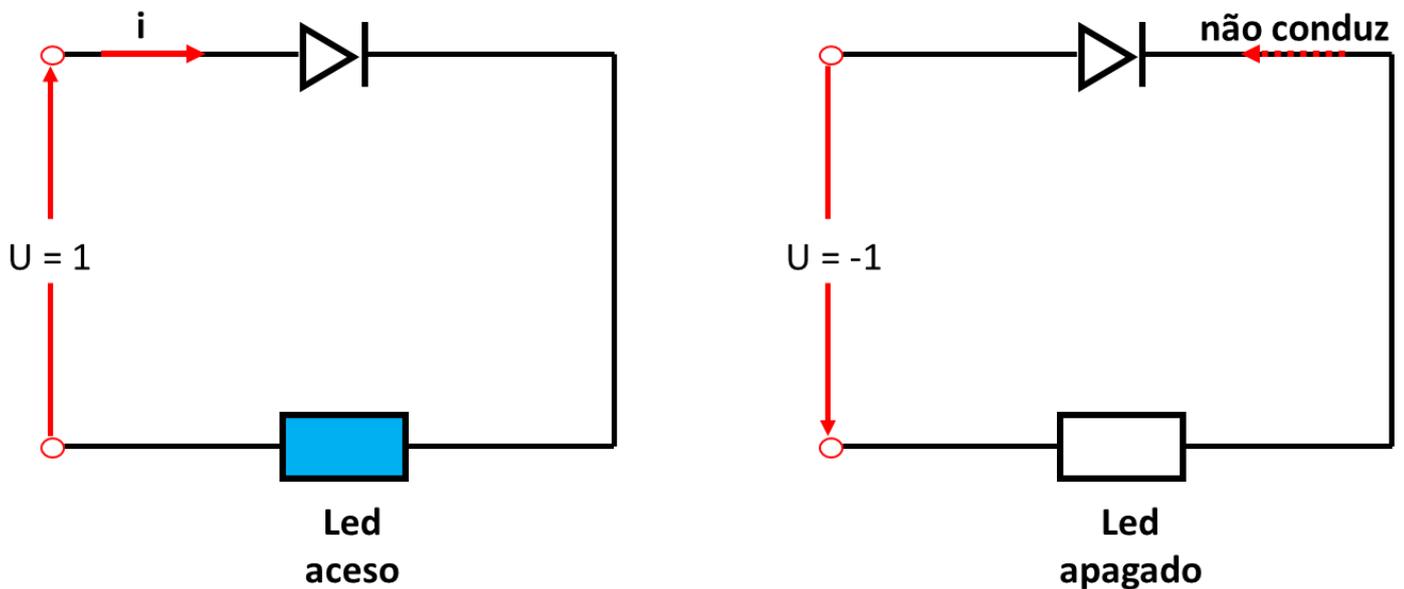


Figura 49: Controle de um Led por um Diodo

O diodo também é utilizado na conversão de energia alternada em contínua. Já os transistores são os responsáveis pelo processamento computacional.



4.2.2. Elétrons em Estruturas Ressonantes

Como estudamos no início desse capítulo, as ligações pi são mais fracas que as ligações sigma. Além disso, no caso de estruturas com ligações alternadas simples-dupla-simples-dupla, os elétrons ficam deslocalizados.

Um caso muito importante de estruturas ressonantes é o anel benzênico, que é um ciclo de seis átomos de carbono formado por ligações intercaladas simples-dupla.

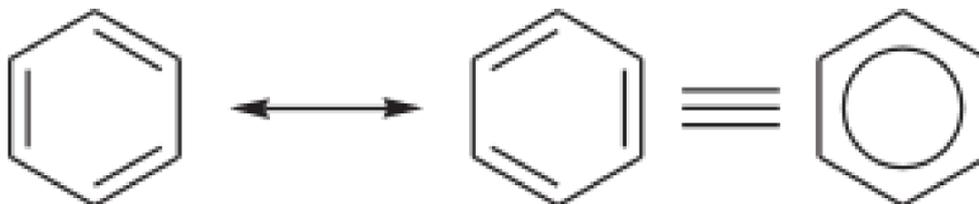


Figura 50: Híbridos de Ressonância do Benzeno

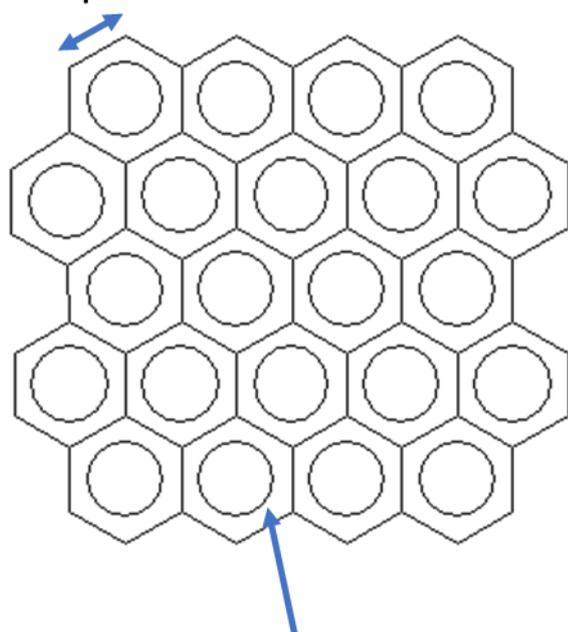
No benzeno, todas as ligações são intermediárias entre simples e dupla, e os elétrons das ligações pi ficam deslocalizados. Os comprimentos de ligação entre os átomos de carbono no benzeno são todos iguais a 140 pm, valor intermediário entre o comprimento de ligação simples (153,5 pm) e o comprimento de ligação dupla (125,9 pm).

Porém, o benzeno não é condutor por si só de corrente elétrica, porque os elétrons só estão livres no âmbito de uma molécula, e não no âmbito de toda a estrutura do composto.

Mesmo assim, serve de base para a explicação da condutividade da grafite, que é um condutor bastante empregado em dissipadores de calor de circuitos eletrônicos. Como vimos anteriormente, sua estrutura é composta basicamente por:

- Planos de anéis benzênicos, com distância de ligação 142 pm:
- Entre os planos, a ligação é por Forças de London.

142 pm



elétrons pi livres

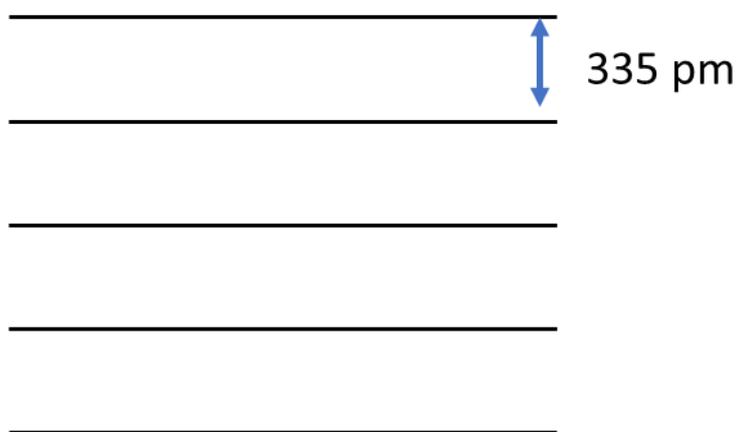


Figura 51: Estrutura da Grafite



Sendo assim, nos planos, a grafite só conduz na região dos planos, com uma boa condutividade, de 0,7 S/mm. Na região entre os planos, ela é isolante.

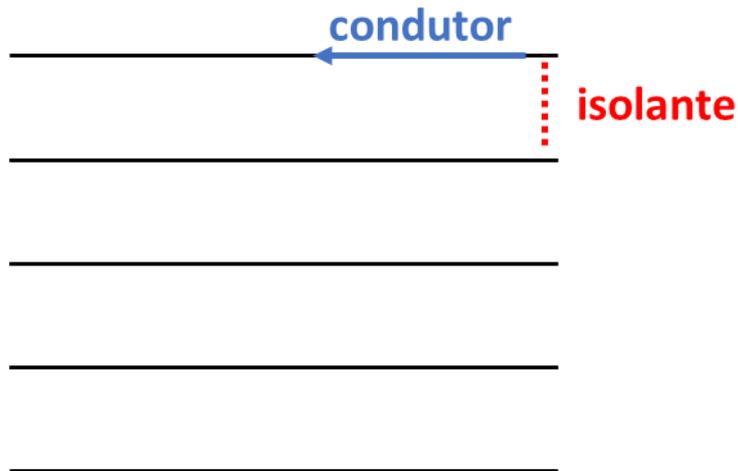


Figura 52: Anisotropia da Condutividade Elétrica da Grafite

O grafeno é um dos materiais condutores mais pesquisados na atualidade. Ele é uma adaptação da grafite, em que os planos de anéis benzênicos são enrolados na forma de um tubo, em vez de serem dispostos em planos paralelos.

Dessa forma, os compostos estudados nessa seção são condutores intrínsecos, porém anisotrópicos.



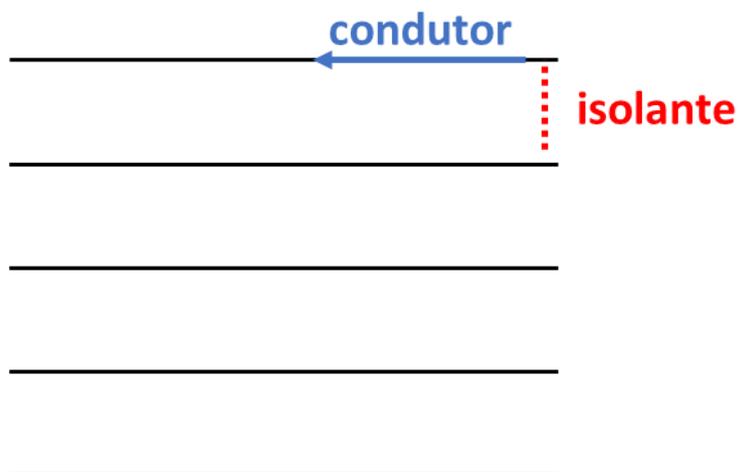
8. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta um condutor anisotrópico:

- a) Grafite.
- b) Diamante.
- c) Cloreto de sódio fundido.
- d) Solução aquosa de cloreto de sódio.
- e) Barra de ferro metálico.

Comentários

O condutor anisotrópico é aquele que não conduz de maneira uniforme em todas as direções. É o caso da grafite, que só conduz na região dos planos, mas não conduz entre eles.



A letra B está errada, porque o diamante não é condutor. Os demais são condutores isotrópicos, pois são um composto iônico fundido, uma solução aquosa de um eletrólito e um metal.

Gabarito: A

5. Iluminação

A emissão de luz requer uma reação química ou transição eletrônica exotérmica. É o que acontece, por exemplo, quando queimamos uma vela. A vela emite luz, pois nela acontece uma reação exotérmica de combustão.

Porém, a capacidade de emitir luz da vela se esgota rapidamente assim que os reagentes se esgotam.

Para criar um dispositivo que seja capaz de emitir luz por um razoável período de tempo, é necessário que a reação química ou transição eletrônica que produza a emissão de luz **possa ser revertida**.

Pense, por exemplo, que você queira gerar energia soltando uma bolinha do alto de uma mesa. Tão logo que você solta a bolinha, ela vai ganhar energia cinética e cair ao solo. O que seria necessário fazer para gerar energia constantemente dessa forma?

Uma solução simples seria todas as vezes que a bolinha cair no chão, você recolhê-la e levar de volta para cima da mesa. Assim, você poderia soltar novamente a bolinha e, com isso, produzir energia de forma contínua.

E é exatamente isso o que acontece em uma lâmpada. Vamos tomar como exemplo a lâmpada halógena, que funciona à base da reação entre tungstênio e iodo. Os dois elementos reagem formando $WI_2(g)$ por uma **reação exotérmica**. Essa reação, no entanto, é revertida por uma corrente elétrica.

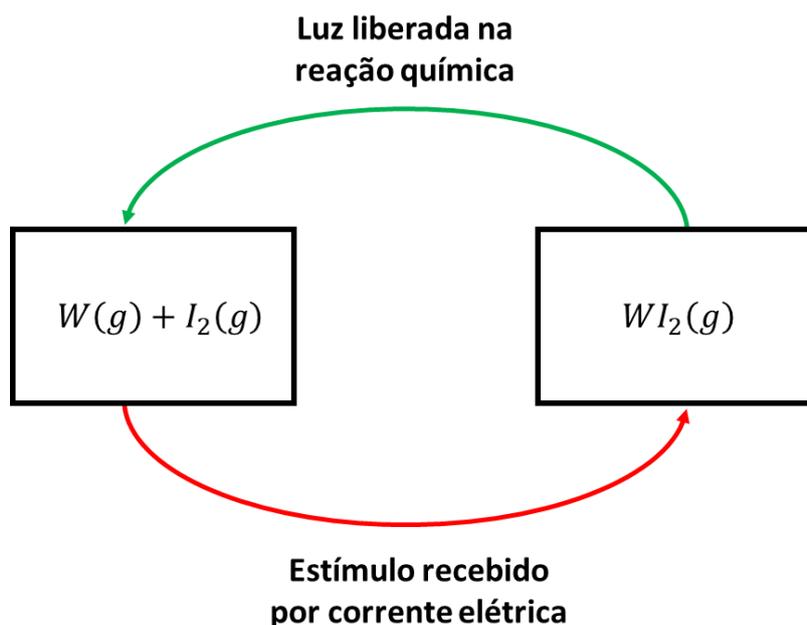


Figura 53: Ciclo de Funcionamento de uma Lâmpada

A corrente elétrica é essencial para o funcionamento das lâmpadas por dois motivos:

- As reações e transições eletrônicas que liberam luz na faixa visível acontecem a temperaturas muito elevadas. Portanto, a corrente elétrica é fundamental para aquecer o interior da lâmpada;
- A corrente elétrica permite que a reação da lâmpada seja revertida, de modo que ela forme um ciclo que garante a contínua liberação de energia luminosa.

De maneira geral, tão logo é cessado o estímulo elétrico, a lâmpada apaga.

5.1. Temperatura de Cor

As lâmpadas produzem luz por meio de estímulos externos. De maneira geral, o material constituinte da lâmpada precisa ser **aquecido** para emitir luz.

A cor da radiação luminosa emitida depende do material e da **temperatura** a que o material é aquecido. Para entender essa relação, devemos nos lembrar do espectro eletromagnético da luz visível e seus comprimentos de onda.

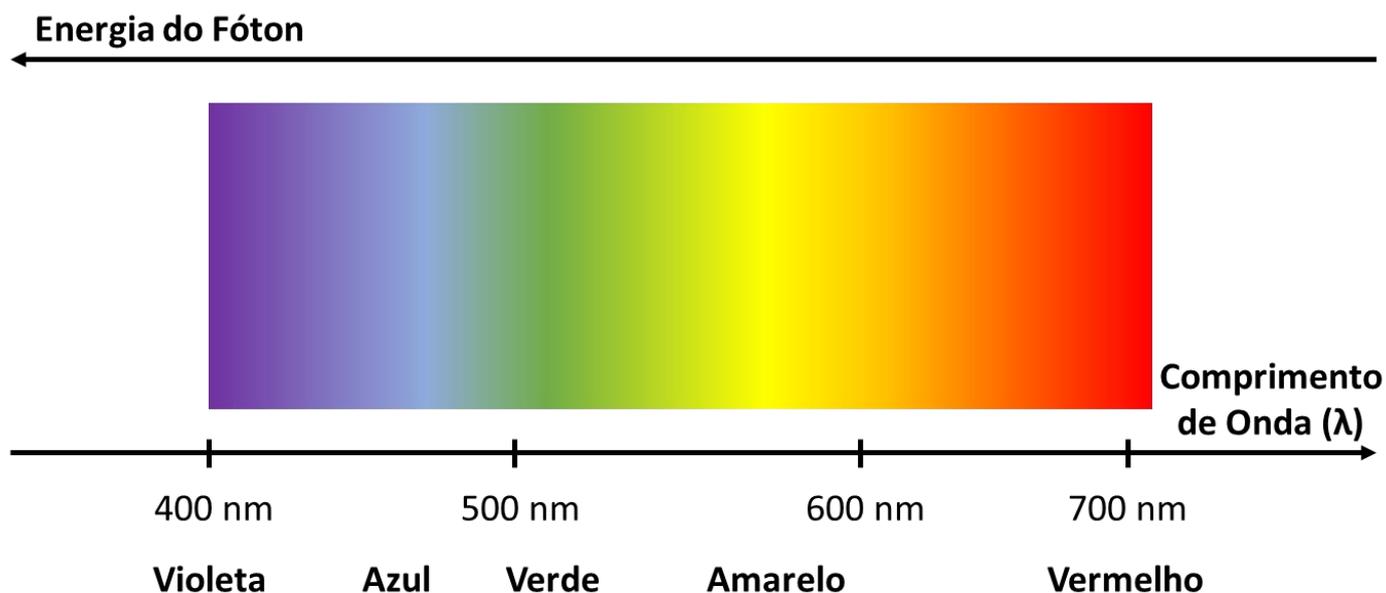


Figura 54: Comprimento de Onda

Lembre-se, ainda, que o branco e o preto não são feixes monocromáticos. O branco é uma mistura de cores de vários comprimentos de onda. Já o preto é a ausência de qualquer luz visível.

O comprimento de onda cresce no sentido: **violeta – azul – verde – amarelo – laranja – vermelho**. A energia do fóton, por sua vez é inversamente proporcional ao comprimento de onda, relação que é dada pela Equação de Planck.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Portanto, a luz vermelha é a luz de menor energia de fóton. E a luz violeta é a de maior energia.

Quando o material é aquecido a baixas temperaturas, cerca de 1000 K, ele emite luz predominantemente vermelha, que é a luz de menor temperatura. Nessa temperatura, a eficiência energética é muito baixa e a maior parte da radiação é perdida na forma de calor.

À medida que a temperatura do material alcança temperaturas maiores, ele será capaz de emitir menores comprimentos de onda. Primeiramente, será capaz de emitir tons alaranjados e, a cerca de 2900 K, a luz começará a ficar amarelada, que é característica das lâmpadas de sódio.

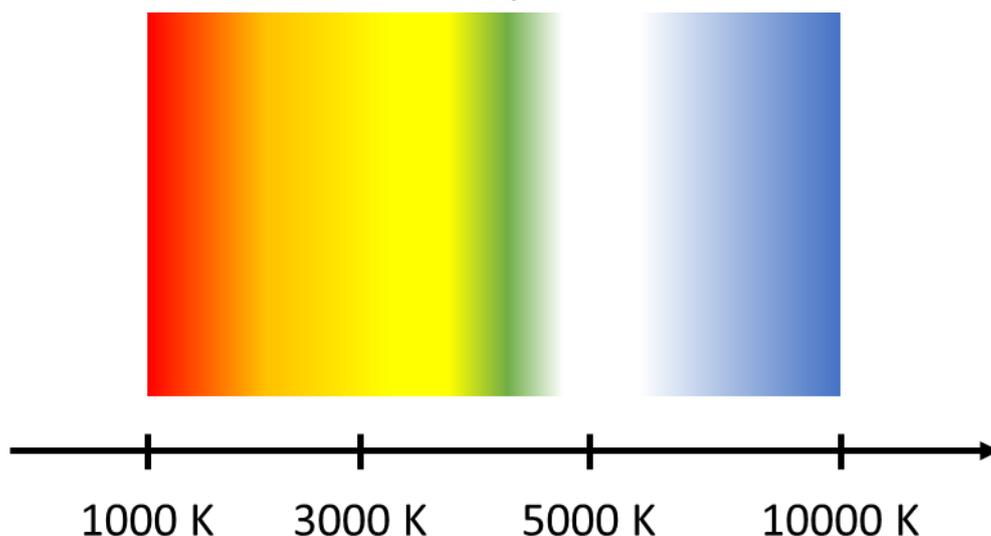


Figura 55: Escala de Temperatura de Cor

É importante destacar que, por volta de 2000 K, a lâmpada continua emitindo a luz vermelha. A razão para isso é que a energia necessária para emitir fótons dessa cor é pequena. Portanto, eles podem ser emitidos na faixa de temperatura de 1000 K e também podem ser emitidos a 2000 ou 3000 K.

Porém, a luz amarela requer energia maior que o vermelho. E, por isso, o amarelo só pode ser emitido a temperaturas superiores.

A luz verde é característica das lâmpadas halógenas, cerca de 3000 K. Em outras lâmpadas, por volta de 4000 K, a luz emitida apresenta uma mistura de tons que variam do vermelho ao verde, conhecida como **branco quente**.

Em temperaturas maiores, o branco se tornará neutro. Isso significa que ele inclui comprimentos de onda, desde o vermelho até o azul.

Acima de 6000 K, o material estará tão aquecido que deixará de emitir os feixes de radiação vermelho e laranja, portanto, a radiação se torna cada vez mais azul. Quanto maior a temperatura, mais azul ficará a lâmpada emitida. Em cerca de 10000 K, a luz emitida, será aproximadamente da cor do céu azul.

Em temperaturas superiores, a radiação começará a ficar violeta. Em temperatura ainda mais altas, ela deixará de ser visível, pois se concentrará na faixa do ultra-violeta.

É importante destacar que, embora exista a escala de temperatura de cor, o tipo de material que constitui a lâmpada também influencia na cor da luz emitida. Por exemplo, a lâmpada halógena emite luz verde por volta de 3000 K. Nessa mesma temperatura, a lâmpada de tungstênio emite luz branco quente.

Por esse motivo, a escala de temperatura de cor não é descrita exatamente em função da temperatura do interior da lâmpada. No entanto, você não precisa decorar as minúcias da escala de cor. Essa é uma preocupação para os fotógrafos.

Aconselho que você saiba a sequência de escala de temperatura.

Vermelho < Amarelo < Verde < Branco < Azul



5.2. Incandescência

A incandescência consiste na capacidade de um material de emitir radiação luminosa quente quando estimulado por uma corrente elétrica.

5.2.1. Lâmpadas de Sódio

As lâmpadas de sódio se encaixam na categoria de lâmpadas incandescentes, pois emitem radiação de baixa temperatura, com bastante emissão de calor.

Existem dois tipos de lâmpadas de sódio: as de baixa pressão (LPS) e as de alta pressão (HPS).

A lâmpada de sódio de baixa pressão (LPS) foi a primeira a ser usada na iluminação pública. Ela se baseia no fato de que o sódio emite radiação amarela quando submetido ao ensaio de chama, o que acontece por volta de 1800 K a 2000 K.

É considerada uma das lâmpadas mais eficientes, porque o espectro de emissão do sódio é bem centrado no amarelo, ocorrendo pouco desperdício de frequências no infravermelho e no ultra-violeta. Além disso, o olho humano é **bastante sensível** ao amarelo.

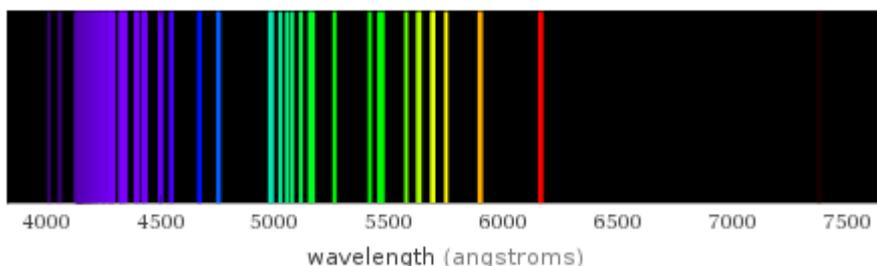


Figura 56: Espectro de Emissão Visível do Sódio

Como o sódio é um dos materiais mais reativos da Tabela Periódica, a atmosfera da lâmpada precisa ser construída **exclusivamente** com gases nobres, como argônio e neônio.

Vale ressaltar que o argônio e o neônio são relativamente abundantes na atmosfera, sendo o terceiro e o quinto gases de maior fração molar encontrados no ar seco.

Tabela 14 : Fração Molar dos Gases Encontrados no Ar Atmosférico Seco

Gás	Fração Molar
Nitrogênio (N₂)	78,08%
Oxigênio (O₂)	20,95%
Argônio (Ar)	0,93%
Dióxido de Carbono (CO₂)	0,038%
Neônio (Ne)	0,0018%

Tanto o argônio como o neônio podem ser obtidos por destilação fracionada do ar liquefeito.



O neônio emite luz a uma temperatura mais baixa que o sódio. Por isso, ele será o primeiro a emitir luz. Logo quando a lâmpada de sódio liga, ela apresentará uma coloração bastante vermelha devido a esse gás.

Na temperatura de 1800 K, o sódio se encontra no estado de vapor. Por isso, a lâmpada pode ser chamada também de **lâmpada de vapor de sódio**.

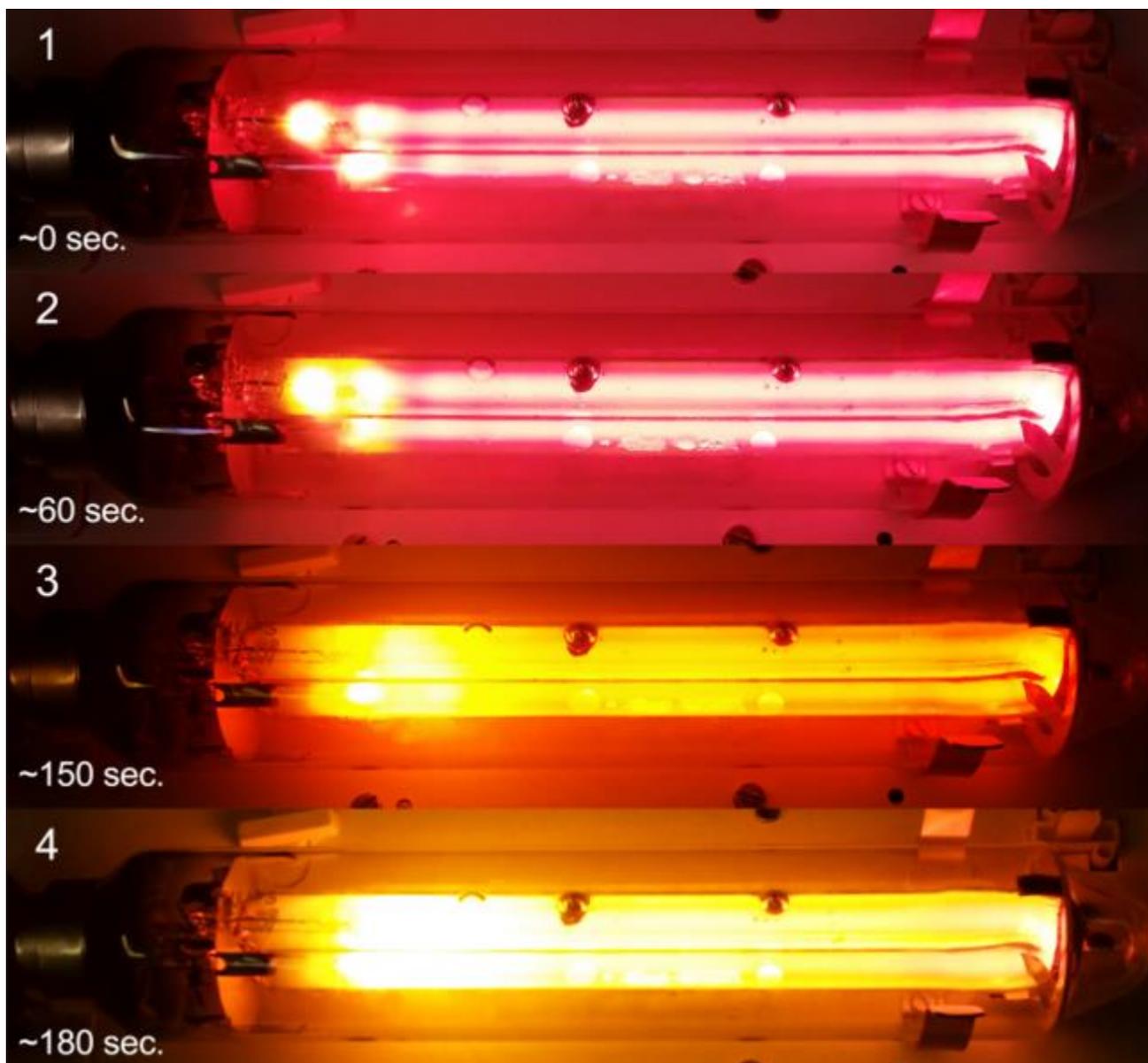


Figura 57: Processo de Aquecimento de uma Lâmpada de Sódio LPS [1]

Devido ao teor de amarelo e vermelho, essas lâmpadas são utilizadas até hoje para o crescimento e florescimento de plantas.

No entanto, vale ressaltar que o sódio é um elemento bastante perigoso, haja vista que suas reações com o oxigênio do ar e a água são bastante explosivas. Portanto, caso uma lâmpada do material se quebre, é preciso descartá-la com bastante cuidado para evitar acidentes.



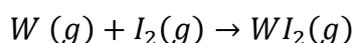
5.2.2. Lâmpadas Halógenas

As lâmpadas halógenas – em inglês, *metal halide lamps* – são lâmpadas incandescentes que operam com um filamento de tungstênio contido em um gás inerte e com uma pequena quantidade de um halogênio, como iodo ou bromo.



Figura 58: Lâmpada Halógena

A temperaturas próximas da temperatura de fusão do tungstênio, que é de 3800 K, esse metal exibe uma razoável pressão de vapor.



Essa reação é exotérmica e emite uma radiação luminosa específica, de coloração verde. Observe que a energia liberada na lâmpada halógena tem uma natureza diferente das demais lâmpadas.

Em outras lâmpadas, as altas temperaturas induzem transições eletrônicas nos metais. Porém, na lâmpada halógena, a energia liberada se deve a uma reação química exotérmica. A alta temperatura tem dois objetivos: volatilizar parte do tungstênio e decompor o WI_2 ou WBr_2 formado.

No interior do bulbo, a atmosfera é formada por gases inertes – geralmente, argônio, neônio ou nitrogênio –, que criam correntes de convecção, de modo que o iodeto de tungstênio circula.

Devido à alta temperatura existente no filamento, o iodeto se decompõe, depositando-se novamente no filamento.



Porém, vale ressaltar que não há nenhuma garantia de que o tungstênio se deposite exatamente no mesmo local de onde foi evaporado. Portanto, com o tempo, a lâmpada não funcionará mais adequadamente. O tempo de vida médio das lâmpadas halógenas é de cerca de 2000 a 4000 horas.

5.2.3. Lâmpada de Tungstênio

Também conhecida como **lâmpada incandescente comum** se baseia em um **filamento de tungstênio** envolto em uma atmosfera de gás nobre.

O tungstênio é atravessado por uma corrente elétrica intensa. A elevadas temperaturas, o tungstênio no estado sólido sofre transições eletrônicas.

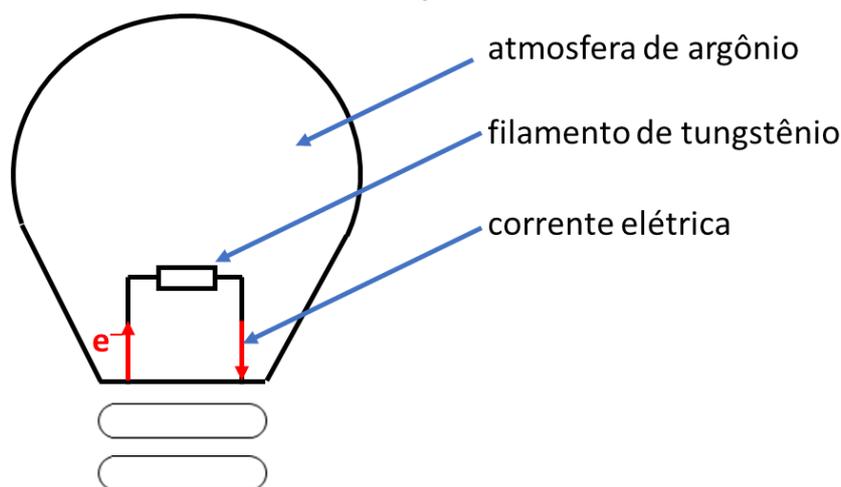


Figura 59: Lâmpada Incandescente Comum

Observe que, na lâmpada incandescente, o tungstênio precisa estar no estado sólido. Portanto, o material não pode atingir temperaturas muito elevadas.

Com isso, a lâmpada incandescente comum só é capaz de produzir luz amarelada ou, no máximo, branco quente.

5.3. Luminescência

A luminescência consiste na capacidade de um material de emitir **radiação luminosa fria** quando estimulado. A produção de luz branca fria ou azul somente acontece por meio de luminescência.

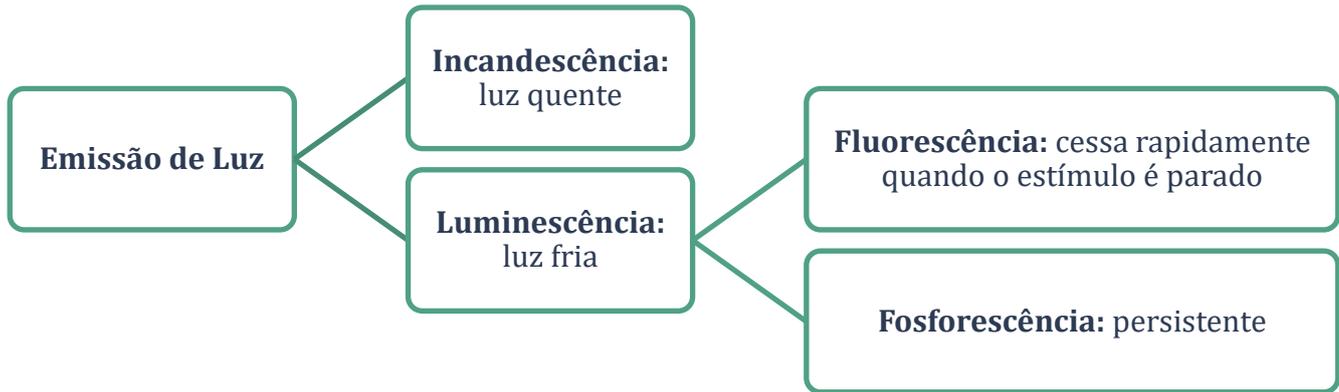
A base para a luminescência é um primeiro estímulo de energia. Por exemplo, nas lâmpadas fluorescentes, uma corrente elétrica atravessa o dispositivo. Essa corrente é que cede energia para as reações químicas que acontecem no interior do equipamento, permitindo a liberação de energia luminosa.

- **Fluorescência:** uma substância é fluorescente quando **não** é capaz de manter a emissão de luz após cessado o estímulo externo. É o caso das próprias lâmpadas fluorescentes. Tão logo a corrente elétrica é cessada, a lâmpada apaga, pois as reações que ali acontecem dependem de suprimento contínuo de energia.
- **Fosforescência:** no caso da fosforescência, mesmo após cessado o estímulo inicial, o material pode continuar emitindo energia por um razoável período de tempo. Os materiais fosforescentes podem se basear em reações em cadeia.

O sulfeto de zinco é adicionado em interruptores de lâmpadas para permitir que elas brilhem no escuro por algum tempo, de modo a facilitar que elas sejam encontradas. É por isso que, quando você chega em casa à noite, o interruptor está brilhando. Se não fosse isso, você provavelmente teria muita dificuldade de localizá-lo.

- **Bioluminescência:** é a capacidade de alguns seres vivos de emitir luz. Nesse caso, a fonte para a emissão de luz é fornecida pelo próprio ser vivo, na forma de ATP. É o que acontece com vagalumes e águas-vivas.

Com isso, vamos resumir os principais tipos de iluminação.



5.3.1. Lâmpada Fluorescente de Mercúrio

Vamos estudar um pouco sobre como funcionam as lâmpadas fluorescentes. Existem três tipos principais de lâmpadas: cátodo quente, cátodo frio e eletroluminescente.

As lâmpadas de cátodo quente são as mais comuns. Elas consistem em um tubo de vidro preenchido com um gás inerte rarefeito (normalmente, o argônio). Quando ionizado, o argônio servirá como meio condutor dentro do tubo.

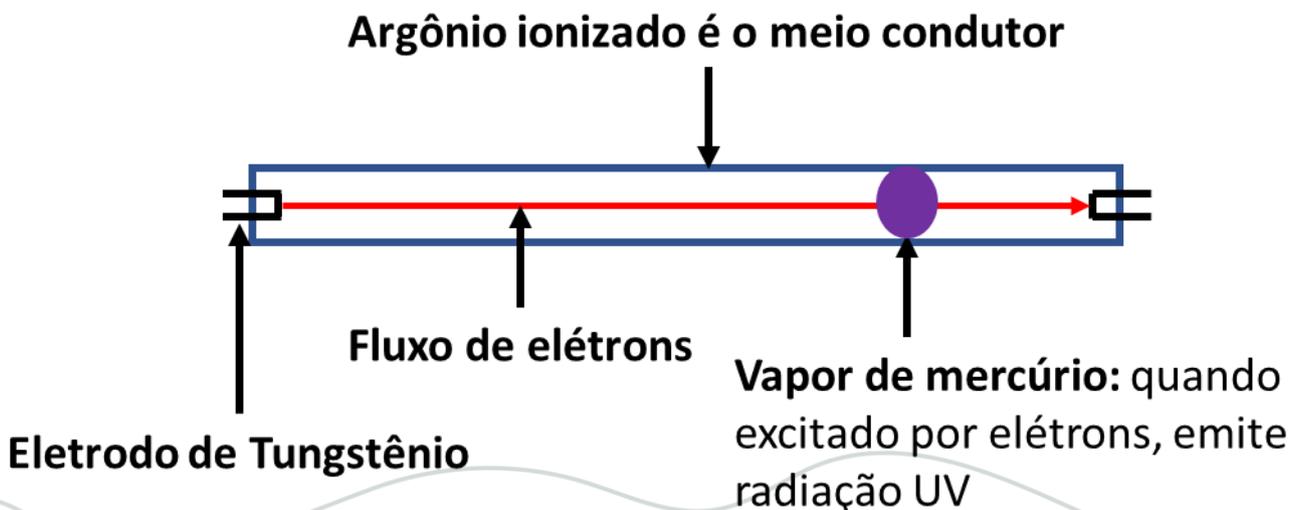
Em cada lado do tubo, encontram-se dois eletrodos de tungstênio.

O balastro (ou reator) é utilizado para regular a potência dirigida aos eletrodos.

Corrente elétrica AC atravessa o reator, que ajustará a voltagem, por exemplo, para 216 V. Haverá um fluxo de elétrons no interior do bulbo, o que vai aquecer o interior da lâmpada.

Como a lâmpada contém gás rarefeito, isso vai ajudar a vaporizar o mercúrio contido no seu interior. Quando excitados, os átomos de mercúrio emitem radiação ultravioleta (UV).

Para converter a luz ultravioleta em luz visível, a lâmpada contém uma fina camada de fosfatos. As camadas de fosfatos bloqueiam a luz UV e convertem em luz visível. Dependendo da cor de luz desejada, podem ser usadas misturas diferentes de fosfatos.





Embora tenhamos trazido simplicidade no esquema apenas uma pequena região da lâmpada produzindo luz ultra-violeta, na verdade, a produção de luz é igualmente distribuída em toda a lâmpada, haja vista que o mercúrio ionizado se encontra no estado de vapor. Logo, ele se espalha por todo o tubo. Além disso, a lâmpada fluorescente é necessariamente isotrópica. Portanto, ela sempre produz luz em todas as direções.

É comum o uso de um **refletor de alumínio** colocado na parte superior da lâmpada. O objetivo do refletor é refletir toda a luz que é emitida para cima, enviando-a para baixo da lâmpada.

5.3.2. Lâmpada LED

As lâmpadas a led são atualmente as lâmpadas mais modernas e têm conquistado cada vez mais espaço. Entre as vantagens do led, encontram-se:

- **Altíssima eficiência energética:** o led desperdiça muito menos calor que uma lâmpada fluorescente comum, sendo capaz de produzir 300 lúmens para cada 1 watt de potência, enquanto as lâmpadas fluorescentes produzem apenas 70. Isso significa que uma lâmpada fluorescente de 90W pode ser substituída por um led de apenas 21 watts.
- **Vida útil elevada:** a vida útil de um led pode chegar a 100 mil horas, enquanto uma lâmpada fluorescente dura cerca de 5 mil horas, contra apenas 500 horas de um bulbo incandescente;

O termo **LED** vem do inglês (“Diodo Emissor de Luz”). Nada mais é do que um **diodo semicondutor** (junção P-N) que, quando energizado, emite luz visível.

O princípio de funcionamento dos diodos já foi estudado na Química do Silício. Porém, vale a pena revisar.

Quando extraído de minérios, o silício puro forma uma estrutura semelhante ao diamante, que pode ser representada simplificada pela forma planificada.

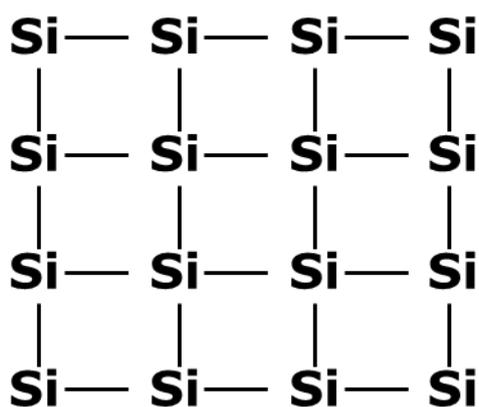


Figura 60: Estrutura do Silício Planificada

Na estrutura do silício, os elétrons estão todos presos nas ligações químicas mostradas na **Figura 46**. Por isso, a sua condutividade elétrica na temperatura ambiente é **muito baixa**. No entanto, a condutividade do silício pode ser significativamente melhorada, quando adicionadas ao cristal impurezas, denominadas **dopantes**.

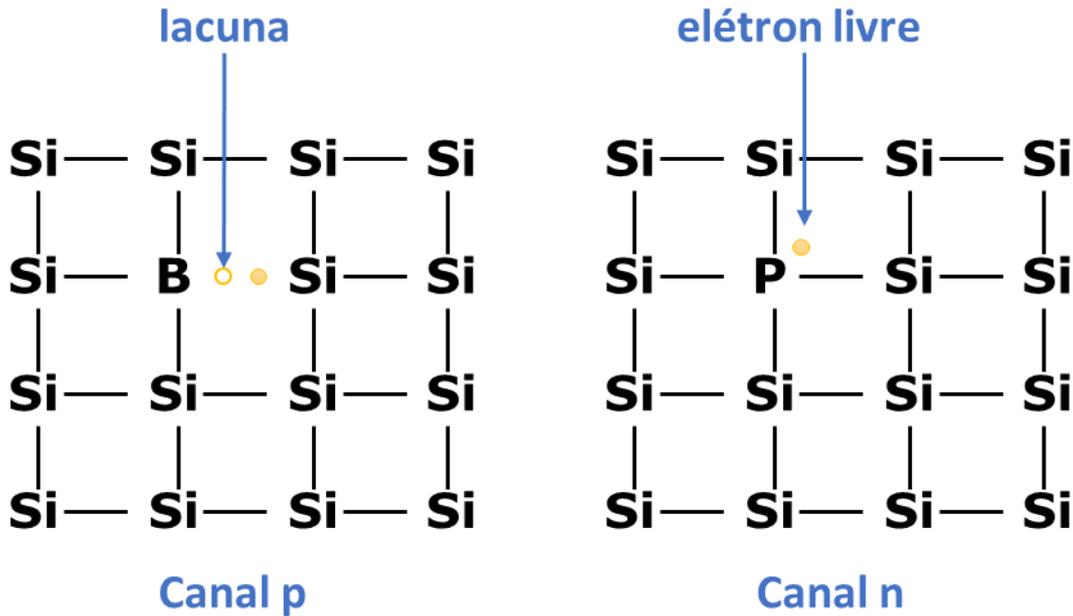


Figura 61: Dopantes no Silício

Os dopantes podem ser de dois tipos:

- **Tipo p (positivo):** O elemento deve ter três elétrons de valência (um a menos que o silício), como o boro e o gálio. Nesse caso, ao introduzir o dopante na estrutura do cristal, cria-se uma lacuna, que pode receber elétrons. O dopante tipo p, portanto, é um doador de lacunas;
- **Tipo n (negativo):** O elemento deve ter cinco elétrons de valência (um a mais que o silício), como o fósforo e o arsênio. Ao introduzir o dopante na estrutura do cristal, ele fica com um elétron livre, que pode ganhar movimento e gerar corrente elétrica. O dopante tipo n, portanto, é um doador de elétrons.

A descoberta dos semicondutores à base de silício foi extremamente importante para a produção dos diodos e dos transistores, que são componentes fundamentais da maior parte dos equipamentos eletrônicos modernos.

O diodo, cujo esquema é mostrado na **Figura 48**, é o dispositivo semiconductor mais simples, formado por um canal N e um canal P. O canal N contém elétrons livres, enquanto que o canal P contém lacunas. Portanto, o movimento de elétrons só pode ocorrer do canal N para o canal P.

O silício, portanto, é um condutor extrínseco e anisotrópico.

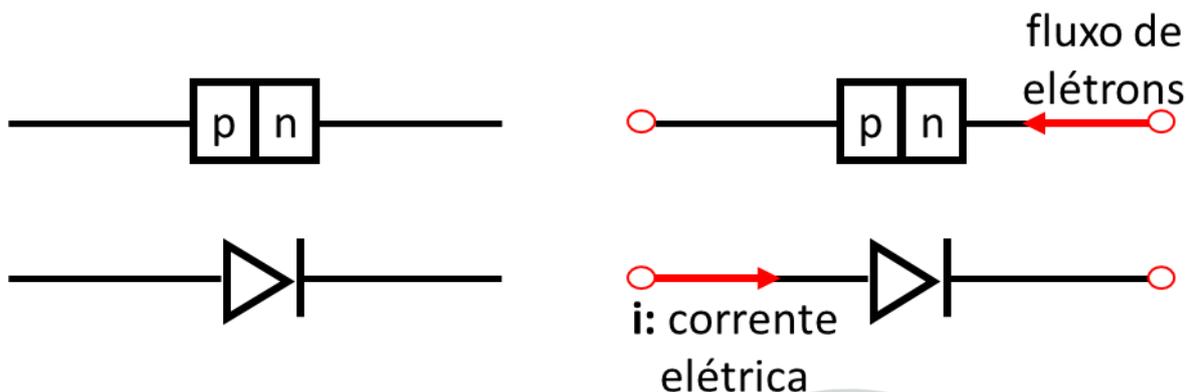


Figura 62: Esquema Elétrico de um Diodo



Voltemos, agora, ao conceito de **semicondutor**. Os semicondutores apresentam **resistência elétrica** bastante superior à dos metais.

Por esse motivo, ocorre bastante dissipação de energia quando uma corrente elétrica os atravessa. Nos semicondutores baseados em silício e germânio, a maior parte da energia é liberada na forma de calor. A quantidade de luz emitida é insignificante.

Para a construção de leds, é preciso recorrer a outros materiais semicondutores, como o **arsenieto de gálio** (GaAs) ou o **fosfeto de gálio** (GaP). Embora mais caros que o silício, eles permitem a construção de chips muito mais velozes e de tamanho menor. Por isso, são valiosos semicondutores.

Nesse caso, ainda, a depender da dopagem utilizada, pode-se observar a emissão de luz visível. Os leds mais importantes são:

- **Vermelho:** Arsenieto de gálio (GaAs) dopado com fósforo;
- **Verde:** Fosfeto de gálio (GaP) dopado com nitrogênio;
- **Azul:** Nitreto de gálio (GaN) dopado com índio e alumínio.

A depender da dopagem utilizada, é possível produzir leds puros de praticamente qualquer.

Com a combinação desses três LEDs, é possível gerar qualquer cor do espectro visível. Por exemplo, o amarelo pode ser obtido misturando-se leds vermelhos e verdes. É o chamado **sistema RGB**, que é utilizado até hoje por televisões e computadores.

CURIOSIDADE



Os leds verde e vermelho já existiam desde os anos 1960. Porém, o led azul só foi criado na década de 90 graças ao trio de cientistas japoneses: Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, que receberam o **Prêmio Nobel de Física** em 2014.

Naquela época, vários cientistas já pesquisavam sobre a dopagem do nitreto de gálio com índio e alumínio. Porém, a grande dificuldade era encontrar a proporção correta entre índio e alumínio para chegar na cor azul.

Atualmente, variando-se a proporção entre índio e alumínio, é possível produzir LED com cores que variam desde o vermelho até o ultra-violeta.

De acordo com o colunista do Washington Post, Aaron Tinjum, a eficiência energética do LED permitirá levar luz para 1,5 bilhão de pessoas ao redor do mundo que atualmente vivem sem acesso à rede energia. Tinjum considera que o próximo século será iluminado por essa tecnologia. [2]

5.4. Corpos Negros

Como falamos anteriormente, o preto é a característica da ausência de luz visível.



Um corpo negro é um objeto que **absorve** toda a radiação eletromagnética que incide sobre ele, independentemente da frequência. Não existe a possibilidade de uma radiação eletromagnética atravessá-lo ou ser refletida por ele.

Para entender melhor a definição do corpo negro, vamos considerar o fluxo de energia por um corpo qualquer. Quando energia incide sobre um qualquer, o corpo pode:

- Absorver;
- Refletir;
- Deixar a energia passar.

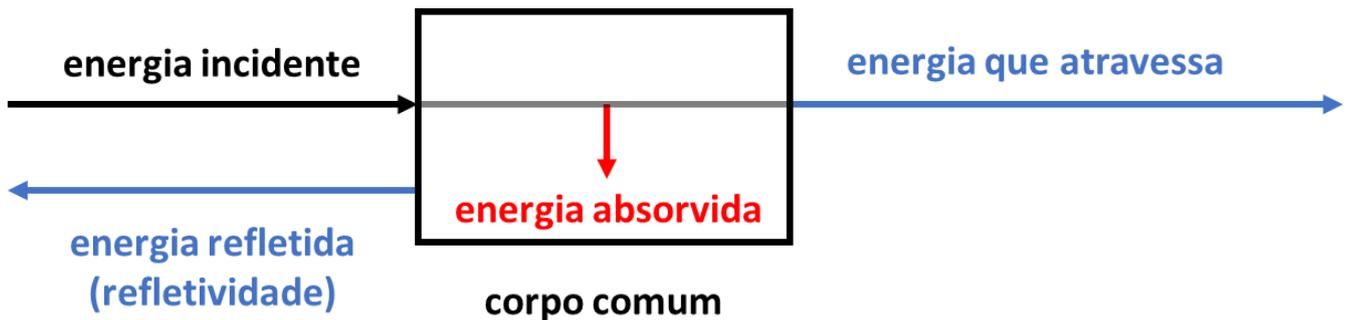


Figura 63: Fluxo de Energia em um Corpo Comum

Um corpo comum possui três parâmetros: absorvidade, refletividade e transmissividade, cujas definições são apresentadas a seguir.

$$\alpha_{\lambda} = \frac{E_{\text{absorvida}}}{E_{\text{incidente}}} \quad \rho_{\lambda} = \frac{E_{\text{refletida}}}{E_{\text{incidente}}} \quad \tau_{\lambda} = \frac{E_{\text{atravessa}}}{E_{\text{incidente}}}$$

Absortividade Refletividade Transmissividade

Colocamos o índice λ , porque os parâmetros de absorvidade, refletividade e atravessabilidade de um corpo dependem do comprimento de onda da luz nele incidente.

Pense, por exemplo, em uma camisa azul. Idealmente, esse corpo seria capaz de refletir toda a luz azul que incide sobre ele, mas absorver (se for opaco) ou deixar passar (se for transparente) todas as demais frequências de radiação. Portanto, o corpo azul tem refletividade igual a 100% para a luz azul, mas igual a 0% para todas as demais frequências.

Pelo Princípio da Conservação de Energia, podemos escrever:

$$E_{\text{incidente}} = E_{\text{absorvida}} + E_{\text{refletida}} + E_{\text{atravessa}}$$

Dividindo tudo pela energia incidente, temos:

$$\frac{E_{\text{incidente}}}{E_{\text{incidente}}} = \frac{E_{\text{absorvida}}}{E_{\text{incidente}}} + \frac{E_{\text{refletida}}}{E_{\text{incidente}}} + \frac{E_{\text{atravessa}}}{E_{\text{incidente}}}$$

$$\therefore \alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1$$

Podemos definir três modelos ideais de corpos:

- **Corpo Negro:** absorve toda a energia nele incidente;
- **Corpo Branco:** reflete toda a energia nele incidente;



- **Corpo Transparente:** permite que toda a energia nele incidente atravessá-lo.

O corpo negro ideal absorve toda a energia nele incidente. Portanto, a refletividade e a transmissividade são nulas, e a absorvidade é igual a 1 (ou 100%).

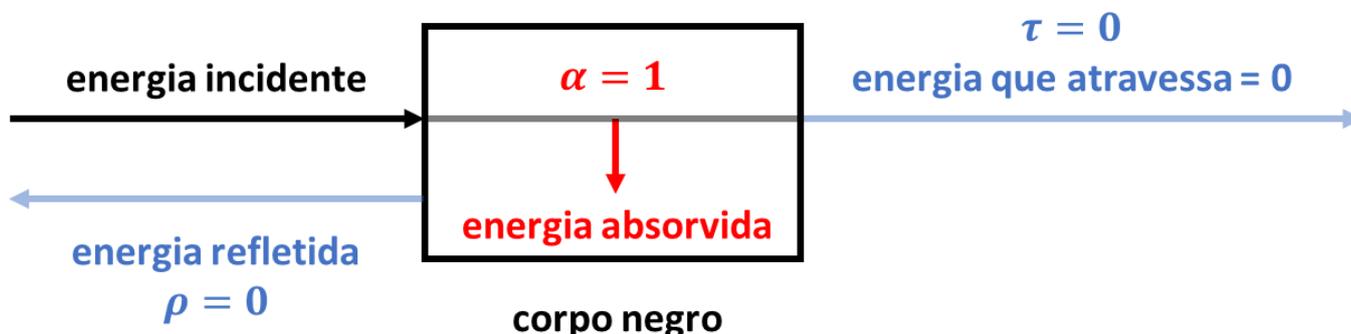


Figura 64: Fluxo de Energia no Corpo Negro

A energia absorvida pelo corpo pode ser utilizada para promover transformações físicas e químicas o interior do corpo. Devido a essas transformações, a energia pode ser:

- **Gerada:** quando a transformação global que acontece no corpo é exotérmica. Nesse caso, o corpo é uma fonte de energia.
- **Retida:** quando a transformação global que acontece no corpo é endotérmica. Nesse caso, o corpo é um sorvedouro de energia.
- **Emitida:** o restante de energia que não é retida pelo corpo é liberada para o meio.

Pela Lei da Conservação de Energia, podemos dizer:

$$E_{\text{absorvida}} = E_{\text{retida}} - E_{\text{gerada}} + E_{\text{emitida}}$$

Um parâmetro importante para o corpo negro é a sua **emissividade**, que é a relação entre a energia emitida e a energia total absorvida pelo corpo.

$$\epsilon = \frac{E_{\text{emitida}}}{E_{\text{absorvida}}}$$

Quando o corpo negro está em equilíbrio termodinâmico, a reação química global que nele acontece é cíclica. Portanto, toda a energia retida por ele é igual à energia que ele gera. Vejamos um exemplo.

Uma lâmpada ideal funciona como um corpo negro. Ela recebe energia por meio de corrente elétrica e a utiliza para promover reações químicas no seu interior. Voltemos ao caso da lâmpada halógena, visto na Figura 53.

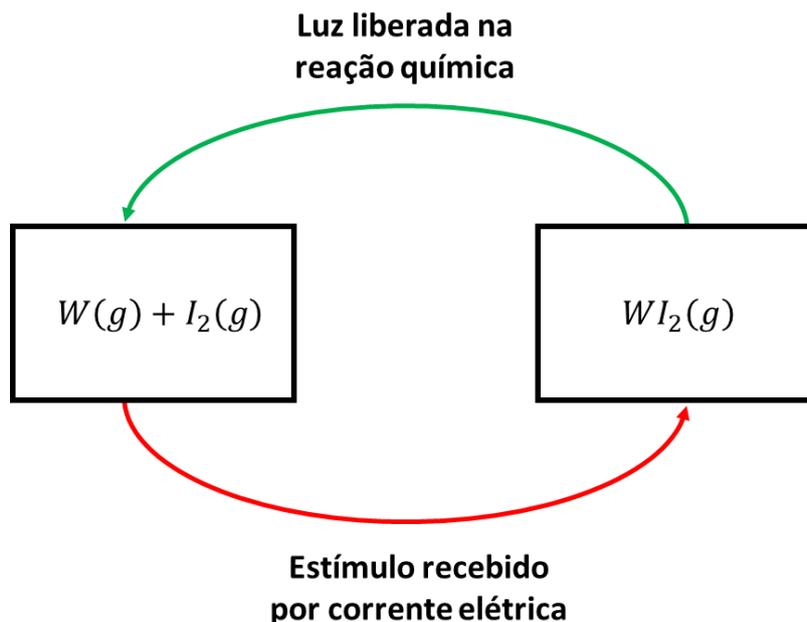


Figura 65: Ciclo de Funcionamento de uma Lâmpada

Podemos desenhar o diagrama de energia para a lâmpada.

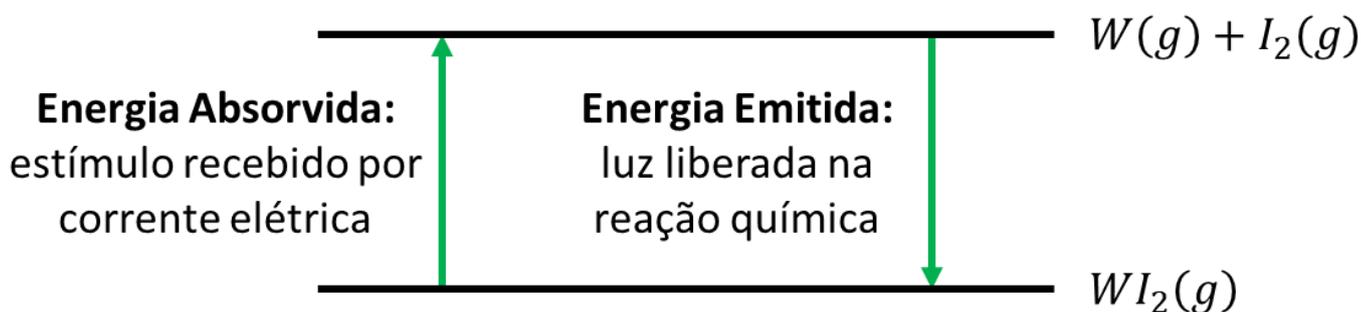
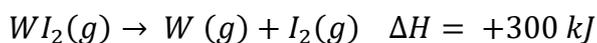


Figura 66: Em um Corpo Negro Ideal, toda a energia absorvida é emitida novamente pelo corpo

A Figura 66 mostra que toda a energia absorvida pelo corpo é utilizada para promover uma reação química. No caso da lâmpada halógena¹:



Em um corpo negro ideal, a reação se reverte liberando a energia característica da lâmpada.



Portanto, no corpo negro ideal em equilíbrio termodinâmico, a energia retida é igual à energia gerada pelas suas transformações físicas e químicas. A transformação global é nula. Logo, o corpo **não é fonte nem sorvedouro** de energia.

Quando em equilíbrio termodinâmico, **o corpo negro irradia toda a energia que absorve**. Ou, melhor ainda, o corpo negro irradia energia **na mesma taxa** que incide sobre ele.

¹ O valor de 300 kJ para a energia da reação foi meramente ilustrativo. Não encontrei nenhuma tabela com a entalpia do iodeto de tungstênio.



Portanto, podemos escrever:

$$E_{\text{absorvida}} = E_{\text{emitida}}$$

$$\therefore \epsilon = \frac{E_{\text{emitida}}}{E_{\text{absorvida}}} = 1$$

Portanto, a emissividade de um corpo negro ideal é igual a 1 (ou 100%). Esse conceito é conhecido como **Lei de Kirchhoff**.

A despeito disso, o corpo negro ideal pode funcionar como transformador de frequências. Ou seja, ele pode emitir uma faixa de frequências diferente daquela que absorve.

Tomemos como exemplo uma lâmpada LED que funciona por transições eletrônicas. Ela pode, por exemplo, receber energia na forma de ultra-violeta (invisível) e transformá-la em energia visível percorrendo, na reação inversa, um caminho diferente do caminho percorrido na reação direta.

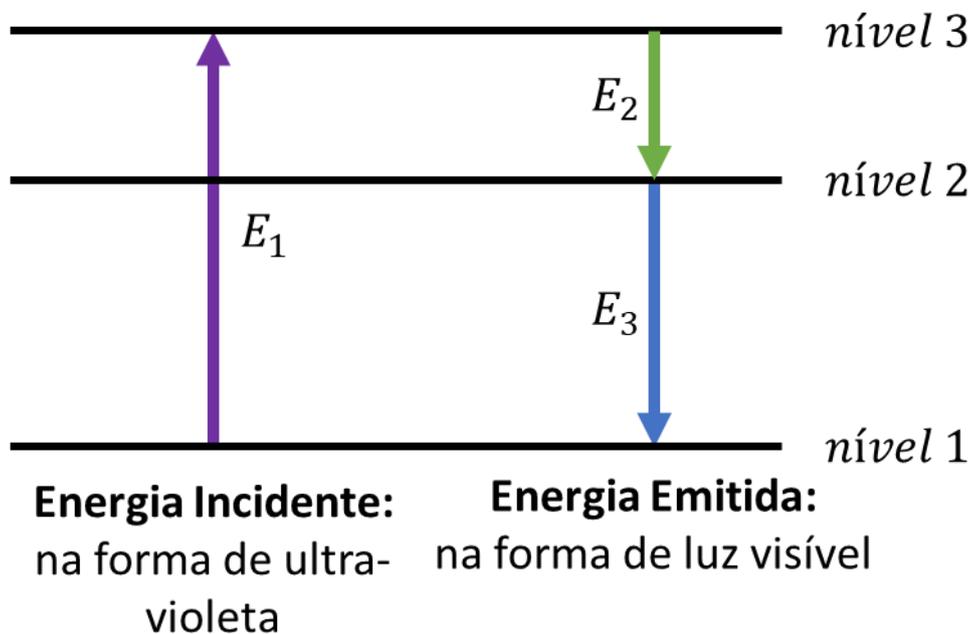


Figura 67: Ilustração de como o corpo negro pode transformar energia

Podemos até mesmo estabelecer uma relação entre as faixas de radiação emitida e absorvida pelo corpo. Pela Lei de Conservação de Energia, temos:

$$E_1 = E_2 + E_3$$

Podemos utilizar a Equação de Planck para calcular a energia dos fótons em função do seu comprimento de onda.

$$\frac{hc}{\lambda_1} = \frac{hc}{\lambda_2} + \frac{hc}{\lambda_3}$$

$$\therefore \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}$$

Portanto, podemos esquematizar o corpo negro ideal:

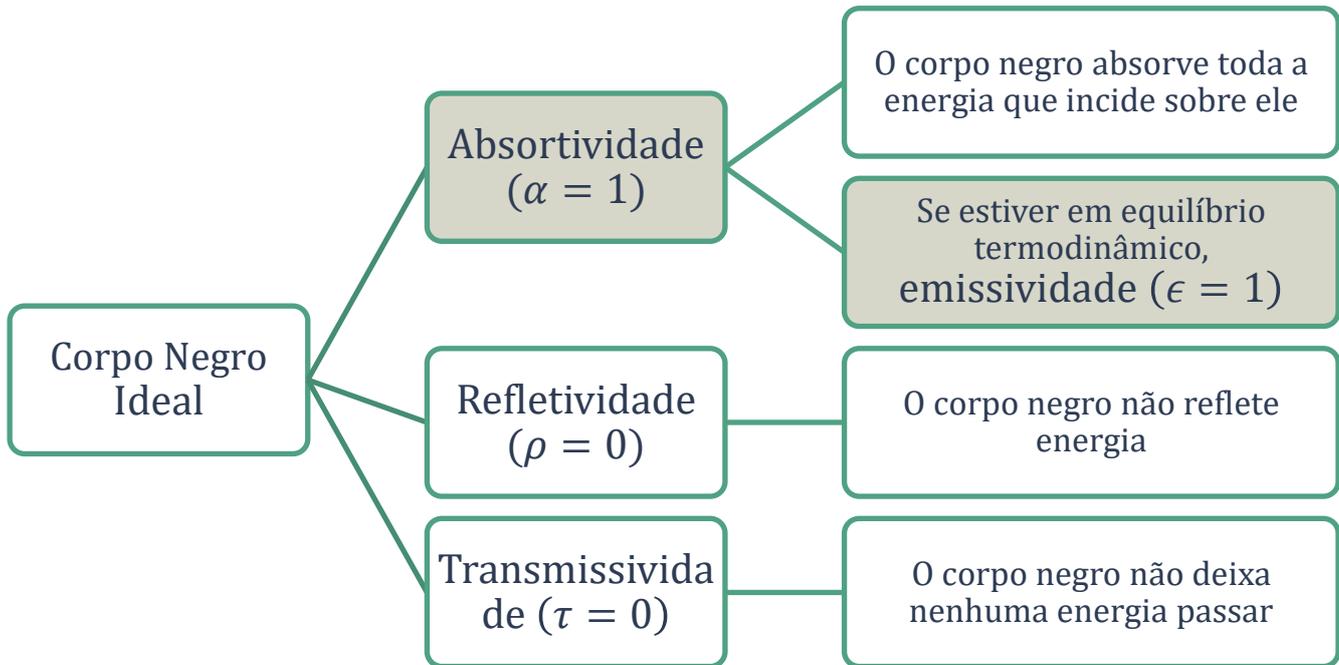


Figura 68: Fluxo de Energia em um Corpo Negro Ideal

Uma curiosidade é que, diante do exposto nesse capítulo, o corpo negro ideal não precisa necessariamente ser preto. O termo **corpo negro** advém do princípio de que o corpo não reflete nem é atravessado por nenhum tipo de luz.

Portanto, nada impede que ele seja colorido, pois ele pode **emitir** radiação. Assim, toda a energia luminosa de um corpo negro deve ser originada de **transformações físicas e químicas** que se passam no interior daquele corpo.

O Sol pode ser considerado um corpo negro, porém, não está em equilíbrio termodinâmico. No seu interior, acontecem as reações de fusão nuclear somente no sentido direto – o hélio não se transforma de volta em hidrogênio. Portanto, o Sol é uma **fonte** de energia.

5.4.1. Lei de Stefan-Boltzmann

Como o corpo negro emite radiação eletromagnética, é possível calcular a sua temperatura.

A Lei de Stefan-Boltzmann relaciona a densidade de potência emitida por um corpo negro com a sua temperatura absoluta.



A densidade de potência é igual à potência por unidade de área do corpo. Pela análise de dados experimentais, o físico Joseph Stefan determinou que essa densidade é proporcional à quarta potência da temperatura absoluta de sua superfície.

$$B = \frac{P}{A} = \sigma T^4$$

A importância do estudo da densidade de potência é que, considerando que o meio seja completamente transparente à radiação eletromagnética, a densidade de potência emitida pelo corpo é igual à densidade de potência recebida por qualquer ponto afastado.

Para fins de ilustração, considere um LED de 100 W e área de 1 cm² iluminando um corpo de 1 cm² de área que está distante 100 cm dele. Qual a potência de luz recebida pelo

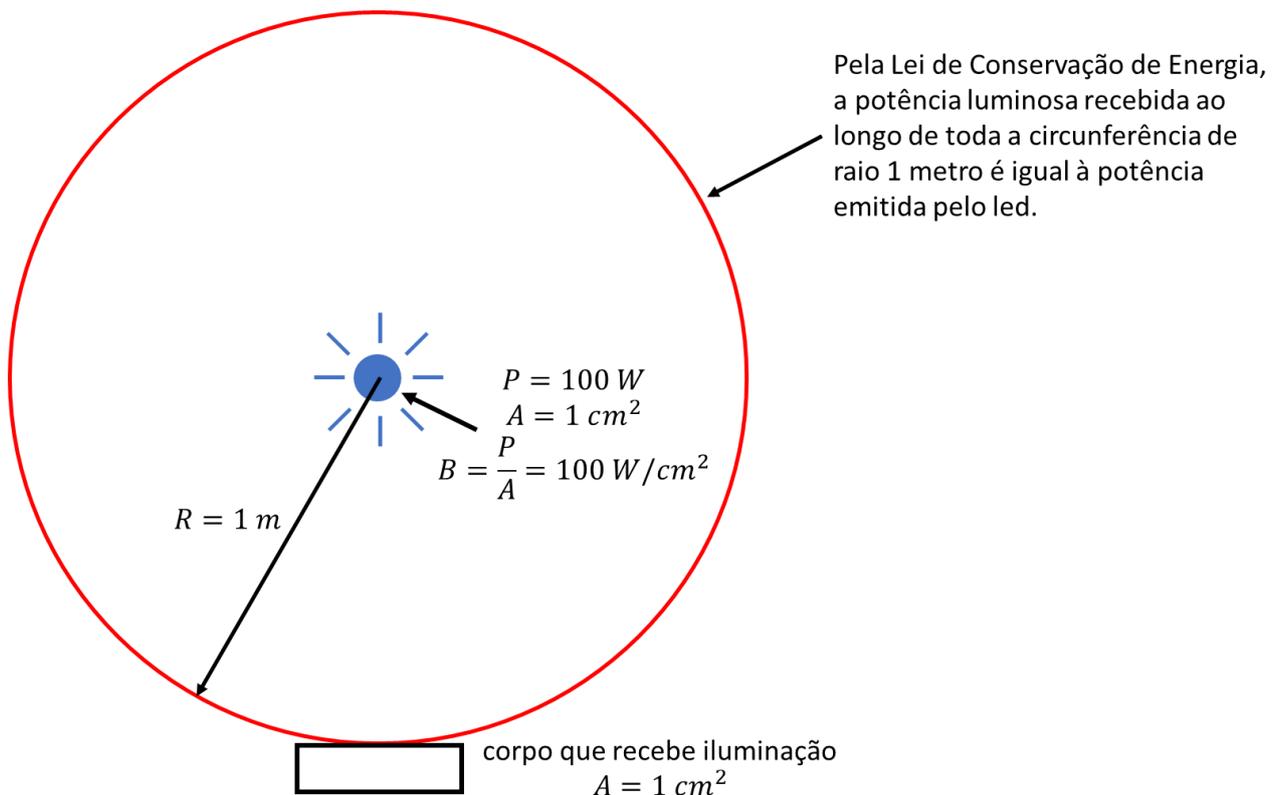


Figura 69: Esquema da Emissão de Energia Luminosa por um Led Azul

Devido à Lei de Conservação de Energia, a potência luminosa recebida ao longo de toda a circunferência de raio 100 cm é igual à potência emitida pelo LED, ou seja, 100 Watts.

$$B = \frac{P}{A} = \frac{100}{\pi \cdot (100)^2} \cong 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Portanto, a potência que incide no corpo que recebe a iluminação é dada por:

$$P = BA = 3,18 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ W}$$

Portanto, a queda de potência entre a fonte emissora e o corpo que recebe a radiação é bastante considerável.

É importante que **T** seja a temperatura da superfície do corpo negro, tendo em vista que frequentemente esse tipo de corpo não está em equilíbrio térmico, por causa de transformações físicas e químicas que acontecem em seu interior e liberam muita energia.



A constante σ é denominada *Constante de Stefan-Boltzmann* e pode ser obtida em função de outras constantes.

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

Na expressão acima, c é a velocidade da luz no vácuo, h é a Constante de Planck e k_B é a Constante de Boltzmann. Considero desnecessário para a prova de Química conhecer essa relação. Se necessário, lhe será fornecido o valor da própria Constante de Boltzmann.

Na verdade, nas provas de Química, é muito mais provável que você seja simplesmente cobrado sobre o gráfico da densidade de potência por temperatura de um corpo negro. Esse gráfico é rapidamente crescente. Vejamos o desenho do gráfico entre as temperaturas de 1 a 3 K.

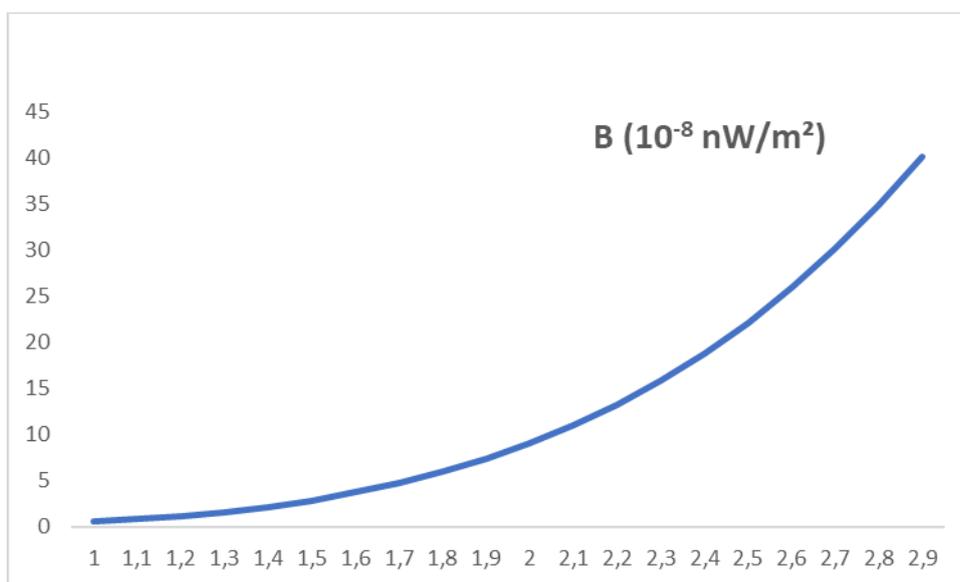


Figura 70: Densidade de Potência Emitida por um Corpo Negro

CURIOSIDADE



Com a Equação de Stefan-Boltzmann, é possível determinar a temperatura absoluta da superfície de estrelas. O físico Joseph Stefan foi o primeiro a determinar a temperatura da superfície do Sol.

A partir de dados obtidos por Jacques-Louis Soret (1827 – 1890), Stefan determinou que a densidade de potência emitida pelo Sol seria 29 vezes maior que a densidade emitida por uma pequena amostra de metal.

Soret havia estimado que a temperatura da lamela de metal seria de aproximadamente 1950 °C (ou 2223 K). Stefan assumiu que 1/3 do fluxo de energia do Sol seria absorvido pela atmosfera da Terra.

$$E_{sol} = E_{atmosfera} + E_{ambiente}$$

$$E_{sol} = \frac{1}{3} E_{sol} + 29 \cdot E_{metal}$$



Figura 71: Joseph Stefan (1835 – 1893) estabeleceu que a radiação do corpo negro é proporcional à quarta potência de sua temperatura



$$\frac{2}{3} E_{sol} = 29 \cdot E_{metal}$$

Portanto, chegamos a uma relação entre a densidade de potência emitida pelo Sol e a densidade de potência recebida pelo metal.

$$\therefore E_{sol} = 29 \cdot \frac{3}{2} \cdot E_{metal} = 43,5 \cdot E_{metal}$$

Agora, utilizando a Lei de Stefan, segue que:

$$B_{metal} = \sigma T_{metal}^4$$

$$B_{sol} = \sigma T_{sol}^4$$

Tomando a razão entre as densidades de potência emitidas, temos:

$$\frac{B_{sol}}{B_{metal}} = \left(\frac{T_{sol}}{T_{metal}} \right)^4$$

$$29 \cdot \frac{3}{2} = \left(\frac{T_{sol}}{2223} \right)^4$$

$$43,5 = \left(\frac{T_{sol}}{2223} \right)^4$$

Extraindo a raiz quarta, temos:

$$\therefore \frac{T_{sol}}{2223} = \sqrt[4]{43,5} \cong 2,568$$

Logo, a temperatura da superfície do sol estimada para o sol é:

$$T_{sol} = 2223 \cdot 2,568 = 5709 \text{ K}$$

Considerando que a estimativa atual para a temperatura da superfície do Sol é de 5778 K, o valor obtido por Stefan é muito razoável.

Ambas as faixas de temperatura são coerentes com a cor branca que é emitida pela estrela.



O projeto de sistemas de iluminação também deve levar em consideração o princípio de funcionamento do corpo negro. Tomemos o caso de um aquário marinho, que é um dos sistemas mais exigentes em iluminação que existem na atualidade.

O primeiro ponto que se deve levar em consideração é a temperatura de funcionamento da luminária.

Uma luminária muito usada mede 6 cm de raio e tem a potência igual a 55 W. Podemos calcular a temperatura da superfície dos leds quando ela é utilizada na potência máxima.

$$B = \frac{P}{A} = \frac{55}{\pi(6 \cdot 10^{-2})^2} = \frac{55}{\pi \cdot 36 \cdot 10^{-4}} \cong 0,487 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$$



Se a luminária pudesse ser considerada um corpo negro ideal, teríamos que a sua temperatura absoluta dada pela Equação de Stefan-Boltzmann.

$$B = \sigma T^4 \therefore T^4 = \frac{B}{\sigma} = \frac{0,487 \cdot 10^4}{5,67 \cdot 10^{-8}} = 0,085 \cdot 10^{12}$$

Extraíndo-se a raiz quarta.

$$T = \sqrt[4]{0,085 \cdot 10^{12}} = 0,54 \cdot 10^3 = 540 \text{ K}$$

Portanto, a temperatura na superfície do led seria de aproximadamente 267 °C. Como o led aquece bastante, a refrigeração da luminária é um ponto crucial. Em geral, ela precisa operar a temperaturas abaixo de 50 °C.

Outro ponto importante é que, como visto na Figura 69, uma fonte luminosa é, de maneira geral, isotrópica. Portanto, a luz é irradiada para todas as direções. Para não se perder uma quantidade significativa de potência, é comum se utilizar como **refletor** o alumínio, que é um dos materiais de melhor índice de refletividade para a luz azul.

A água deve ser mantida o mais transparente possível, para evitar que ela funciona como um filtro para a luz.

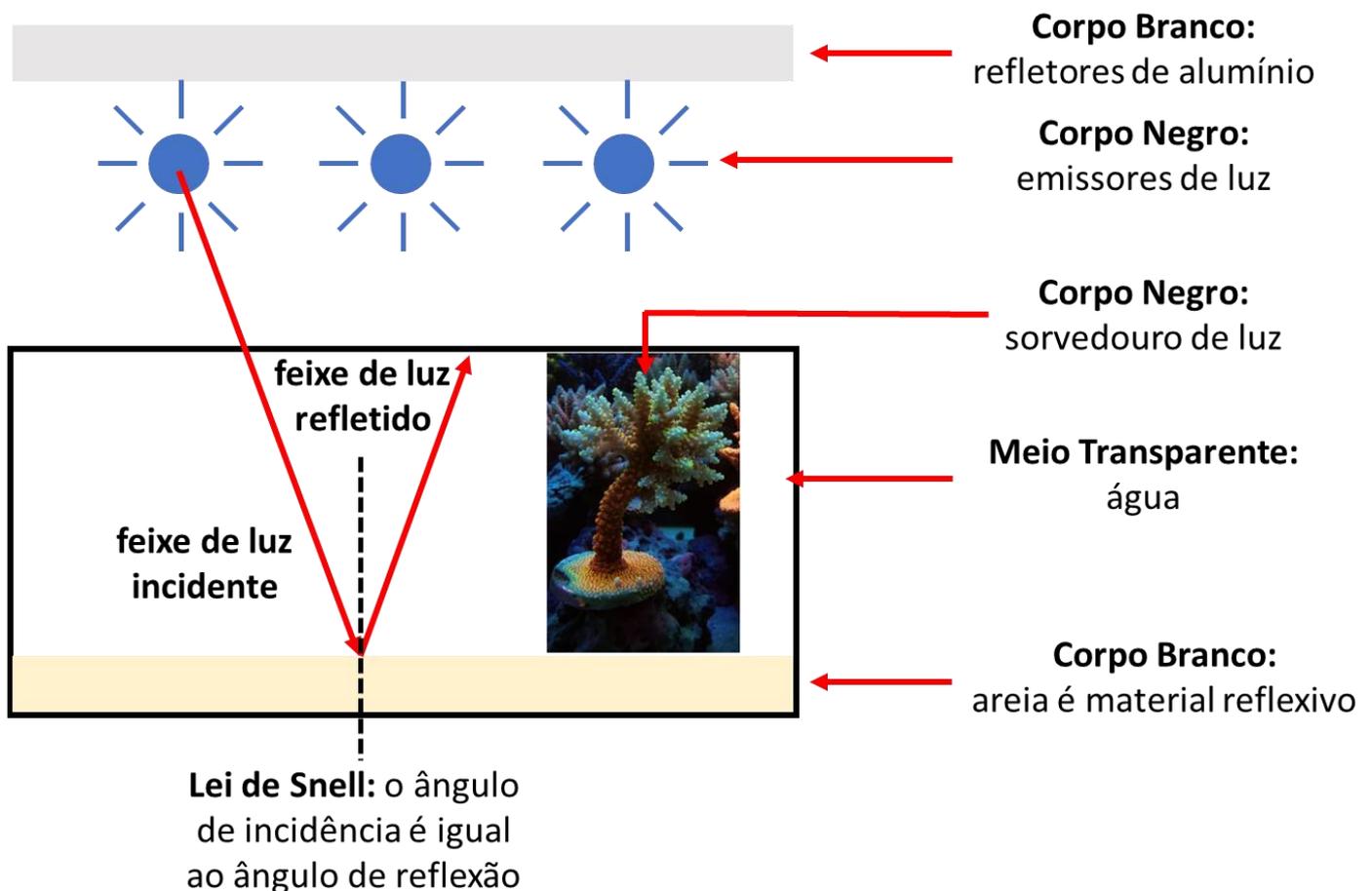


Figura 72: Sistema de Iluminação em um aquário marinho

O belo coral mostrado na imagem é uma Acropora C.J. Pinky, cultivada pelo meu amigo, Rodrigo Kazuo (@sorocabareef), que gentilmente me cedeu a foto.

Outro aspecto interessante é que a areia do fundo do aquário funciona como um corpo branco, no sentido de que reflete muito bem a luz, devolvendo-a para os animais.



5.4.2. Espectro do Corpo Negro

A Lei de Rayleigh-Jeans, proposta no início do Século XX, foi a primeira lei que tinha por objetivo descrever a distribuição espectral da radiação eletromagnética emitida por um corpo negro.

Os físicos Rayleigh e Jeans estudaram o **espectro** do corpo negro. Devemos nos lembrar que, para o estudo das linhas espectrais, devemos observar a densidade de energia emitida para cada comprimento de onda.

Ao fazer o cálculo de densidade de potência – ou seja, a potência por unidade de área – emitida por um corpo negro para cada faixa de comprimento de onda, Rayleigh e Jeans descobriram que, para elevados comprimentos de onda, a densidade de potência **B** emitida pelo corpo depende apenas da sua temperatura absoluta e do comprimento de onda da radiação.

$$B_{\lambda}(T) = k_B \cdot \frac{2c}{\lambda^4} \cdot T$$

A constante de proporcionalidade k_B é a **Constante de Boltzmann**.

A expressão de Rayleigh-Jeans, embora tenha a sua importância histórica, por ter sido o primeiro estudo sobre espectro do Corpo Negro, levava à **catástrofe ultra-violeta**.

Perceba que a intensidade de radiação emitida, de acordo com a Equação de Rayleigh-Jeans, cresce rapidamente à medida que se aproxima do ultra-violeta. Lembrando-nos que as menores radiações são justamente as mais perigosas, se o corpo negro realmente seguisse a Lei de Boltzmann, isso seria péssimo para o seu uso. Já pensou se a lâmpada LED que ilumina a sua sala emitisse altíssimas densidades de radiação ultra-violeta?

O enigma foi resolvido por Max Planck, que postulou:

A energia só pode ser emitida em pacotes discretos de energia, denominados **quanta**. A energia do quantum é proporcional à sua frequência do fóton.

Com base nesse princípio, Planck mostrou que a distribuição de densidade de energia do corpo negro segue a expressão:

$$B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$$

Podemos traçar os gráficos correspondentes à Equação do Corpo Negro de Planck a várias temperaturas. Observe, ainda, que, na Figura 73, a Equação de Rayleigh-Jeans destoa bastante da Equação de Planck para pequenos comprimentos de onda, incluindo a faixa de **luz visível**.

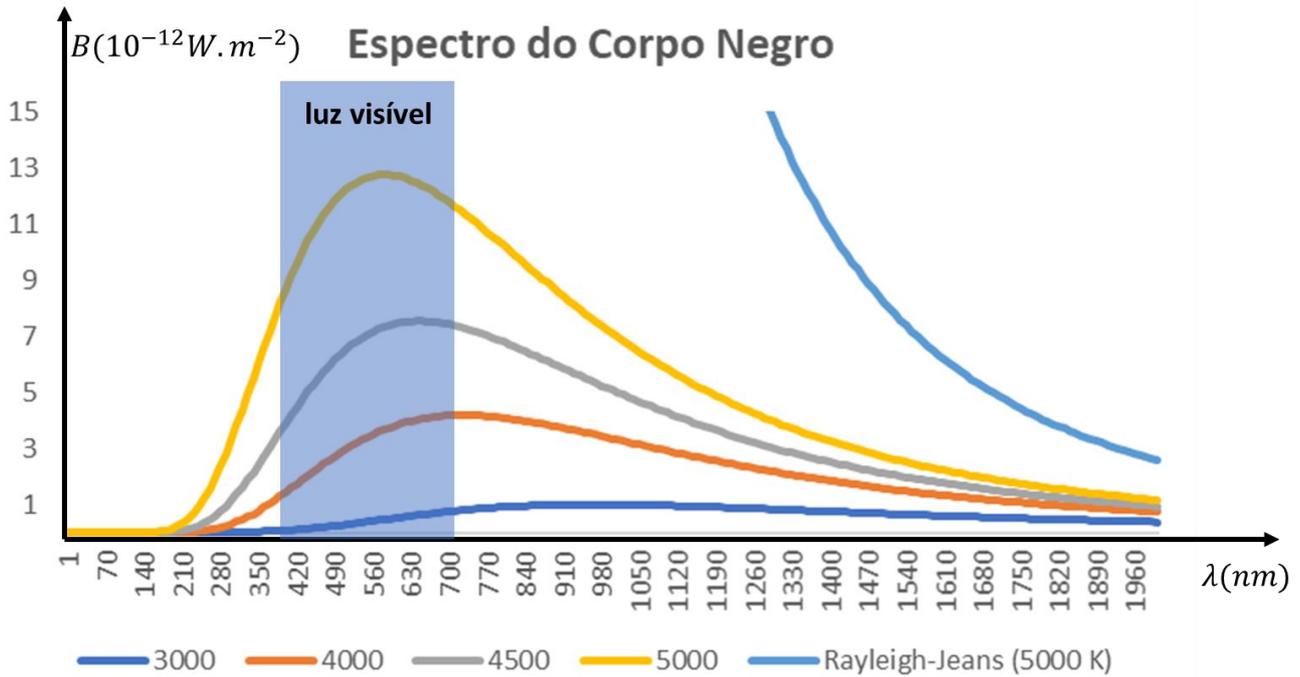


Figura 73: Espectro do Corpo Negro



Para elevados comprimentos de onda, a Equação de Planck se torna aproximadamente igual à Equação de Rayleigh-Jeans. Para mostrar isso, devemos considerar a aproximação:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Para $x \ll 1$, temos que os termos x^2 , x^3 em diante são desprezíveis. Logo, podemos escrever:

$$e^x \cong 1 + x, \text{ para } x \ll 1$$

Com isso, voltemos à Equação de Planck para o espectro do corpo negro.

$$B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$$

Se o comprimento de onda for muito elevado, temos que o termo dentro da exponencial será muito pequeno.

$$\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \cong \frac{hc}{\lambda k_B T}$$

Substituindo a aproximação calculada na expressão da densidade de potência de Planck, temos:



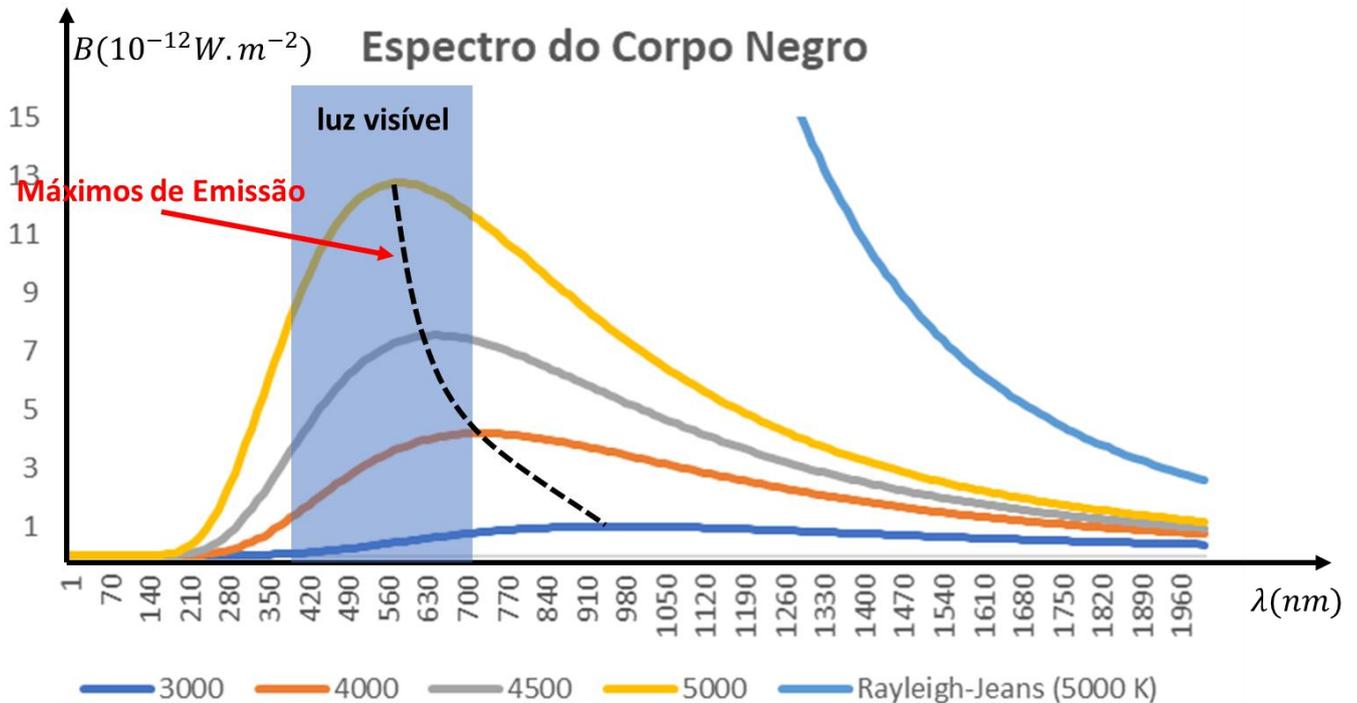
$$B(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \cong \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{\lambda k_B T}{hc} = \frac{2hc}{\lambda^4} \cdot T$$

Portanto, a Equação de Rayleigh-Jeans se aproxima do comportamento previsto por Planck para elevados comprimentos de onda.

Para a Química, em especial, nesse capítulo, em que tratamos a luz visível, os elevados comprimentos de onda não são muito interessantes.

5.4.3. Lei de Deslocamento de Wien

A Lei de Deslocamento de Wien estuda os comprimentos de onda, para os quais se registra o máximo de emissão no espectro do Corpo Negro.



É possível provar matematicamente, com o uso de Cálculo Diferencial Parcial, que os comprimentos de onda do máximo de temperatura acontecem em:

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T}$$

A constante **b** é a Constante de Deslocamento de Wien. Ela pode ser calculada a partir das constantes usadas na Equação de Planck para o Corpo Negro.

$$b \cong 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

Com base na Lei de Deslocamento de Wien e no espectro do corpo negro, podemos entender melhor alguns fatos:

- Quando fazemos uma lareira, a temperatura de 1000 a 1500 K emite radiação predominantemente no infravermelho. Considerando a temperatura de 1500 K, cerca de 98% da



radiação é emitida para faixas acima de 1000 nm, com pico em 2000 nm, o que recai no infravermelho. É por isso que a lareira é uma fonte muito boa de calor, mas tem um baixo poder de iluminação;

- As lâmpadas fluorescentes com temperatura de 5000 K possuem uma eficiência luminosa muito superior às lâmpadas incandescentes de temperatura mais baixa. Observe na Figura 73 que o pico de emissão na temperatura de 5000 K cai bem na faixa de frequência do visível;
- O ser humano emite radiação com temperatura de 300 K. O pico de emissão cai na região do infravermelho, acima de 20000 nm. Essa é a faixa de temperatura que os sensores de presença devem utilizar para detectar a entrada de uma pessoa numa sala. Convém notar que praticamente qualquer animal **homeotérmico** seria capaz de emitir radiação na mesma faixa de frequência. Portanto, é possível enganar um sensor de presença, colocando um cavalo ou outro mamífero grande.

Agora, uma dica. Se você reler o trecho sobre Temperatura de Cor depois de conhecer a Lei de Deslocamento de Wien e o espectro do Corpo Negro, certamente você terá uma outra visão sobre o assunto.



9. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma lâmpada fluorescente muito utilizada em aquários marinhos tem máximo de emissão na temperatura igual a 400 nm, produzindo luz de coloração situada entre o azul e o branco. O Sol é a principal fonte de energia da Terra e se sabe que o comprimento de onda de máximo de emissão do Sol é igual a 500 nm. Sabendo que a temperatura da superfície do Sol é igual a 5800 K, determine a temperatura de cor da lâmpada fluorescente.

- 4 600 K
- 6 500 K
- 7 200 K
- 8 000 K
- 9 000 K

Comentários:

De acordo com a Lei de Deslocamento de Wien, o máximo da emissão é inversamente proporcional à temperatura absoluta do material. Dessa forma, podemos escrever que:

$$\lambda_1 T_1 = \lambda_2 T_2$$

Agora, vamos substituir o

$$\begin{aligned} \lambda_1 T_1 &= \lambda_2 T_2 \\ 500 \cdot 5800 &= 400 \cdot T_2 \end{aligned}$$



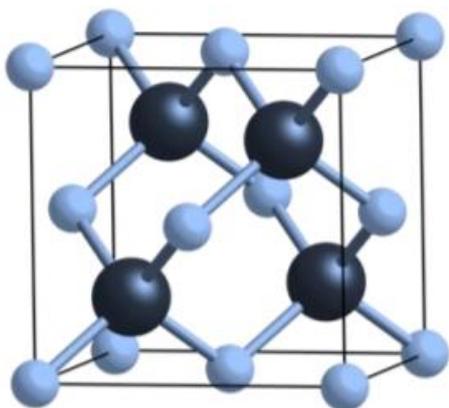
$$\therefore T_2 = \frac{500.5800}{400} \cong 7250 \text{ K}$$

Gabarito: C

6. Lista de Questões Propostas

1. (USNCO – 2017 – Part I)

Uma célula unitária do ZnS é mostrada abaixo (as esferas largas representam o Zn, as esferas menores representam o S). Quantos átomos de cada tipo (Zn e S) estão presentes nessa única célula unitária?



a) 1 Zn, 1 S

b) 2 Zn, 4 S

c) 4 Zn, 4 S

d) 4 Zn, 14 S

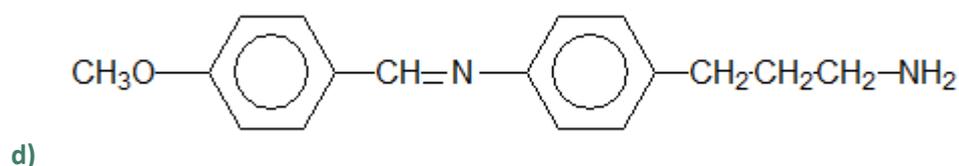
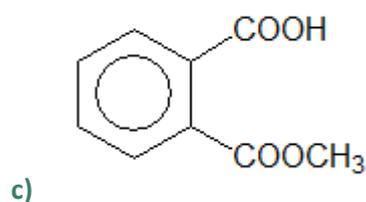
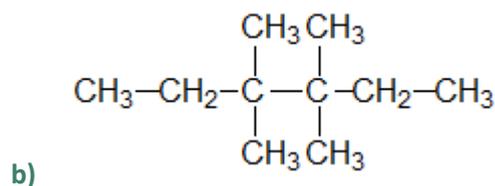
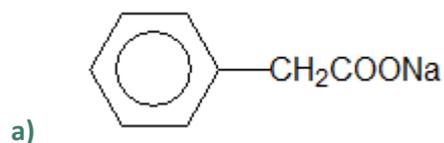
3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Organize os compostos: NaCl, MgO, KBr e CaO, por ordem de energias reticular, examinando as forças de atração entre os cátions e ânions nestes compostos.

4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O calcário (CaCO_3) é um dos compostos mais abundantes na superfície terrestre. Quando aquecido, ele perde uma molécula de CO_2 para formar a cal virgem (CaO). Qual dos dois compostos iônicos possui maior temperatura de fusão?

Assinale a opção que apresenta a substância que pode exibir comportamento de cristal líquido, nas condições ambientes.



A espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada na Química para a determinação de fórmulas moleculares de compostos e de composição de misturas. O princípio básico dessa técnica é aquecer a amostra a temperaturas muito elevadas, induzindo à decomposição dos compostos em seus elementos químicos. O aquecimento também fará que os elementos químicos sofram transições eletrônicas, que são acompanhadas de emissão de luz.

O resultado obtido na espectrometria é o teor em massa dos diversos elementos químicos presentes na amostra. A respeito da espectrometria de massas, é INCORRETO afirmar que:

- a) A frequência emitida nas suas transições eletrônicas é característica do elemento químico e independe do seu número de oxidação no composto em que está presente originalmente na amostra.
- b) Supondo que a amostra tenha iodo nas formas CH_3I e IO_3^- , o espectrômetro é capaz de determinar o teor de iodo presente em cada uma das duas formas.
- c) A intensidade da luz emitida pelos elementos químicos está diretamente relacionada com o seu teor em massa presente na amostra.
- d) O espectrômetro é capaz de determinar o teor relativo dos isótopos ^{15}O e ^{16}O em uma amostra contendo oxigênio.
- e) Duas amostras de uma mesma solução aquosa contendo bactérias vivas foram coletadas. A primeira foi submetida imediatamente ao espectrômetro. A segunda foi mantida em um sistema fechado, porém não isolado, por tempo suficiente para que acontecessem diversas reações químicas. Quando a segunda amostra for submetida ao espectrômetro, é de se esperar exatamente o mesmo resultado.



Assinale a alternativa que apresenta um condutor anisotrópico:

- a) Grafite.
- b) Diamante.
- c) Cloreto de sódio fundido.
- d) Solução aquosa de cloreto de sódio.
- e) Barra de ferro metálico.

Líquidos iônicos, ou sais que fundem à temperatura ambiente, são compostos iônicos que apresentam temperatura de fusão abaixo de 100 °C e que consistem de íons e pares iônicos não dissociados. Com base nessa definição, assinale a opção CORRETA sobre líquidos iônicos.

- A () NaCl fundido pode ser definido como um líquido iônico.
- B () CH₃COOH anidro pode ser definido como um líquido iônico.
- C () A condutividade específica de líquidos iônicos é equivalente à da água.
- D () A pressão de vapor de líquidos iônicos é equivalente à de solventes orgânicos voláteis.
- E () Sais que apresentam cátions ou ânions relativamente grandes devem se comportar como líquidos

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

Processo	$\Delta H \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
Ionização do Na ⁰	495,8
Energia de Ligação Cl-Cl	242,6
Entalpia de Vaporização do Na ⁰	97,4
Afinidade Eletrônica do Cl	-349
Entalpia de rede do NaCl	-787

a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do NaCl(s) a partir do Na⁰(s) e do Cl₂(g) e calcule a variação de entalpia de formação do NaCl(s).

b) Sabe-se que o valor absoluto (em módulo) da entalpia de rede do CaO(s) é maior do que a do NaCl(s). Explique por quê.



A espectroscopia de massa é um dos métodos instrumentais utilizados para determinar a fórmula molecular de um composto. Essa mesma técnica é utilizada para determinar as massas dos isótopos e suas abundâncias percentuais. Sabe-se que o átomo de bromo tem dois isótopos estáveis com massas atômicas iguais a 79 e 81 u.m.a., e abundâncias iguais a 50,7 e 49,3%, respectivamente. O espectro de massas (abundância em função da relação carga/massa) do Br_2 tem seus três picos mais intensos atribuídos aos diferentes arranjos isotópicos do Br_2 . Baseado nessas informações, a razão entre as intensidades relativas dos picos dos isótopos do Br_2 , em ordem crescente de massa atômica, é aproximadamente:

- a) 1:1:1
- b) 1:1:2
- c) 1:2:1
- d) 1:2:2
- e) 1:2:3

Considere os seguintes pares de moléculas:

I. LiCl e KCl

II. AlCl_3 e PCl_3

III. NCl_3 e AsCl_3

Assinale a opção com as três moléculas que, cada uma no seu respectivo par, apresentam ligações com o maior caráter covalente.

- a) LiCl , AlCl_3 e NCl_3
- b) LiCl , PCl_3 e NCl_3
- c) KCl , AlCl_3 e AsCl_3
- d) KCl , PCl_3 e NCl_3
- e) KCl , AlCl_3 e NCl_3

Sobre a diferença entre sólido amorfo e sólido cristalino, pode-se afirmar o seguinte:

- a) Os sólidos amorfos não têm uma entalpia de fusão definida, enquanto os sólidos cristalinos têm.
- b) Sólido amorfo é aquele que pode sofrer sublimação, enquanto sólido cristalino não.
- c) Embora ambos possuam estrutura microscópica ordenada, os sólidos amorfos não possuem forma macroscópica definida.



d) Os sólidos cristalinos têm como unidade formadora átomos, enquanto para os amorfos, a unidade formadora são moléculas.

e) Os sólidos cristalinos são sempre puros, enquanto que os são sempre impuros.

Barreiras térmicas de base cerâmica são empregadas em projetos aeroespaciais. Considere os materiais a seguir:

I. BN

II. Fe_2O_3

III. NaN_3

IV. Na_2SiO_3

V. SiC

Assinale a opção que apresenta o(s) material(is) geralmente empregado(s) como componente(s) principal(is) de barreiras térmicas em projetos aeroespaciais.

a) Apenas I e V.

b) Apenas II.

c) Apenas III.

d) Apenas III e IV.

e) Apenas V.

Assinale a opção que apresenta o sal solúvel em água a 25 °C.

a) CaSO_4

b) PbCl_2

c) Ag_2CO_3

d) Hg_2Br_2

e) FeBr_3

Em cristais de cloreto de sódio, cada íon de sódio tem como vizinhos mais próximos quantos íons cloreto?

a) 1



- b) 2
- c) 4
- d) 6
- e) 8

Qual das opções abaixo apresenta a **COMPARAÇÃO CORRETA** para a porcentagem do caráter iônico das ligações nas substâncias, todas no estado gasoso?

- a) $\text{NaCl} > \text{FeCl}_3 > \text{PCl}_3$
- b) $\text{HCl} > \text{Cl}_2 > \text{ClBr}$
- c) $\text{HCl} > \text{NaCl} > \text{ClBr}$
- d) $\text{SiCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{MgCl}_2$
- e) $\text{Na}_2\text{S} > \text{NaCl} > \text{PCl}_3$

Considere os seguintes materiais:

- I. Cal viva; V. Hematita;
- II. Cobalto; VI. Liga de ouro e cobre;
- III. Diamante; VII. Naftaleno;
- IV. Gelo seco; VIII. Quartzo.

Considere também os seguintes tipos de agregação no estado sólido:

- a. Covalente c. Metálico
- b. Iônico d. Molecular

Assinale a opção que contém correlação **CORRETA** entre materiais e tipos de agregação no estado sólido citados acima.

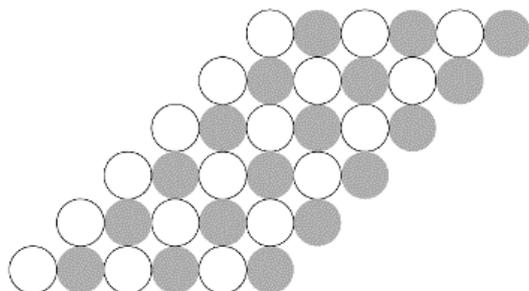
- a) VIIIa ; Vb ; IIc ; IVd
- b) Ia ; VIIIb ; Vc ; IIId
- c) IVa ; Ib ; IIId ; VIId



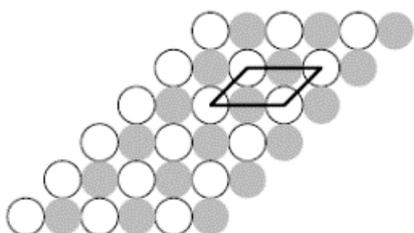
d) IIIa ; IVb ; VIc ; VIIId

e) VIIa ; IIb ; IIIc ; Vd

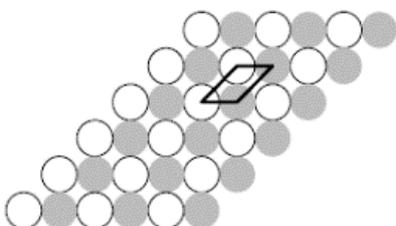
Na figura abaixo é apresentada uma disposição bidimensional de bolinhas brancas e cinzas formando um “cristal”. Assinale a opção que apresenta a reprodução CORRETA para a célula unitária (caixa em destaque) do “cristal” em questão.



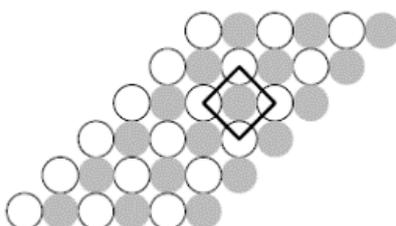
a)



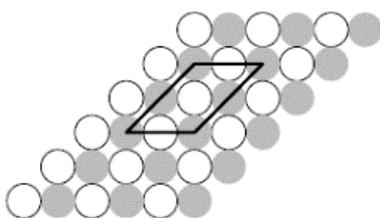
b)



c)

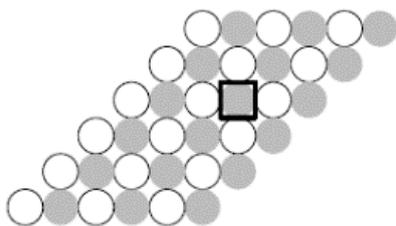


d)





e)



No esboço da Tabela Periódica abaixo estão discriminados os números de nêutrons dos isótopos mais estáveis de alguns elementos.

1																		18	
0	2											13	14	15	16	17	He		
4	5											6	6	7	8	10	Ne		
12	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	14	16	16	18	Ar		
20	20	24	26	28	28	30	30	32	30	34	34	38	42	42	46	44	Kr		
48	50	50	50	52	56	55	58	58	60	60	66	66	70	70	78	74	Xe		
																	Rd		

Considere agora um composto iônico binário, em que:

(i) o cátion, de carga +2, possui 12 prótons;

(ii) o ânion, de carga -3, possui 10 elétrons.

A massa de 1 mol deste composto é aproximadamente igual a:

- a) 38 g
- b) 100 g
- c) 122 g
- d) 90 g
- e) 50 g

Dados os elementos abaixo,



marque a alternativa correta, considerando-se as condições de 1 atm e 25°C.

- a) Φ é encontrado livre na natureza na forma de gás monoatômico.

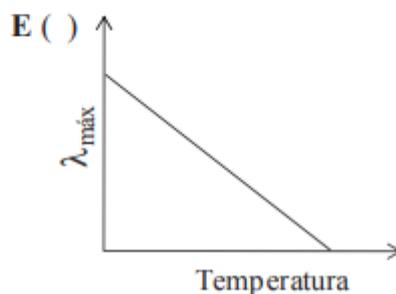
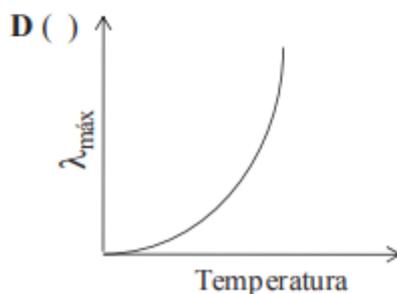
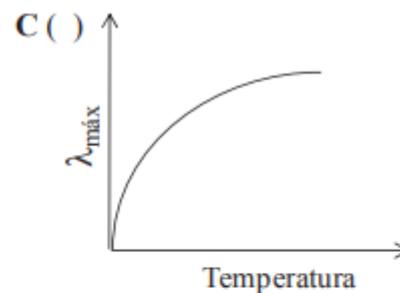
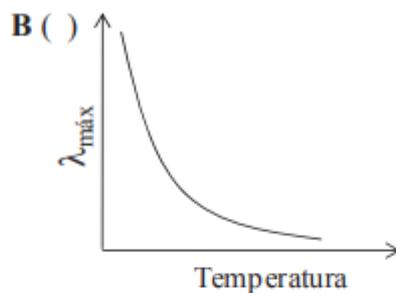
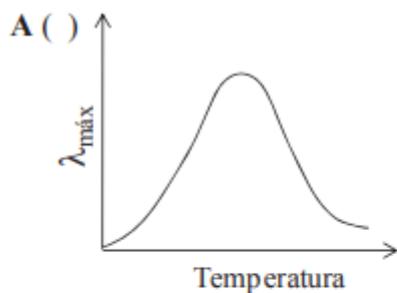


- b) Φ combina-se com ψ formando um composto solúvel em água.
- c) Φ combina-se com Ω formando um composto solúvel em água.
- d) ψ combina-se com Ω formando um composto gasoso.
- e) Ω é um mau condutor de eletricidade.

Cinco amostras idênticas de um mesmo metal são aquecidas a diferentes temperaturas até à incandescência. Assinale a opção que apresenta a cor da amostra submetida a uma maior temperatura.

- a) Vermelho
- b) Laranja
- c) Amarelo
- d) Verde
- e) Branco

Um dado material sólido em equilíbrio térmico emite radiação semelhante a de um corpo negro. Assinale a opção que apresenta a curva que expressa a relação experimental correta entre o comprimento de onda do máximo de emissão ($\lambda_{\text{máx}}$) e a temperatura desse material.



As variáveis de um experimento de difração de raios X obedecem à seguinte lei:

$$2d \sin\theta = \lambda$$



onde λ é o comprimento de onda do feixe monocromático de radiação X incidente sobre a amostra, θ é o ângulo no qual se observa interferência de onda construtiva e d é o espaçamento entre as camadas de átomos na amostra.

Ao se incidir raios X de comprimento de onda de 154 pm sobre uma amostra de um metalóide, cuja cela unitária segue a representação da figura abaixo, observa-se interferência construtiva em $13,3^\circ$.

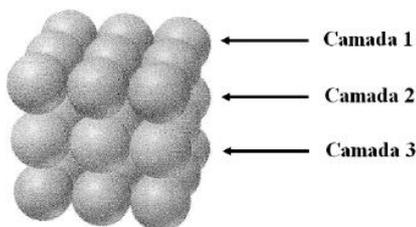


Tabela 1		Tabela 2	
θ	$\text{sen } \theta$	Metalóide	Raio Atômico (pm)
$7,23^\circ$	0,1259	Si	117
$11,2^\circ$	0,1942	Ge	123
$13,3^\circ$	0,2300	As	125
$15,0^\circ$	0,2588	Te	143
$30,0^\circ$	0,5000	Po	167

De acordo com as tabelas 1 e 2, pode-se afirmar que o metalóide analisado é:

- a) Si
- b) Ge
- c) As
- d) Te
- e) Po

Que par de elementos tem a eletronegatividade mais parecida?

- a) B e C
- b) B e Al
- c) B e Si
- d) Al e C

Considere os seguintes sais:



I. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

II. NaCl

III. ZnCl_2

IV. CaCl_2

Assinale a opção que apresenta o(s) sal(is) que causa(m) a desestabilização de uma suspensão coloidal estável de sulfeto de arsênio (As_2S_3) em água.

a) Nenhum dos sais relacionados.

b) Apenas o sal I.

c) Apenas os sais I e II.

d) Apenas os sais II, III e IV.

e) Todos os sais.

Que conjunto de características descreve um metal?

a) Ponto de fusão: 180°C , macio, condutor elétrico quando sólido.

b) Ponto de fusão: 388°C , solúvel em CCl_4 .

c) Ponto de fusão: 801°C , dissolve em água para formar uma solução eletricamente condutora.

d) Ponto de fusão: 1400°C , insolúvel em água, tem condutividade elétrica baixa à temperatura ambiente, mas aumenta drasticamente à medida que a temperatura aumenta.

Uma lâmpada incandescente comum consiste em um bulbo de vidro preenchido com um gás e de um filamento metálico que se aquece e emite luz quando percorrido por corrente elétrica. Assinale a opção com a afirmação ERRADA a respeito de características que o filamento metálico deve apresentar para o funcionamento adequado da lâmpada.

a) O filamento deve ser feito com um metal de elevado ponto de fusão.

b) O filamento deve ser feito com um metal de elevada pressão de vapor.

c) O filamento deve apresentar resistência à passagem de corrente elétrica.

d) O filamento deve ser feito com um metal que não reaja com o gás contido no bulbo.

e) O filamento deve ser feito com um metal dúctil para permitir a produção de fios finos.



Abaixo são apresentadas as descrições de três tipos de lâmpadas disponíveis no mercado, em que os elementos são representados por números romanos.

1. As lâmpadas de vapor de I emitem uma luz amarelada e são muito utilizadas em iluminação pública.
2. As lâmpadas fluorescentes são carregadas internamente com gases inertes à baixa pressão como o II. Nesse caso, o tubo de vidro é coberto internamente com um material à base de III que, quando excitado com a radiação gerada pela ionização dos gases, produz luz visível.

Os elementos I, II e III podem ser, respectivamente,

- a) sódio – argônio – mercúrio
- b) sódio – argônio – flúor
- c) potássio – nitrogênio – flúor
- d) sódio – nitrogênio – flúor
- e) potássio – criptônio – mercúrio

Um metal com uma rede cúbica de face centrada (CFC) tem uma célula unitária cuja aresta tem comprimento $a = 380,3 \text{ pm}$ e cuja densidade é igual a $12,45 \text{ g cm}^{-3}$. Que metal é esse?

- a) K ($Z = 19$)
- b) V ($Z = 23$)
- c) Rh ($Z = 45$)
- d) Pb ($Z = 82$)

Dados os seguintes condutores:

- I – Cloreto de Sódio
- II – Ouro metálico
- III – Ácido Clorídrico

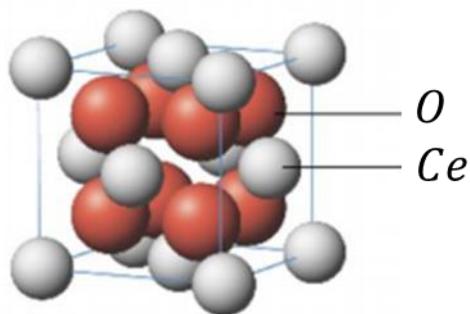
Assinale a alternativa que apresenta corretamente situações em que as substâncias acima relacionadas se comportam como condutores:

- a) I – estado sólido; II – estado líquido; III – solução aquosa.
- b) I – estado líquido; II – estado líquido; III – solução aquosa.



- c) I – solução aquosa; II – estado sólido; III – estado líquido.
- d) I – solução aquosa; II – estado gasoso; III – solução aquosa.
- e) I – estado líquido. II – estado sólido. III – estado líquido.

Qual é a fórmula do óxido, cuja célula unitária é mostrada a seguir?

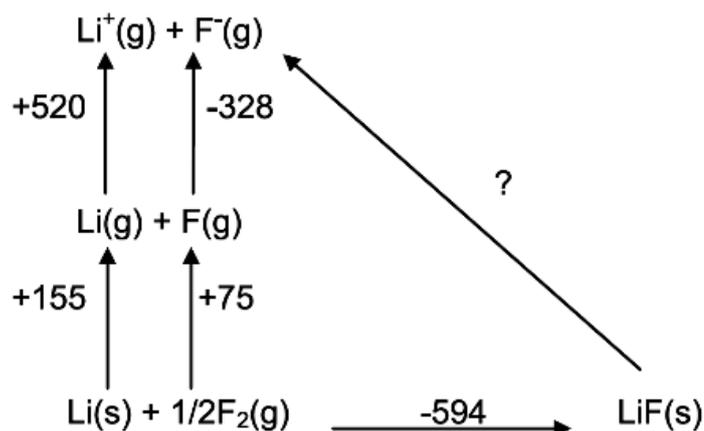


- a) Ce_7O_4
- b) CeO
- c) Ce_2O_3
- d) CeO_2

Um sólido tem um ponto de fusão de $1710^\circ C$, é solúvel em água e não conduz eletricidade no estado sólido. Qual é a natureza mais provável da ligação neste sólido?

- a) Molecular
- b) Covalente
- c) Iônico
- d) Metálico

Considere o ciclo de Born-Haber para a formação do fluoreto de lítio (LiF).



O valor encontrado para a energia de rede do fluoreto de lítio é:

- a) 192.
- b) 786.
- c) 1016.
- d) 1672.

O rádio e o urânio são dois elementos radioativos muito conhecidos. A respeito deles, pode-se afirmar que:

- a) A fórmula química do composto formado entre o urânio e o rádio é RaU.
- b) As hipóteses do Modelo Atômico de Bohr se aplicam para o urânio e o rádio.
- c) A fórmula química do composto formado pelo halogênio mais eletronegativo e o metal alcalino terroso citado no enunciado é RaF₂.
- d) O elemento químico urânio é um metal de transição interna, da série dos lantanídeos.

Os metais são bons condutores de calor, porque os seus elétrons:

- a) se deslocam rapidamente, através do metal, permitindo um fluxo de calor aos átomos localizados em regiões de menor temperatura.
- b) podem atingir um estado excitado, com mudança de subnível de energia, facilitando a formação de estruturas cristalinas mais complexas.
- c) podem atingir subníveis mais internos, em especial, os tipos "d" e "f".
- d) ficam impossibilitados de se movimentarem, diminuindo a eletropositividade dos átomos.
- e) são ejetados da peça metálica com altíssimas velocidades, aumentando a eletronegatividade dos átomos periféricos.



Na tabela abaixo são mostrados os valores de temperatura de fusão de algumas substâncias. Em termos dos tipos de interação presentes em cada substância, justifique a ordem crescente de temperatura de fusão das substâncias listadas.

Substância	Temperatura de Fusão (°C)
Bromo	-7
Água	0
Sódio	98
Brometo de Sódio	747
Silício	1414

Explique por que o cálcio e o flúor formam somente o fluoreto de cálcio (CaF_2), mas não formam o fluoreto de cálcio (I) (CaF). Considere os seguintes valores (sem sinal) para subsidiar sua resposta:

Grandeza Química	Valor (kJ/mol)
1ª Potencial Ionização (Ca)	589,8
2ª Potencial Ionização (Ca)	1145,3
Afinidade Eletrônica (F)	328,0
Sublimação (Ca)	200,8
Dissociação (F_2)	139,0
Energia Reticular (CaF_2)	2617,3
Energia Reticular (CaF)	779,1

Como os íons sódio e cloreto são atraídos eletrostaticamente, o que impede que os dois íons desapareçam formando um átomo simples, maior?

Ordene os seguintes compostos pela temperatura de fusão: LiCl , NaCl e KCl .

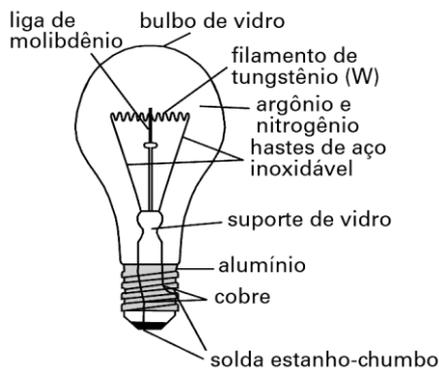
A respeito dos compostos do alumínio.

a) Explique por que o tricloreto de alumínio (AlCl_3) é molecular, enquanto o fluoreto de alumínio (AlF_3) é iônico.



b) Explique por que o monocloreto de alumínio ($AlCl$) é iônico, enquanto o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) é molecular.

A ilustração a seguir mostra alguns componentes de uma lâmpada comum incandescente:

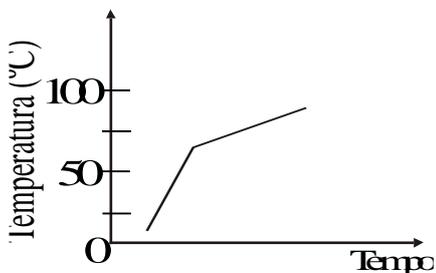


a) Descreva os processos de obtenção do alumínio, do vidro, do argônio e do nitrogênio.

b) Seria possível trocar a atmosfera do interior do bulbo da lâmpada por oxigênio?

Nas condições ambientes, qual dos cloretos é mais solúvel em etanol puro: cloreto de sódio ou cloreto de lítio? Justifique.

Uma porção de certo líquido, contido numa garrafa térmica sem tampa, é aquecido por uma resistência elétrica submersa no líquido e ligada à uma fonte de potência constante. O que se nota é mostrado gráfico no abaixo. Considerando o local onde a experiência é realizada, este líquido poderia ser:



a) Água pura e a experiência realizada acima do nível do mar.

b) Uma solução aquosa de um sal e a experiência realizada ao nível do mar.

c) Uma solução de água e acetona e a experiência realizada ao nível do mar.

d) Acetona pura e a experiência realizada ao nível do mar.

e) Água pura e a experiência realizada ao nível do mar.

Considere as seguintes afirmações:

I. Um coloide é formado por uma fase dispersa e outra dispersante, ambas no estado gasoso.



II. As ligações químicas em cerâmicas podem ser do tipo covalente ou iônica.

III. Cristal líquido apresenta uma ou mais fases organizadas acima do ponto de fusão do sólido correspondente.

Então, das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

Qual das opções apresenta o elemento químico que é utilizado como dopante para a confecção do semicondutor tipo-p?

- a) Boro
- b) Fósforo
- c) Enxofre
- d) Arsênio
- e) Nitrogênio

Explique por que o nitrogênio não é utilizado como dopante para a confecção de semicondutor tipo-n.



7. Gabarito

1. C
2. $\text{KBr} < \text{NaBr} < \text{MgO} < \text{CaO}$
3. CaO
4. D
5. B
6. A
7. E
8. discursiva
9. C
10. B
11. A
12. A
13. E
14. D
15. A
16. A
17. C
18. B
19. B
20. E
21. B
22. E
23. C
24. E
25. A
26. B
27. A
28. C
29. B
30. D
31. C
32. C
33. C
34. A
35. discursiva
36. discursiva
37. discursiva
38. $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$
39. discursiva
40. discursiva
41. LiCl
42. C
43. D
44. A
45. discursiva



8. Lista de Questões Comentadas

10. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

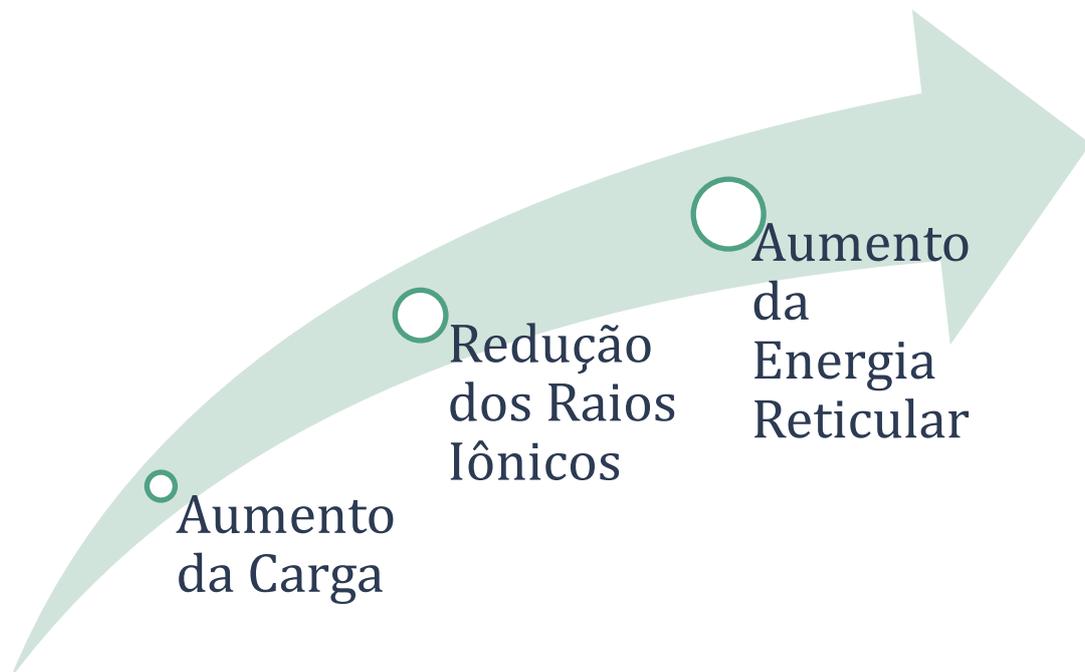
Líquidos iônicos, ou sais que fundem à temperatura ambiente, são compostos iônicos que apresentam temperatura de fusão abaixo de 100 °C e que consistem de íons e pares iônicos não dissociados. Com base nessa definição, assinale a opção CORRETA sobre líquidos iônicos.

- A () NaCl fundido pode ser definido como um líquido iônico.
- B () CH₃COOH anidro pode ser definido como um líquido iônico.
- C () A condutividade específica de líquidos iônicos é equivalente à da água.
- D () A pressão de vapor de líquidos iônicos é equivalente à de solventes orgânicos voláteis.
- E () Sais que apresentam cátions ou ânions relativamente grandes devem se comportar como líquidos

Comentários:

Vamos analisar as afirmações propostas pelo enunciado.

- a) Pela definição do enunciado, o cloreto de sódio não pode ser considerado um líquido iônico, porque ele se funde a uma temperatura bem superior a 100 °C. No caso, a temperatura de fusão é igual a 801 °C. Afirmação errada.
- b) O ácido acético (CH₃COOH) não pode ser considerado um líquido iônico, porque não é um composto iônico. Afirmação errada.
- c) Os compostos iônicos são bons condutores de corrente elétrica. Portanto, sua condutividade é muito superior à da água. Afirmação errada.
- d) Os líquidos iônicos apresentam forças intermoleculares muito superiores, portanto, não são voláteis. Logo, sua pressão de vapor deve ser muito inferior à de solventes orgânicos voláteis. Afirmação errada.
- e) Quanto maiores os raios iônicos, menor será a energia reticular do sal. Isso acontece, porque a energia de atração entre cargas elétricas é inversamente proporcional à distância entre elas. Afirmação correta.



Gabarito: E

11. (ITA – 2019 – 2ª fase)

Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

Processo	$\Delta H \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
Ionização do Na^0	495,8
Energia de Ligação Cl-Cl	242,6
Entalpia de Vaporização do Na^0	97,4
Afinidade Eletrônica do Cl	-349
Entalpia de rede do NaCl	-787

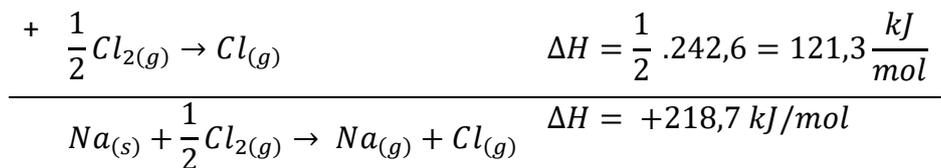
a) Esboce o diagrama de Born-Haber para a formação do $NaCl(s)$ a partir do $Na^0(s)$ e do $Cl_2(g)$ e calcule a variação de entalpia de formação do $NaCl(s)$.

b) Sabe-se que o valor absoluto (em módulo) da entalpia de rede do $CaO(s)$ é maior do que a do $NaCl(s)$. Explique por quê.

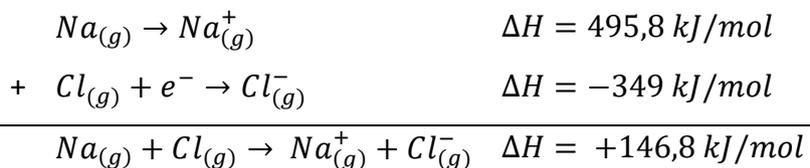
Comentários

a) Para esboçar o Ciclo de Born-Haber referente a esse processo, convém dividi-lo em etapas. Na primeira etapa, consideraremos a vaporização do sódio metálico e a quebra da ligação do cloro.

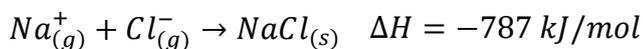




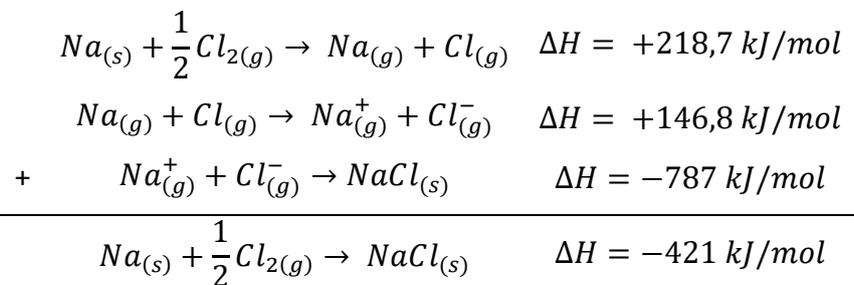
Na segunda etapa, consideraremos a energia de ionização do sódio e a afinidade eletrônica do cloro.



Por fim, na terceira etapa, consideraremos a formação da entalpia de rede do cristal.



A variação total de energia do processo é a soma das três etapas.



Agora, vamos esboçar o Ciclo de Born-Haber associado ao processo.

- b)** A energia envolvida na atração de duas partículas carregadas depende de suas cargas e da distância entre elas. Como o cristal de CaO é formado por cargas +2 e -2, que são maiores que as cargas do cristal de NaCl, é esperado que a sua energia de rede seja realmente superior à do cloreto de sódio.

Gabarito: discursiva



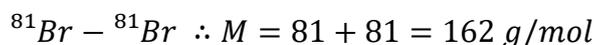
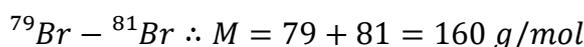
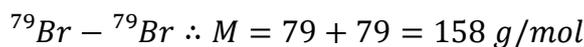
12. (ITA – 2019 – 1ª fase)

A espectroscopia de massa é um dos métodos instrumentais utilizados para determinar a fórmula molecular de um composto. Essa mesma técnica é utilizada para determinar as massas dos isótopos e suas abundâncias percentuais. Sabe-se que o átomo de bromo tem dois isótopos estáveis com massas atômicas iguais a 79 e 81 u.m.a., e abundâncias iguais a 50,7 e 49,3%, respectivamente. O espectro de massas (abundância em função da relação carga/massa) do Br₂ tem seus três picos mais intensos atribuídos aos diferentes arranjos isotópicos do Br₂. Baseado nessas informações, a razão entre as intensidades relativas dos picos dos isótopos do Br₂, em ordem crescente de massa atômica, é aproximadamente:

- a) 1:1:1
- b) 1:1:2
- c) 1:2:1
- d) 1:2:2
- e) 1:2:3

Comentários

Existem três possíveis moléculas de Br₂ com massas moleculares diferentes.



Os picos no espectrômetro são proporcionais à probabilidade de se encontrar essas três diferentes moléculas numa amostra de bromo. Essas probabilidades podem ser calculadas por técnicas conhecidas da Análise Combinatória.

$$\text{Massa: } \frac{0,507}{79} \cdot \frac{0,507}{79} \quad p \approx 0,25$$

158 g/mol

$$\text{Massa: } \frac{0,507}{79} \cdot \frac{0,493}{81} \quad p \approx 0,25$$

160 g/mol

ou

$$\frac{0,493}{81} \cdot \frac{0,507}{79} \quad p \approx 0,25$$

$$\text{Massa: } \frac{0,493}{81} \cdot \frac{0,493}{81} \quad p \approx 0,25$$

162 g/mol

Tomamos a aproximação bem grossa para 25% porque, ao observar as alternativas, encontramos somente números inteiros. Portanto, o examinador não está interessado em contas detalhadas, apenas em aproximações.



Sendo assim, temos as massas moleculares e suas respectivas probabilidades de encontrar numa amostra de bromo.

Massa	Probabilidade
158	25%
160	50%
162	25%

Para encontrar uma razão de proporcionalidade entre as porcentagens encontradas, basta dividir todas elas pela menor encontrada, que é de 25%

Massa	Probabilidade	Probabilidade dividida por 25%
158	25%	1
160	50%	2
162	25%	1

Sendo assim, as probabilidades encontradas são proporcionais a 1:2:1. Os picos encontrados no espectômetro também devem seguir essa proporção, que está prevista na letra "c".

Gabarito: C

13. (ITA – 2012)

Considere os seguintes pares de moléculas:

I. LiCl e KCl

II. AlCl₃ e PCl₃

III. NCl₃ e AsCl₃

Assinale a opção com as três moléculas que, cada uma no seu respectivo par, apresentam ligações com o maior caráter covalente.

a) LiCl, AlCl₃ e NCl₃

b) LiCl, PCl₃ e NCl₃

c) KCl, AlCl₃ e AsCl₃

d) KCl, PCl₃ e NCl₃

e) KCl, AlCl₃ e NCl₃

Comentários

O caráter covalente em um composto qualquer é dado pela diferença de eletronegativa entre os elementos que o formam. Para isso, devemos nos lembrar que a eletronegatividade cresce para cima e para a direita.



Para posicionar adequadamente os elementos envolvidos na Tabela Periódica, podemos recorrer às frases.

IA – Hoje **Li Na** Karas que **Roberto Carlos** está na **França**.

IIIA – Boa **Alimentação** **Garante** **Inteligência Total**

VA – Na **Padaria** **Assei** **Saborosos** **Biscoitos**

VIIA – Ficou **Claro** que a **Brahma** **Imitou** a **Antártica**

Li			N			
		Al	P		Cl	
K			As			

I – Como o lítio possui maior eletronegatividade que o potássio, a diferença de eletronegatividade no LiCl é menor que no KCl. Portanto, o cloreto de lítio tem o maior caráter covalente.

II – Como o fósforo está mais à direita na Tabela Periódica, ele possui maior eletronegatividade. Sendo assim, a diferença de eletronegatividade no PCl₃ será maior que a diferença de eletronegatividade no AlCl₃. Logo, o PCl₃ apresenta o maior caráter covalente.

III – O nitrogênio possui eletronegatividade até maior que a do cloro, porém, de qualquer maneira muito próxima. Portanto, o composto NCl₃ apresenta um caráter covalente bastante acentuado. O mesmo não acontece em AsCl₃, porque as diferenças de eletronegatividade entre As e Cl são bem mais significativas.

Portanto, os compostos dos pares com maior caráter covalente são, respectivamente, LiCl, PCl₃ e NCl₃.

Gabarito: B

**14. (IME – 2012)**

Sobre a diferença entre sólido amorfo e sólido cristalino, pode-se afirmar o seguinte:

- a) Os sólidos amorfos não têm uma entalpia de fusão definida, enquanto os sólidos cristalinos têm.
- b) Sólido amorfo é aquele que pode sofrer sublimação, enquanto sólido cristalino não.
- c) Embora ambos possuam estrutura microscópica ordenada, os sólidos amorfos não possuem forma macroscópica definida.
- d) Os sólidos cristalinos têm como unidade formadora átomos, enquanto para os amorfos, a unidade formadora são moléculas.
- e) Os sólidos cristalinos são sempre puros, enquanto que os são sempre impuros.

Comentários

Questão bastante profunda. Os sólidos amorfos, embora possuam forma e volumes definidos, não apresentam regularidade na sua estrutura, que é característica de um sólido cristalino ou sólido verdadeiro.

Devido à ausência de regularidade, eles não apresentam uma entalpia de fusão definida.

Gabarito: A

15. (ITA – 2017)

Barreiras térmicas de base cerâmica são empregadas em projetos aeroespaciais. Considere os materiais a seguir:

I. BN

II. Fe_2O_3

III. NaN_3

IV. Na_2SiO_3

V. SiC

Assinale a opção que apresenta o(s) material(is) geralmente empregado(s) como componente(s) principal(is) de barreiras térmicas em projetos aeroespaciais.

- a) Apenas I e V.
- b) Apenas II.
- c) Apenas III.
- d) Apenas III e IV.
- e) Apenas V.

Comentários

Essa é uma questão muito interessante. Quando o aluno se depara com ela, ele já fica com raiva, dizendo que o ITA quer que ele entenda de foguetes. Porém, os projetos aeroespaciais nessa questão só



serviram como ilustração. Na verdade, a questão cobrou a diferença de propriedades entre os sólidos covalentes e os compostos iônicos.

No enunciado, foram propostos dois sólidos covalentes (BN e SiC) e três compostos iônicos (Fe_2O_3 , NaN_3 e Na_2SiO_3).

Os sólidos covalentes apresentam altíssimos pontos de fusão e são isolantes térmicos. Portanto, são muito interessantes para a construção das barreiras térmicas.

Já os compostos iônicos apresentam menores pontos de fusão. E, quando fundidos, eles passam a conduzir o calor. Logo, não devem ser utilizados para a finalidade de barreiras térmicas em foguetes.

Portanto, mesmo nas questões que parecerem esquisitas, é possível sim encontrar alguma lógica. E esse é o papel do aluno do ITA.

Gabarito: A

16. (ITA – 2016)

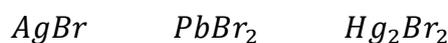
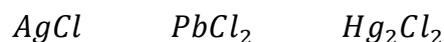
Assinale a opção que apresenta o sal solúvel em água a 25 °C.

- a) CaSO_4
- b) PbCl_2
- c) Ag_2CO_3
- d) Hg_2Br_2
- e) FeBr_3

Comentários

Vamos fazer uma pequena revisão das principais regras de solubilidade.

- Todos os nitratos são solúveis;
- Todos os sais de metais alcalinos são solúveis;
- Todos os sais de halogênios são solúveis, exceto os seguintes:



Portanto, o PbCl_2 e o Hg_2Br_2 são insolúveis, mas o FeBr_3 é solúvel, já que este não se encontra nas exceções.

- Todos os sulfatos são insolúveis, exceto os de alcalinos-terrosos. Portanto, o sulfato de cálcio (CaSO_4) é insolúvel.
- Os sais dos demais ânions são insolúveis, exceto se forem de metais alcalinos ou de amônio. Portanto, o carbonato de prata (AgCO_3) é insolúvel.

Gabarito: E



17. (ITA – 1994)

Em cristais de cloreto de sódio, cada íon de sódio tem como vizinhos mais próximos quantos íons cloreto?

- a) 1
- b) 2
- c) 4
- d) 6
- e) 8

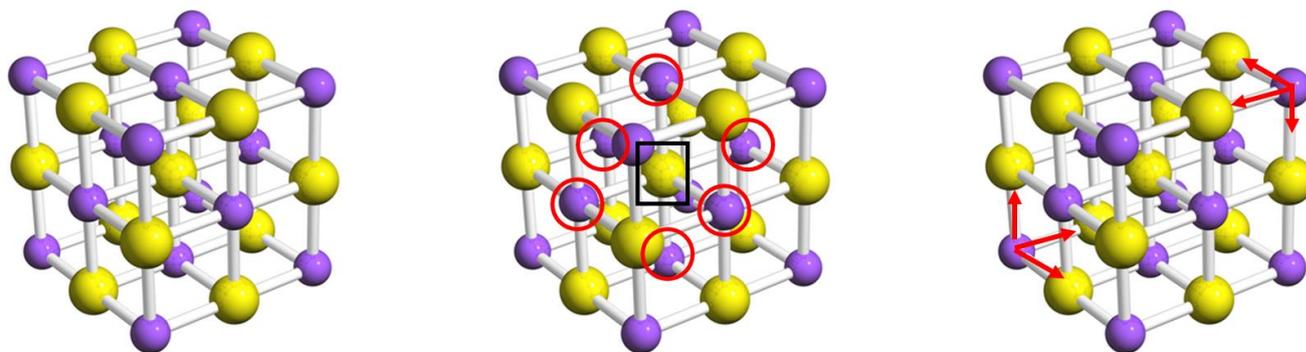
Comentários

Essa é daquelas questões que desvalorizam o trabalho do aluno de se preparar. Decoreba puro. Ou você sabe ou você não sabe.

De qualquer maneira, o cloreto de sódio é o composto mais falado, se não for o único, a respeito de quantidade de vizinhos.

Nesse cristal, cada íon de sódio está cercado por seis íons cloreto: um acima, um abaixo, um lado do esquerdo, outro do lado direito, um na frente e um atrás. O mesmo acontece com cada íon cloreto, que é cercado por seis átomos de sódio.

Para facilitar a sua visualização, vamos apresentar novamente o cristal de cloreto de sódio. Na figura do meio, destacamos um íon cloreto no centro do cristal e os seis íons de sódio em volta dele.



Na figura à direita, pegamos dois íons de sódio nas extremidades e apontamos três íons cloreto vizinhos. Vale lembrar que, como o cristal cresce, esses dois átomos de sódio destacados terão também os outros três vizinhos que não estão representados na figura.

Gabarito: D



18. (ITA – 1994)

Qual das opções abaixo apresenta a **COMPARAÇÃO CORRETA** para a porcentagem do caráter iônico das ligações nas substâncias, todas no estado gasoso?

- a) $\text{NaCl} > \text{FeCl}_3 > \text{PCl}_3$
- b) $\text{HCl} > \text{Cl}_2 > \text{ClBr}$
- c) $\text{HCl} > \text{NaCl} > \text{ClBr}$
- d) $\text{SiCl}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{MgCl}_2$
- e) $\text{Na}_2\text{S} > \text{NaCl} > \text{PCl}_3$

Comentários

O caráter iônico de uma substância depende da diferença de eletronegatividade entre os elementos nela envolvidos. Para ajudar a prever essa propriedade, vamos nos lembrar que ela cresce para cima e para a direita na Tabela Periódica. A seguir, vamos posicionar os elementos citados na questão.

→												
↑	H											
	Na	Mg	Fe		Si	P					Cl	
											Br	

Vale lembrar também da fila de eletronegatividade que nos mostra que o cloro é um dos elementos mais eletronegativos da Tabela Periódica.



Vamos analisar letra por letra.

- a) O fósforo (P) é mais eletronegativo que o ferro (Fe) que é mais eletronegativo que o sódio (Na). Portanto, as diferenças de eletronegatividade do cloro para o sódio são as maiores, seguida pelas diferenças entre ferro e cloro e a menor é diferença entre o fósforo e o cloro. Comparação correta.
- b) O bromo é mais eletronegativo que o hidrogênio, porém, menos que o cloro. Dessa maneira, a ligação HCl terá maior caráter iônico que a ligação ClBr. O único erro do item é que a molécula



- Cl_2 deve apresentar o maior caráter covalente ou o menor caráter iônico, tendo em vista que é formada por dois átomos iguais. Comparação errada. A ordem correta seria $\text{HCl} > \text{ClBr} > \text{Cl}_2$.
- c) Como o sódio é bem menos eletronegativo que o hidrogênio, o caráter iônico da ligação NaCl é maior que o da ligação HCl . Comparação errada. A ordem correta seria $\text{NaCl} > \text{HCl} > \text{ClBr}$.
- d) Note que a ordem de eletronegatividade é $\text{Si} > \text{Fe} > \text{Mg}$. Sendo assim, o composto MgCl_2 deve apresentar maior caráter iônico e o composto SiCl_4 o maior caráter covalente. Sendo assim, a comparação está errada, pois a ordem correta seria $\text{SiCl}_4 < \text{FeCl}_3 < \text{MgCl}_2$.
- e) Como o cloro é mais eletronegativo que o enxofre, o caráter iônico do NaCl é maior que o do Na_2S . Além disso, é verdade que o caráter iônico do NaCl é maior que o do PCl_3 , porque o fósforo é mais eletronegativo que o sódio.

Gabarito: A

19. (ITA – 1993)

Considere os seguintes materiais:

- | | |
|----------------|---------------------------|
| I. Cal viva; | V. Hematita; |
| II. Cobalto; | VI. Liga de ouro e cobre; |
| III. Diamante; | VII. Naftaleno; |
| IV. Gelo seco; | VIII. Quartzo. |

Considere também os seguintes tipos de agregação no estado sólido:

- | | |
|--------------|--------------|
| a. Covalente | c. Metálico |
| b. Iônico | d. Molecular |

Assinale a opção que contém correlação CORRETA entre materiais e tipos de agregação no estado sólido citados acima.

- a) VIIIa ; Vb ; IIc ; IVd
b) Ia ; VIIIb ; Vc ; IIId
c) IVa ; Ib ; IIIc ; VIId
d) IIIa ; IVb ; VIc ; VIId
e) VIIa ; IIb ; IIIc ; Vd

Comentários

Questão bastante interessante, pois requer que o aluno conheça diversas substâncias pelos seus nomes comerciais.

I – A cal viva é o hidróxido de cálcio – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ –, portanto, é um composto iônico. Ib. Portanto, as letra B e C estão erradas.

II – O cobalto (Co) é um metal. IIc. Portanto, a letra E está errada.

III – O diamante (C) é um sólido covalente. IIIa.

IV – O gelo seco (CO_2) é uma substância molecular. IVd. Portanto, a letra D está errada.



V – A hematita (Fe_2O_3) é óxido de ferro que é um composto iônico. Vb.

VI – A liga de ouro e cobre é uma liga metálica. VIc.

VII – O naftaleno (C_{10}H_8) é um composto orgânico, portanto, é molecular. Item VIId.

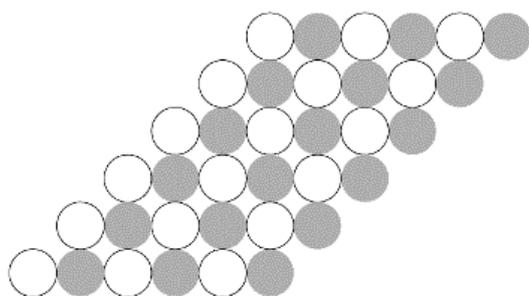
VIII – O quartzo é uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2), portanto, é um sólido covalente. Item VIIIa.

Logo, a letra A é a única que traz informações corretas.

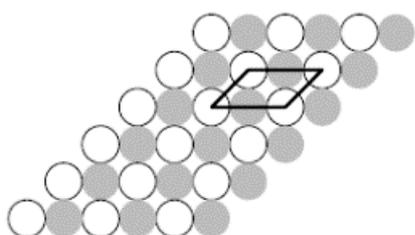
Gabarito: A

20. (ITA – 1993)

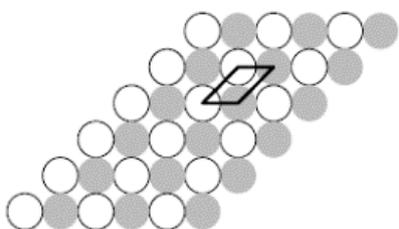
Na figura abaixo é apresentada uma disposição bidimensional de bolinhas brancas e cinzas formando um “cristal”. Assinale a opção que apresenta a reprodução CORRETA para a célula unitária (caixa em destaque) do “cristal” em questão.



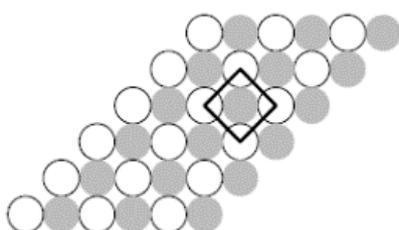
a)

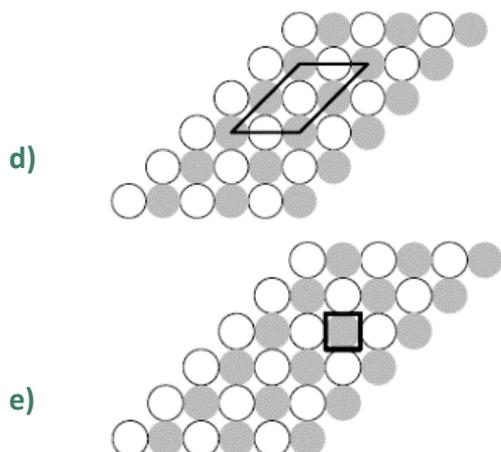


b)



c)



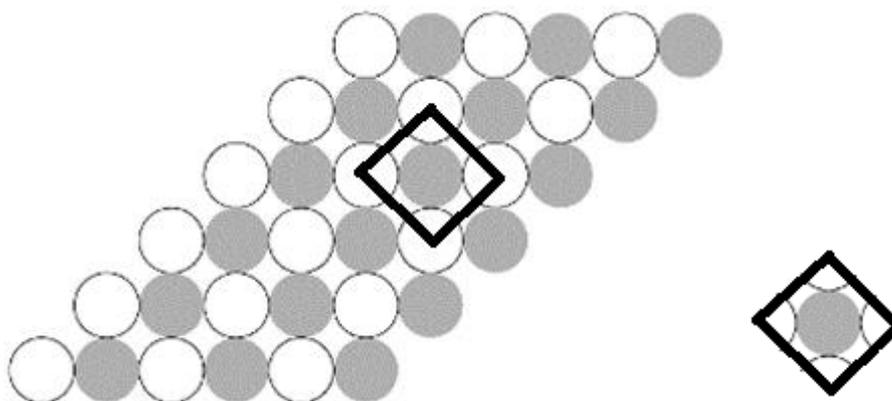


Comentários

Podemos ver que, no referido cristal, a proporção entre átomos cinza e branco é 1:1. Além disso, cada átomo cinza está rodeado por quatro átomos brancos, e vice-versa. É o chamado número de coordenação igual a 4.

A célula unitária do cristal deve estar situado exatamente um átomo de cada cor e deve mostrar também o número de coordenação do cristal.

Sendo assim, uma ideia para representar a célula unitária do cristal é a seguinte, que está representada na letra C.



Nessa célula unitária, podemos ver que cada átomo cinza está rodeado por quatro átomos brancos.

Sendo assim, a letra A) não é uma célula unitária, pois, apesar de conter duas metades de átomo cinza (totalizando um átomo) e quatro quadrantes de átomo branco (totalizando um átomo), ele não mostra o número de coordenação. Não está claro que cada átomo cinza está rodeado por quatro átomos brancos. Na letra A, só se vê dois átomos brancos em volta dos átomos cinza.

A letra B traz apenas dois quadrantes de átomo cinza e dois quadrantes de átomo branco, totalizando apenas meio átomo de cada cor. Portanto, não pode ser uma célula unitária.

A letra D traz um átomo branco inteiro e duas metades (totalizando 1,5 átomo) além de duas metades e quatro quadrantes de átomo cinza (totalizando 1,5 átomo). Logo, não pode ser uma célula unitária do cristal.

A letra E não traz átomos brancos, portanto, também não pode ser célula unitária.

Gabarito: C



21. (IME – 2017)

No esboço da Tabela Periódica abaixo estão discriminados os números de nêutrons dos isótopos mais estáveis de alguns elementos.

1																	18
0	2											13	14	15	16	17	He
4	5											6	6	7	8	10	Ne
12	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	14	16	16	18	Ar
20	20	24	26	28	28	30	30	32	30	34	34	38	42	42	46	44	Kr
48	50	50	50	52	56	55	58	58	60	60	66	66	70	70	78	74	Xe
																	Rd

Considere agora um composto iônico binário, em que:

- (i) o cátion, de carga +2, possui 12 prótons;
- (ii) o ânion, de carga -3, possui 10 elétrons.

A massa de 1 mol deste composto é aproximadamente igual a:

- a) 38 g
- b) 100 g
- c) 122 g
- d) 90 g
- e) 50 g

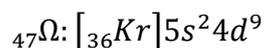
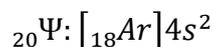
Comentários

O cátion possui número atômico igual a 12. Olhando na Tabela Periódica e lembrando-nos que o número atômico do neônio é igual a 10, devemos pegar o segundo elemento depois do gás nobre, chegando, portanto, à família II-A. A título de informação, o cátion é o Mg^{2+} .



1	He	2
2	Ne	10
3	Ar	18
4	Kr	36
5	Xe	54
6	Rn	86

Com base nos gases nobres, é bem mais fácil fazer a configuração eletrônica dos elementos pedidos.



Sendo assim, o elemento ϕ é um halogênio, mais especificamente, o cloro (Cl); o elemento Ψ é um metal alcalino-terroso, mais especificamente, o cálcio (Ca); e o elemento Ω é um metal de transição da família I-B, mais especificamente, a prata (Ag).

Sendo assim, a letra a) está errada, porque somente os gases nobres são encontrados na forma de gases monoatômicos.

A letra trata o cloreto de cálcio (CaCl_2) que é um composto iônico solúvel em água. Nesse capítulo, aprendemos que, de maneira geral, são insolúveis os sais em que tanto o cátion como ânion apresentam cargas superiores a +3. Afirmção correta.

A letra c) trata o cloreto de prata (AgCl) que é uma das exceções em relação à solubilidade do íon cloreto.

Na letra d), tem-se uma teórica liga metálica entre cálcio e prata. Se existir tal liga, seria sólida. Afirmção errada.

A letra e) está errada porque a prata é metálica, portanto, um bom condutor de eletricidade. Aliás, o melhor condutor da Tabela Periódica.

Gabarito: B

23. (ITA – 2015)

Cinco amostras idênticas de um mesmo metal são aquecidas a diferentes temperaturas até à incandescência. Assinale a opção que apresenta a cor da amostra submetida a uma maior temperatura.

- a) Vermelho
- b) Laranja
- c) Amarelo
- d) Verde
- e) Branco

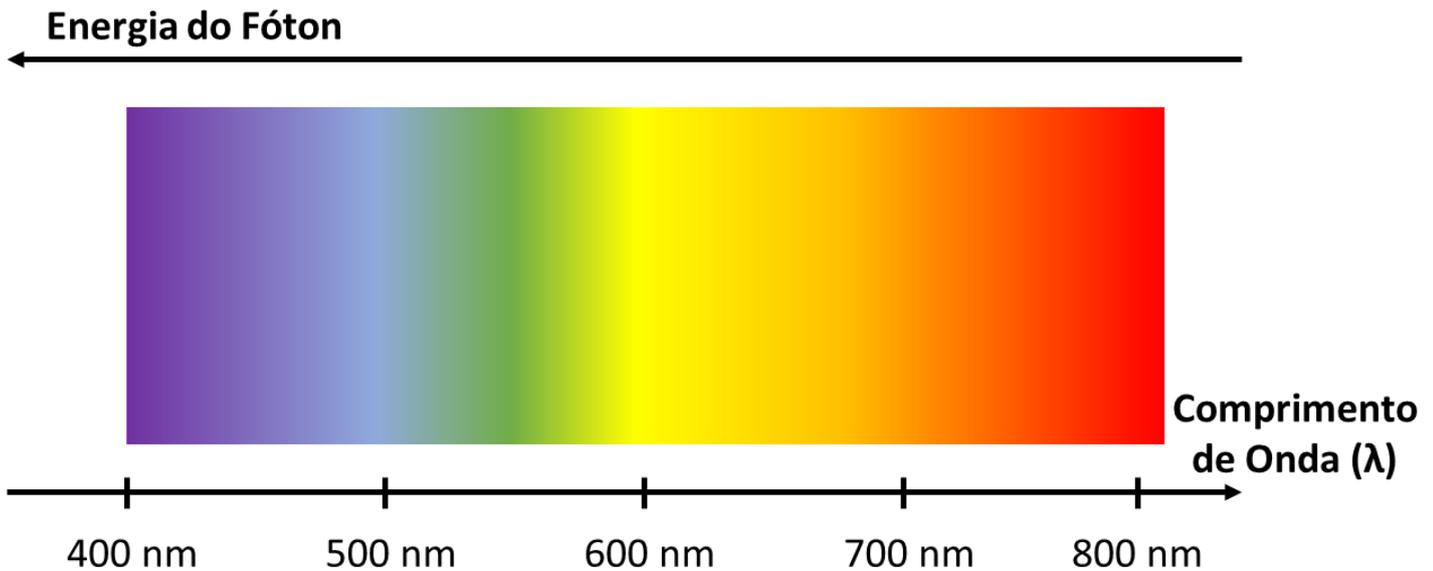


Comentários

A luz incandescente é aquela que emite luz quente, ou seja, a luz acompanhada de calor.

Quando o metal é aquecido, os seus elétrons são excitados atingindo níveis de energia mais altos. Quando esses elétrons retornam ao nível fundamental, eles emitem energia.

A cor da radiação pode



Como explicado pela teoria quântica, os elétrons só podem receber e emitir um fóton de cada vez. A energia do fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Quando o metal é aquecido a uma baixa temperatura (cerca de 1000K), a energia é emitida na forma de luz vermelha, que é a luz de menor frequência e, portanto, tem o fóton de menor energia.

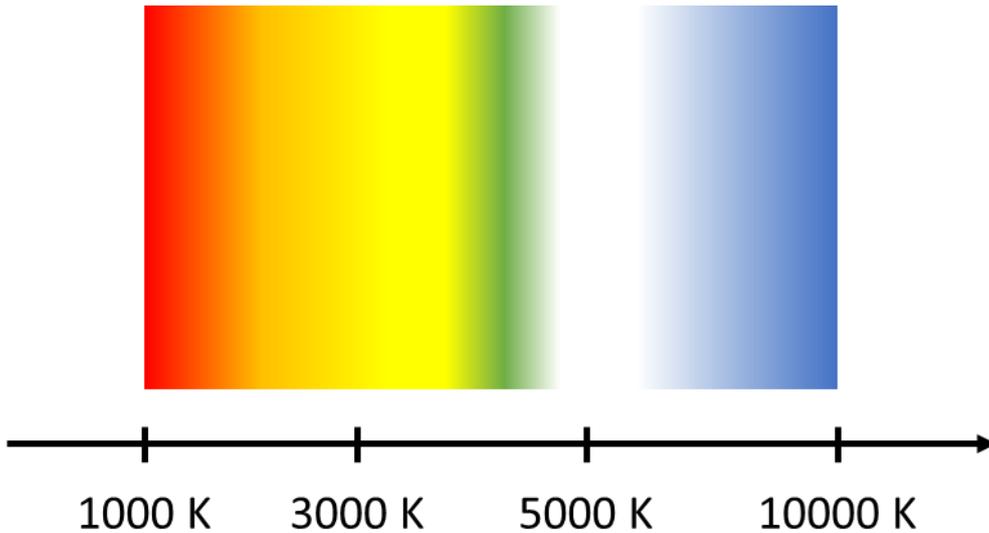
À medida que a temperatura do metal vai aumentando, ele passa a ser capaz de emitir fótons de maior frequência, de modo que a luz atinge colorações amarelas, alaranjadas. É importante esclarecer que os fótons de luz vermelha continuam sendo emitidos. O que acontece é que apenas novos fótons que, à temperatura mais baixa, não podiam ser emitidos agora podem ser emitidos.

A temperaturas um pouco mais elevadas, cerca de 2000 K, a luz passa a apresentar a cor alaranjada e depois amarela, característica da lâmpada de sódio.

Em cerca de 3000 K, a luz cor amarelada passa a apresentar uma aparência mais esbranquiçada, muitas vezes também referida como **branco quente**, que significa, mas ainda com um teor forte de amarelo. Essa temperatura de cor somente pode ser atingida pelo tungstênio.

A luz branca neutra tem uma temperatura superior (5000K). Porém, não é possível a emissão de luz incandescente dessa cor, tendo em vista que qualquer metal se vaporizaria. A emissão de luz branca neutra só ocorre, portanto, em luz fluorescente.

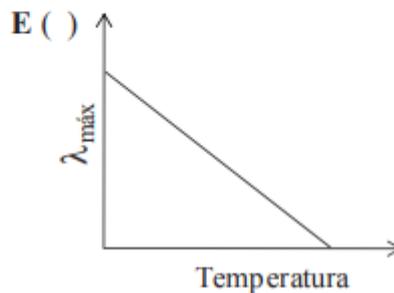
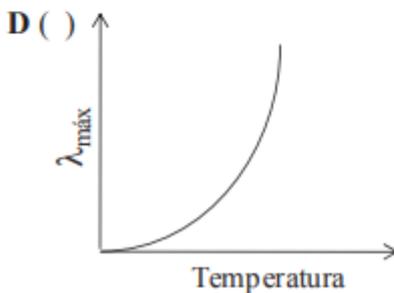
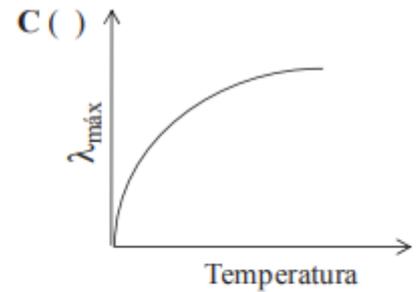
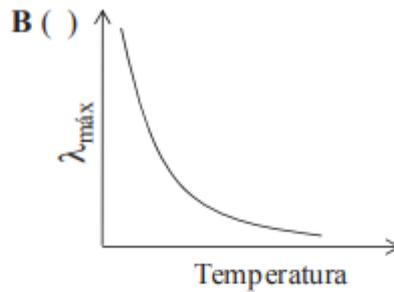
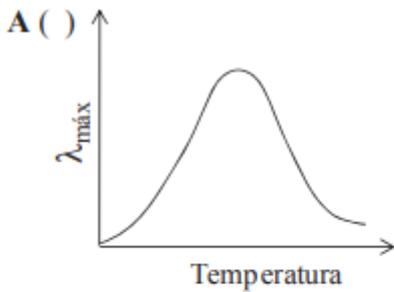
Sendo assim, a ordem crescente dos tons emitidos pelo material segue o espectro:



Gabarito: E

24. (ITA – 2015)

Um dado material sólido em equilíbrio térmico emite radiação semelhante a de um corpo negro. Assinale a opção que apresenta a curva que expressa a relação experimental correta entre o comprimento de onda do máximo de emissão ($\lambda_{\text{máx}}$) e a temperatura desse material.



Comentários

A Lei de Deslocamento de Wien estabelece os comprimentos de onda para o máximo de emissão:

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{b}{T}$$



Portanto, o comprimento de onda do máximo é inversamente proporcional à temperatura. Logo, o gráfico da letra B é o gráfico que melhor expressa essa relação.

Gabarito: B

25. (IME – 2012)

As variáveis de um experimento de difração de raios X obedecem à seguinte lei:

$$2d \sin\theta = \lambda$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe monocromático de radiação X incidente sobre a amostra, θ é o ângulo no qual se observa interferência de onda construtiva e d é o espaçamento entre as camadas de átomos na amostra.

Ao se incidir raios X de comprimento de onda de 154 pm sobre uma amostra de um metalóide, cuja cela unitária segue a representação da figura abaixo, observa-se interferência construtiva em $13,3^\circ$.

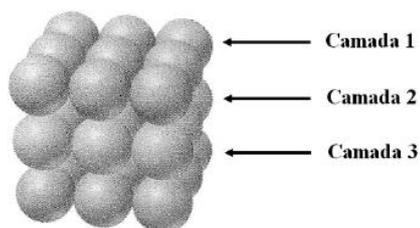


Tabela 1		Tabela 2	
θ	$\sin \theta$	Metalóide	Raio Atômico (pm)
$7,23^\circ$	0,1259	Si	117
$11,2^\circ$	0,1942	Ge	123
$13,3^\circ$	0,2300	As	125
$15,0^\circ$	0,2588	Te	143
$30,0^\circ$	0,5000	Po	167

De acordo com as tabelas 1 e 2, pode-se afirmar que o metalóide analisado é:

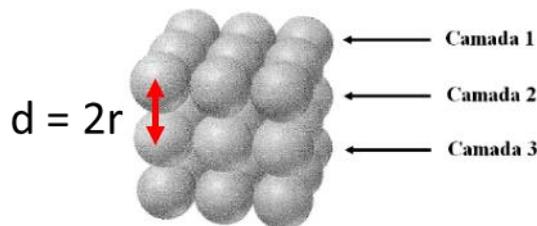
- a) Si
- b) Ge
- c) As
- d) Te
- e) Po

Comentários

A questão trata um método utilizado para medir o raio metálico de elementos.



Precisamos entender cada uma das variáveis envolvidas. A distância entre as camadas de átomos na amostra é igual ao dobro do raio metálico.



Com base nisso, podemos utilizar a relação fornecida no enunciado.

$$2d \operatorname{sen} \theta = \lambda$$

$$\therefore d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} = \frac{167}{2 \cdot \operatorname{sen}(13,3^\circ)} = \frac{167}{2,0,23} \cong 363 \text{ pm}$$

Agora, podemos calcular o raio metálico.

$$d = 2r \therefore r = \frac{d}{2} = \frac{363}{2} = 167,5 \text{ pm}$$

Sendo assim, o elemento pesquisado é o polônio (Po).

Gabarito: E

26. (USNCO – 2017 – Part I)

Que par de elementos tem a eletronegatividade mais parecida?

- a) B e C
- b) B e Al
- c) B e Si
- d) Al e C

Comentários:

A eletronegatividade é uma propriedade periódica que cresce com no período, da esquerda para a direita e no grupo, de baixo para cima. Perceba que B, C, Al e Si são vizinhos na tabela periódica.

		B	C				
		Al	Si				

→

Energia de ionização ↑



Contudo, o boro e o silício são semi-metais, enquanto o Al é metal e o C é ametal. Essa subdivisão é feita de acordo com algumas características dentre as quais está a eletronegatividade (todos os semi-metais tem eletronegatividade muito próxima de 2), o que nos traz como item correto o item “C”.

Gabarito: C

27. (ITA – 2009)

Considere os seguintes sais:



Assinale a opção que apresenta o(s) sal(is) que causa(m) a desestabilização de uma suspensão coloidal estável de sulfeto de arsênio (As_2S_3) em água.

- a) Nenhum dos sais relacionados.
- b) Apenas o sal I.
- c) Apenas os sais I e II.
- d) Apenas os sais II, III e IV.
- e) Todos os sais.

Comentários

Esse é o tipo de questão fácil, porém, que tem um enunciado intimidador.

A adição de qualquer cristal provoca a precipitação de uma solução supersaturada. Portanto, todos os sais provocam o efeito citado.

Porém, a questão poderia ter sido mais maldosa, se tivesse perguntando qual dos sais citados teria a capacidade de provocar mais rapidamente a desestabilização dessa suspensão coloidal. Para isso, você deveria saber que o sulfeto de arsênio forma micelas negativas.

Desse modo, o cátion proveniente do sal é responsável pela desestabilização das micelas. Como o íon Al^{3+} é o cátion de maior carga, ele provocaria mais facilmente a desestabilização das micelas.

Gabarito: E

**28. (USNCO – 2019 – Part I)**

Que conjunto de características descreve um metal?

- a) Ponto de fusão: 180 °C, macio, condutor elétrico quando sólido.
- b) Ponto de fusão: 388 °C, solúvel em CCl_4 .
- c) Ponto de fusão: 801 °C, dissolve em água para formar uma solução eletricamente condutora.
- d) Ponto de fusão: 1400 °C, insolúvel em água, tem condutividade elétrica baixa à temperatura ambiente, mas aumenta drasticamente à medida que a temperatura aumenta.

Comentários:

Algumas características dos metais são:

- **Maleabilidade:** capacidade de serem cortados em lâminas e chapas;
- **Ductibilidade:** capacidade de se transformar em fios;
- Excelente condutibilidade térmica e elétrica no estado sólido;
- Ponto de ebulição alto e brilho característico;
- Difíceis de se dissolver tanto em solventes orgânicos como em solventes polares.

A alternativa que contém mais características, portanto, é a alternativa A.

A letra B está errada, porque um metal dificilmente será solúvel em tetracloreto de carbono.

A letra C está errada, porque um metal não se dissolve em água.

A letra D está errada, porque a condutividade térmica dos metais diminui com o aumento da temperatura.

Gabarito: A

29. (ITA – 2010)

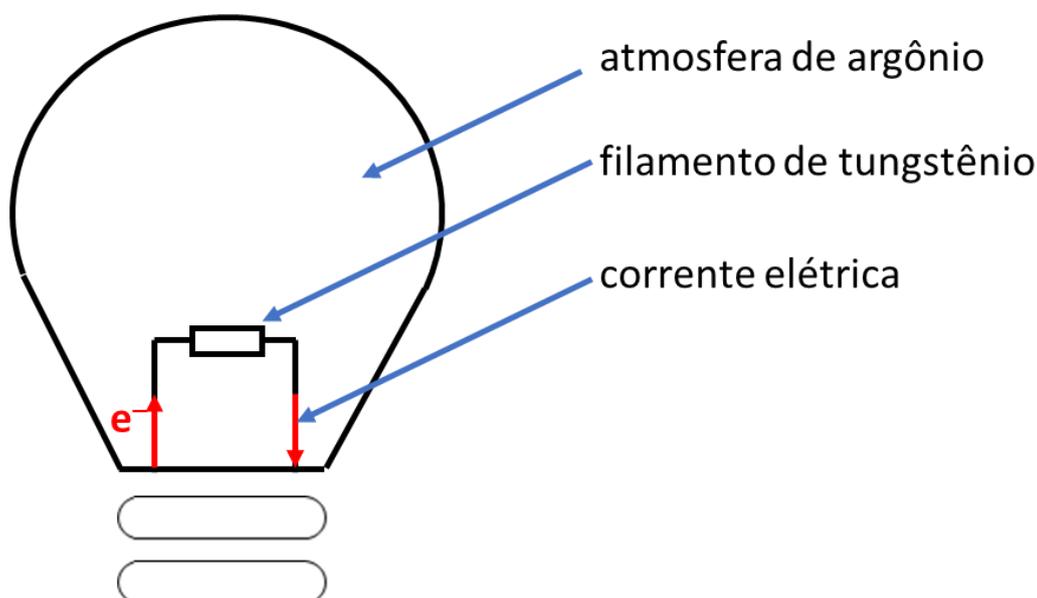
Uma lâmpada incandescente comum consiste em um bulbo de vidro preenchido com um gás e de um filamento metálico que se aquece e emite luz quando percorrido por corrente elétrica. Assinale a opção com a afirmação ERRADA a respeito de características que o filamento metálico deve apresentar para o funcionamento adequado da lâmpada.

- a) O filamento deve ser feito com um metal de elevado ponto de fusão.
- b) O filamento deve ser feito com um metal de elevada pressão de vapor.
- c) O filamento deve apresentar resistência à passagem de corrente elétrica.
- d) O filamento deve ser feito com um metal que não reaja com o gás contido no bulbo.
- e) O filamento deve ser feito com um metal dúctil para permitir a produção de fios finos.



Comentários

Na lâmpada incandescente, o filamento metálico recebe uma corrente elétrica e sofre transições eletrônicas. Por causa dessas transições eletrônicas, ele exibe luz.



Como a lâmpada aquece bastante, o filamento, portanto, deve ser construído com um metal de elevado ponto de fusão. Logo, a letra A está correta.

Na lâmpada incandescente, o metal não pode vaporizar, porque a condutividade acontece no próprio filamento. O metal no estado gasoso não seria capaz de conduzir eletricidade. Logo, a letra B está errada.

Um condutor ideal não apresentaria dissipação de energia elétrica. E a própria emissão de luz é uma forma de dissipação de energia. Portanto, o filamento deve ser construído com um material que apresenta certa resistência à passagem de corrente elétrica. Logo, a letra C está correta.

De fato, não pode haver reação entre o metal do filamento e o gás do tubo. Se isso acontecesse, o metal do filamento perderia a sua característica metálica. Por isso, costuma-se utilizar argônio na lâmpada, pois é um gás nobre pouco reativo. Afirmação D está correta.

Como o filamento é formado por fios bem finos, de fato, o metal deve ser fino. Afirmação E está correta.

Gabarito: B

30. (UFRGS – 2015 – adaptada)

Abaixo são apresentadas as descrições de três tipos de lâmpadas disponíveis no mercado, em que os elementos são representados por números romanos.

1. As lâmpadas de vapor de I emitem uma luz amarelada e são muito utilizadas em iluminação pública.
2. As lâmpadas fluorescentes são carregadas internamente com gases inertes à baixa pressão como o II. Nesse caso, o tubo de vidro é coberto internamente com um material à base de III que, quando excitado com a radiação gerada pela ionização dos gases, produz luz visível.



Os elementos I, II e III podem ser, respectivamente,

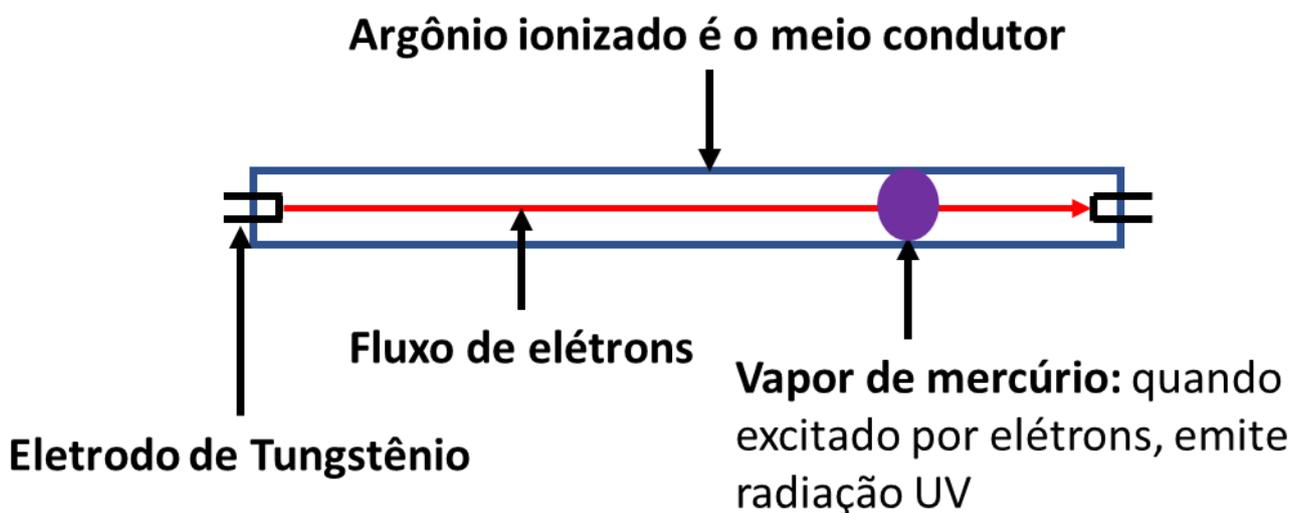
- a) sódio – argônio – mercúrio
- b) sódio – argônio – flúor
- c) potássio – nitrogênio – flúor
- d) sódio – nitrogênio – flúor
- e) potássio – criptônio – mercúrio

Comentários

Vamos identificar as substâncias.

1 – A lâmpada de sódio emite uma luz amarela característica. Portanto, o elemento I é o sódio.

2 – As lâmpadas fluorescentes funcionam à base de argônio, que é o meio condutor, e vapor de mercúrio, que se excita liberando energia luminosa fria.



Portanto, os elementos II e III são, respectivamente, o argônio e o mercúrio.

Gabarito: A

31. (USNCO – 2019 – Part I)

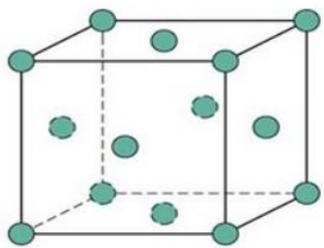
Um metal com uma rede cúbica de face centrada(CFC) tem uma célula unitária cuja aresta tem comprimento $a = 380,3 \text{ pm}$ e cuja densidade é igual a $12,45 \text{ g cm}^{-3}$. Que metal é esse?

- a) K ($Z = 19$)
- b) V ($Z = 23$)
- c) Rh ($Z = 45$)
- d) Pb ($Z = 82$)



Comentários

A rede cúbica de face centrada é caracterizada por uma célula unitária que possui, na sua composição estrutural, $\frac{1}{8}$ de átomo em cada vértice da célula (pois, se pensarmos na rede tridimensional, o átomo de metal no vértice do cubo é dividido para 8 células) e $\frac{1}{2}$ de átomo em cada face do cubo da célula unitária (pois cada átomo das faces é dividido para duas células).



De modo que a quantidade de átomos do metal do problema é:

$$n(\text{átomos}) = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ átomos por célula unitária.}$$

O volume da célula em questão é dado por: 10^{-12}

$$V = a^3 = (380,3 \cdot 10^{-12})^3 = 55 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Como temos 4 átomos por célula, a massa de metal é dada por:

$$m_{\text{metal}} = \frac{4M}{N_A}$$

É necessário dividir a massa molar pelo número de Avogadro, pois nos interessa a massa de apenas um átomo do metal. $4M/6 \cdot 10^{23} \cdot 55 \cdot 10^{-30}$

Sendo a densidade dada por:

$$d = \frac{m}{V}$$

Temos,

$$d = \frac{4M}{N_A} \cdot \frac{1}{V} = \frac{4M}{6 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{55 \cdot 10^{-24}} = 12,45$$

Logo, $M = 102,71$ (aproximadamente) e essa massa molar é próxima à massa molar do Rh, da alternativa C.

Observe que ao invés de fornecer o número atômico (Z), a questão poderia ter fornecido a massa atômica dos elementos químicos, de modo que fosse possível comparar o resultado obtido com as massas atômicas da questão.

Porém, não se esqueça que a massa atômica é, em geral, aproximadamente igual a $2 \cdot Z$ (duas vezes o valor do número atômico), uma vez que as partículas responsáveis pela massa (prótons e nêutrons) estão presentes em quantidades parecidas.

Desse modo, a alternativa C é a mais próxima da massa molar encontrada, pois $2 \cdot 45 = 90$.

Gabarito: C



32. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Dados os seguintes condutores:

I – Cloreto de Sódio

II – Ouro metálico

III – Ácido Clorídrico

Assinale a alternativa que apresenta corretamente situações em que as substâncias acima relacionadas se comportam como condutores:

- a) I – estado sólido; II – estado líquido; III – solução aquosa.
- b) I – estado líquido; II – estado líquido; III – solução aquosa.
- c) I – solução aquosa; II – estado sólido; III – estado líquido.
- d) I – solução aquosa; II – estado gasoso; III – solução aquosa.
- e) I – estado líquido. II – estado sólido. III – estado líquido.

Comentários

O cloreto de sódio é um composto iônico, portanto, conduz no estado líquido e em solução aquosa, mas não conduz no estado sólido. Portanto, a letra A está errada.

O ouro metálico conduz no estado sólido e no estado líquido, pois ainda conserva parte do mar de elétrons. Porém, não conduz no estado gasoso, pois, nessa situação, os átomos estão isolados e não há rede formando um mar de elétrons. Portanto, a letra D está errada.

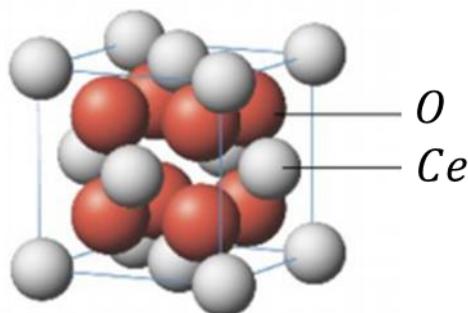
O ácido clorídrico, por sua vez, somente conduz quando dissolve em solução aquosa. Portanto, as letras C e E estão erradas.

Sobrou, portanto, somente a letra B como gabarito.

Gabarito: B

33. (USNCO-2018-Part I)

Qual é a fórmula do óxido, cuja célula unitária é mostrada a seguir?





- a) Ce_7O_4
- b) CeO
- c) Ce_2O_3
- d) CeO_2

Comentários

Na célula unitária, podemos observar 14 átomos de cério e 8 átomos de oxigênio. Porém, eles não pertencem integralmente a uma única célula unitária. Devemos notar que:

- Um plano divide uma esfera em duas partes;
- Dois planos dividem uma esfera em quatro pedaços;
- Três planos dividem uma esfera em oito pedaços.

Com base nisso, temos que:

- Os átomos que se localizam nos vértices do cubo mostrado na figura são comuns a oito células unitárias. São 8 átomos de cério nessa situação;
- Os átomos localizados nas arestas do cubo são comuns a quatro células unitárias. Não há nenhum átomo nessa situação;
- Os átomos localizados nos centros das faces são comuns a duas células unitárias. São 6 átomos de cério nessa situação;
- Os átomos localizados no interior da célula unitária pertencem unicamente a uma célula unitária. São 8 átomos de oxigênio nessa situação.

Agora, vamos ponderar o número de átomos de cada elemento pel

$$Ce: \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 1 + 3 = 4$$

$$O: 8$$

A célula unitária contém, portanto, 4 átomos de cério e 8 átomos de oxigênio. Logo, a fórmula mínima do cristal é CeO_2 .

Gabarito: D

34. (USNCO-2018-Part I)

Um sólido tem um ponto de fusão de $1710^\circ C$, é solúvel em água e não conduz eletricidade no estado sólido. Qual é a natureza mais provável da ligação neste sólido?

- a) Molecular
- b) Covalente
- c) Iônico
- d) Metálico



Comentários

Vamos lembrar as propriedades dos tipos de sólidos.

- **Sólidos Moleculares:** não conduzem o calor nem a eletricidade; apresentam um ponto de fusão baixo (quando comparados com os sólidos iônicos).
- **Sólidos Covalentes:** São duros; não se deformam nem se laminam; apresentam ponto de fusão e ebulição elevados; são maus condutores de corrente elétrica e calor.
- **Sólidos Iônicos:** Maus condutores no estado sólido, porém, quando dissolvidos em água, tornam-se bons condutores; apresentam elevados pontos de fusão;
- **Sólidos Metálicos:** Bons condutores de calor e eletricidade; tendem a ter altos pontos de fusão (apesar de exceções, como o mercúrio).

Como o sólido apresenta alto ponto de fusão, isso elimina as possibilidades de ele ser molecular. Como ele é solúvel em água, isso elimina as possibilidades de ser metal ou covalente. Como não é condutor no estado sólido, elimina a possibilidade de ser metal.

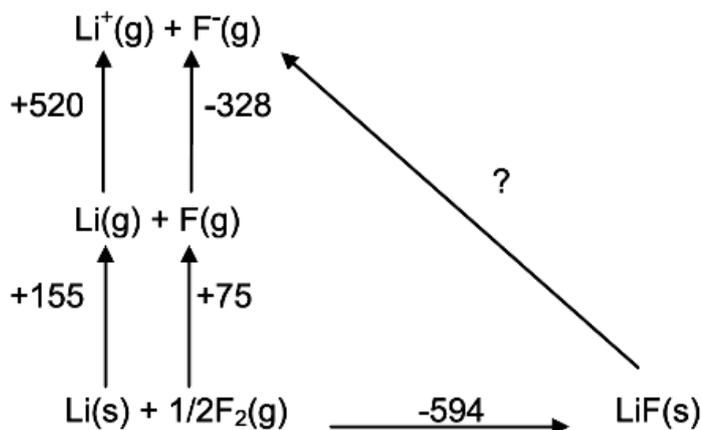
Portanto, só sobrou a opção de sólido iônico. Realmente, o alto ponto de fusão, a solubilidade em água e a ausência de condutividade elétrica no estado sólido

Portanto, a alternativa que mais se encaixa as informações contidas no enunciado é a letra C, isto é, sólido iônico.

Gabarito: C

35. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o ciclo de Born-Haber para a formação do fluoreto de lítio (LiF).



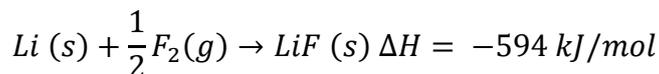
O valor encontrado para a energia de rede do fluoreto de lítio é:

- 192.
- 786.
- 1016.
- 1672.

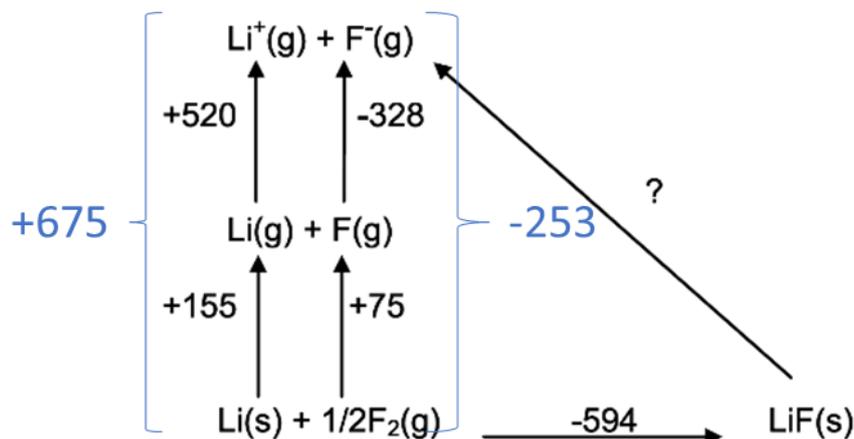


Comentários

A energia de formação do cristal foi fornecida.



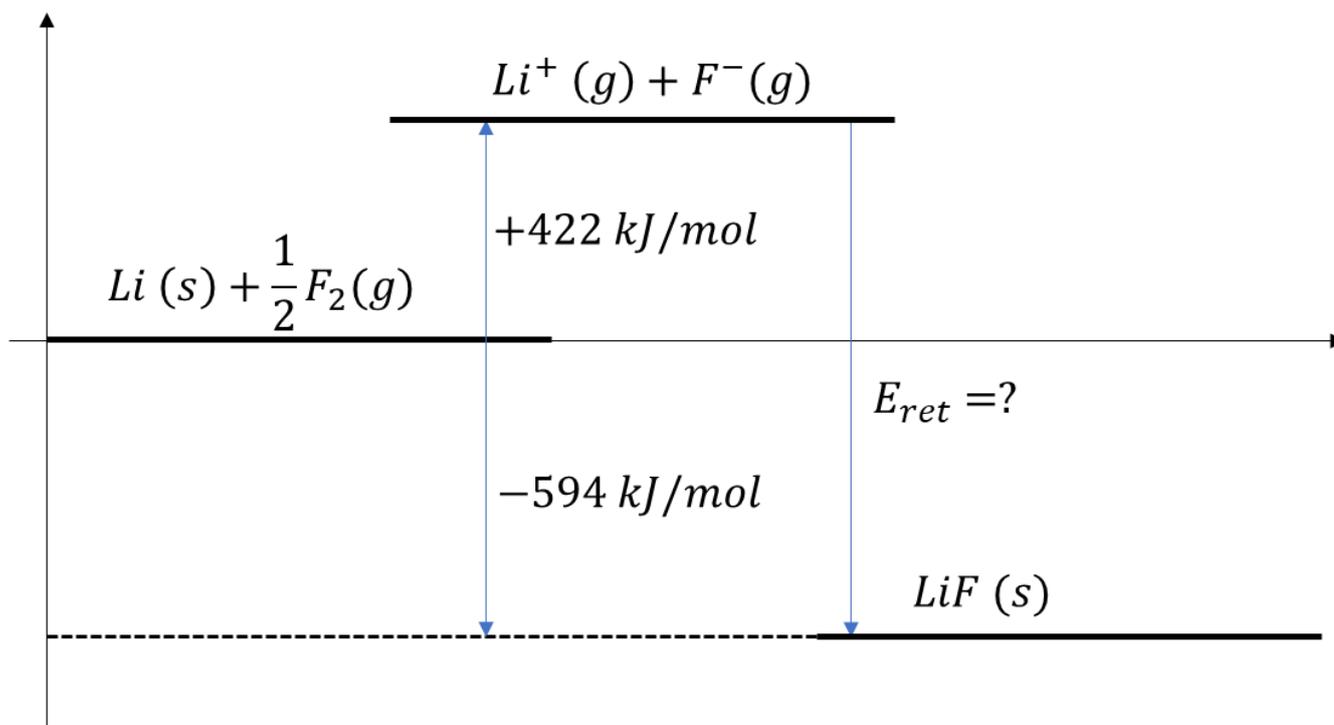
As energias consumidas para formar os íons no estado gasoso também foram fornecidas. Basta fazer a soma.



Sendo assim, a energia necessária para formar os íons é:

$$\Delta H = 675 - 253 = 422 \text{ kJ/mol}$$

Chegamos, então, ao seguinte diagrama.



Portanto, a energia reticular, que corresponde à queda de energia entre os íons livres, no estado gasoso, e o cristal composto iônico formado.

$$E_{ret} = 422 + 594 = 1016 \text{ kJ/mol}$$



É importante observar que, na formação do cristal, a energia reticular é negativa, o que indica que ocorre intensa liberação de energia. Porém, a questão pediu somente o módulo (valor sem sinal) da energia envolvida.

Gabarito: C

36. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

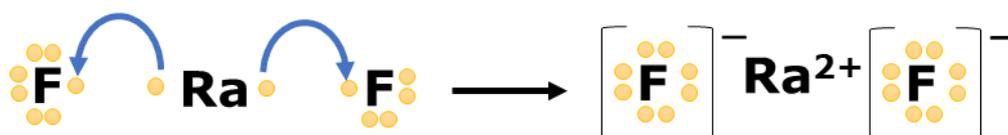
O rádio e o urânio são dois elementos radioativos muito conhecidos. A respeito deles, pode-se afirmar que:

- A fórmula química do composto formado entre o urânio e o rádio é RaU.
- As hipóteses do Modelo Atômico de Bohr se aplicam para o urânio e o rádio.
- A fórmula química do composto formado pelo halogênio mais eletronegativo e o metal alcalino terroso citado no enunciado é RaF₂.
- O elemento químico urânio é um metal de transição interna, da série dos lantanídeos.

Comentários

Vamos analisar cada afirmação.

- Rádio e urânio são dois metais, portanto, não formariam um composto, mas sim uma liga metálica. Afirmação falsa.
- As hipóteses do Modelo Atômico de Bohr são válidas para o átomo de hidrogênio e para os íons hidrogenóides, que possuem apenas um único elétron. Afirmação falsa.
- O metal alcalino terroso citado na música é o próprio rádio (Ra), que possui 2 elétrons na camada de valência. Sendo assim, ele perde esses dois elétrons. Os halogênios possuem 7 elétrons na camada de valência, portanto, ganham um elétron. Sendo assim, o rádio forma o cátion Ra²⁺, enquanto que o flúor forma o ânion F⁻.



De fato, o composto formado por esses dois elementos é RaF₂ ou fluoreto de rádio.

- O urânio pertence à série dos actinídeos, que ocupa o sexto período. Afirmação errada.

Gabarito: C



37. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os metais são bons condutores de calor, porque os seus elétrons:

- a) se deslocam rapidamente, através do metal, permitindo um fluxo de calor aos átomos localizados em regiões de menor temperatura.
- b) podem atingir um estado excitado, com mudança de subnível de energia, facilitando a formação de estruturas cristalinas mais complexas.
- c) podem atingir subníveis mais internos, em especial, os tipos “d” e “f”.
- d) ficam impossibilitados de se movimentarem, diminuindo a eletropositividade dos átomos.
- e) são ejetados da peça metálica com altíssimas velocidades, aumentando a eletronegatividade dos átomos periféricos.

Comentários

As substâncias e ligas metálicas são boas condutoras de calor, porque os elétrons possuem liberdade de se movimentar das regiões mais quentes para as regiões mais frias, transferindo energia para todas as regiões do metal. Exatamente como prescrito pela letra a).

É interessante observar que os elétrons também possuem liberdade de movimentação entre subníveis distintos, porém, isso nada tem a ver com a condutividade térmica do metal. A condutividade térmica requer que o calor se espalhe por todas as regiões, não somente fique pelos subníveis de um mesmo átomo. Por isso, as letra b) e c) estão erradas.

A letra d) está errada, porque, se os elétrons ficassem impossibilitados de se mover, eles ficariam impossibilitados de transportar energia térmica.

A letra e) está errada, porque os elétrons não são ejetados da peça metálica quando ela é aquecida. Pelo contrário, eles ficam circulando por ela transferindo energia de uma região para outra.

Gabarito: A

38. (ITA – 2002)

Na tabela abaixo são mostrados os valores de temperatura de fusão de algumas substâncias. Em termos dos tipos de interação presentes em cada substância, justifique a ordem crescente de temperatura de fusão das substâncias listadas.

Substância	Temperatura de Fusão (°C)
Bromo	-7
Água	0
Sódio	98
Brometo de Sódio	747
Silício	1414



Comentários

As substâncias moleculares são as que apresentam os menores pontos de fusão. Entre o bromo (Br_2) e a água (H_2O), a água apresenta maior ponto de fusão, porque é polar e forma ligações de hidrogênio, enquanto que o bromo é apolar e forma apenas ligações dipolo induzido-dipolo induzido.

Os metais apresentam pontos de fusão normalmente intermediários entre as substâncias moleculares e os compostos iônicos.

Os compostos iônicos, para serem fundidos, precisam ter quebrada a sua energia reticular, que tende a ser mais elevada que as forças de atração dentro de uma rede metálica.

Por sua vez, o silício forma um sólido covalente. Nesse caso, não existem interações repulsivas, como acontece nos compostos iônicos. Por isso, a temperatura de fusão tende a ser ainda mais elevada.

Gabarito: discursiva

39. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

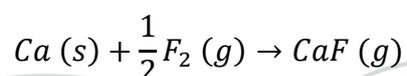
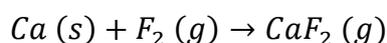
Explique por que o cálcio e o flúor formam somente o fluoreto de cálcio (CaF_2), mas não formam o fluoreto de cálcio (I) (CaF). Considere os seguintes valores (sem sinal) para subsidiar sua resposta:

Grandeza Química	Valor (kJ/mol)
1ª Potencial Ionização (Ca)	589,8
2ª Potencial Ionização (Ca)	1145,3
Afinidade Eletrônica (F)	328,0
Sublimação (Ca)	200,8
Dissociação (F_2)	139,0
Energia Reticular (CaF_2)	2617,3
Energia Reticular (CaF)	779,1

Comentários

Questão bastante instrutiva sobre a formação de ligações iônicas. Devemos montar os Ciclos de Haber-Born de formação tanto do CaF como do CaF_2 .

Note que as reações de formação são:

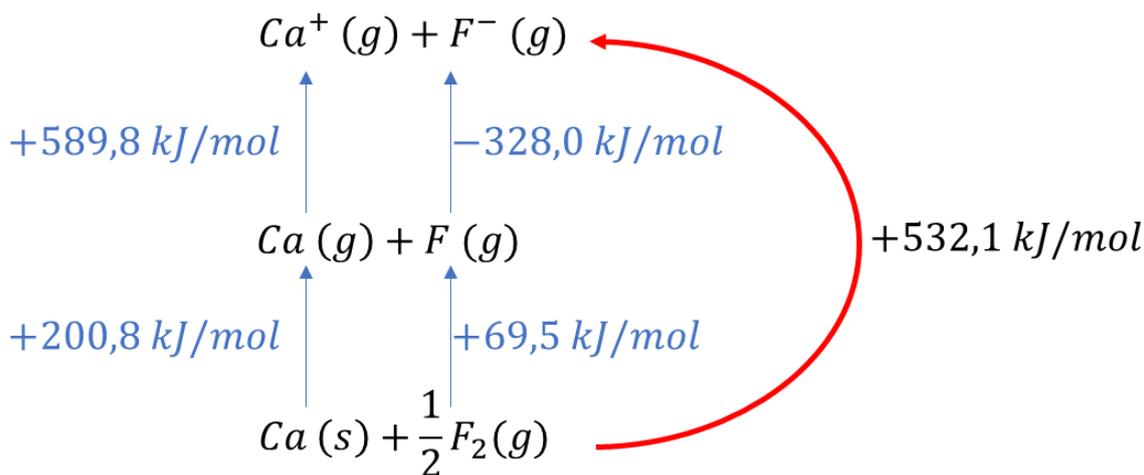




Em um primeiro momento, precisamos considerar em um primeiro momento a quebra das ligações do cálcio metálico $\text{Ca} (s)$ e do flúor molecular $\text{F}_2 (g)$. Devemos observar que a dissociação de uma molécula de flúor produz dois átomos.

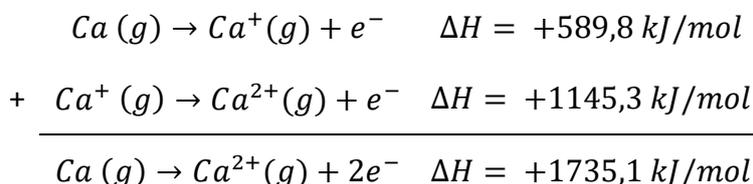


Portanto, para a formação de CaF , devemos considerar somente a quebra de $1/2$ molécula de $\text{F}_2 (g)$. Além disso, no teórico composto iônico CaF , as cargas formadas seriam Ca^+ e F^- . Por fim, não se esqueça que a afinidade eletrônica do flúor é negativa.

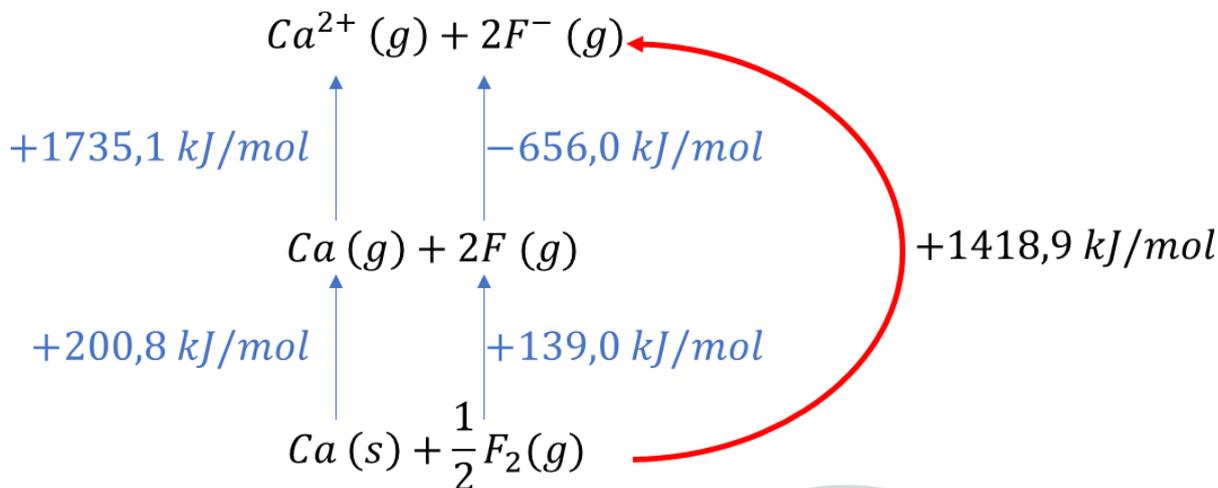


Portanto, para a formação dos íons $\text{Ca}^+ (g)$ e $\text{F}^- (g)$, foi necessário o consumo de $+532,1 \text{ kJ/mol}$.

No caso do composto iônico CaF_2 , as cargas formadas são Ca^{2+} e F^- . Para a formação do íon Ca^{2+} , devemos considerar as duas ionizações desse elemento. Portanto devemos somar as duas reações de ionização.



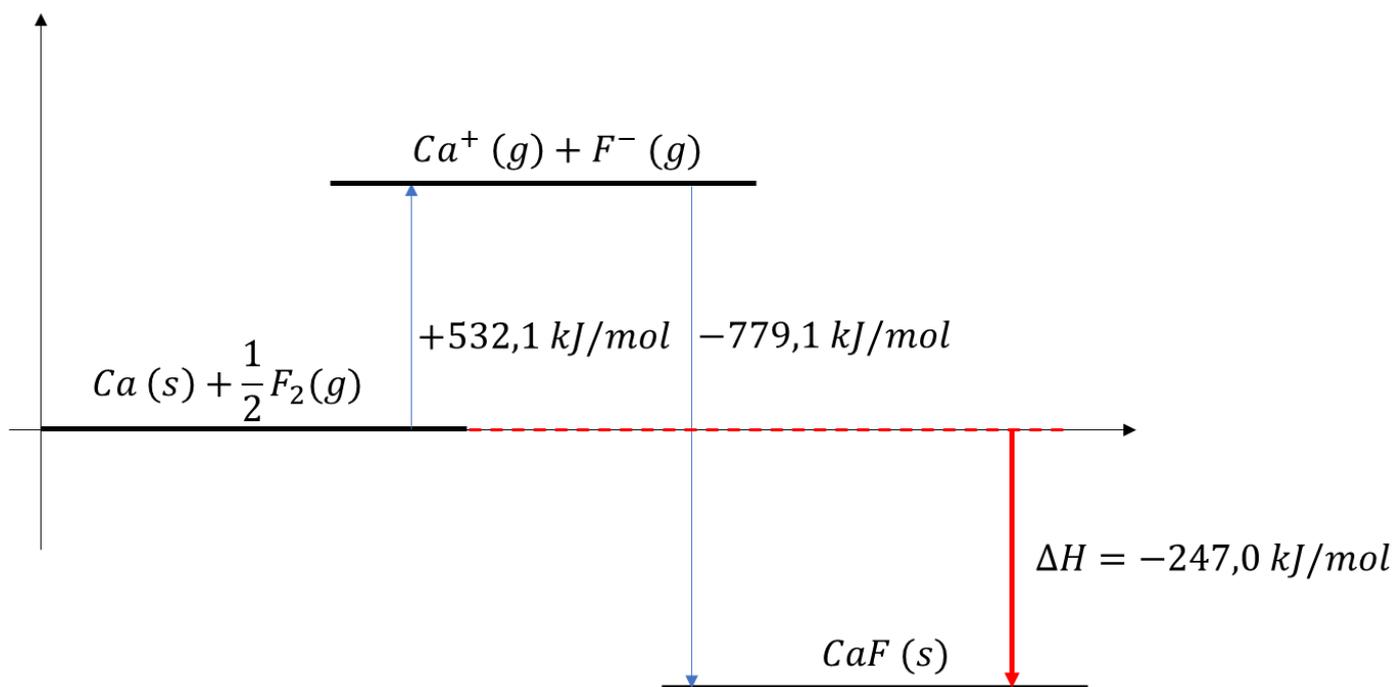
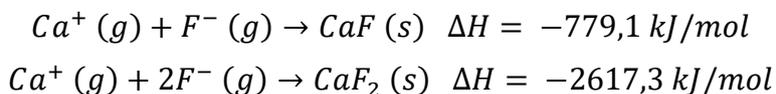
Com isso, podemos montar o Diagrama.



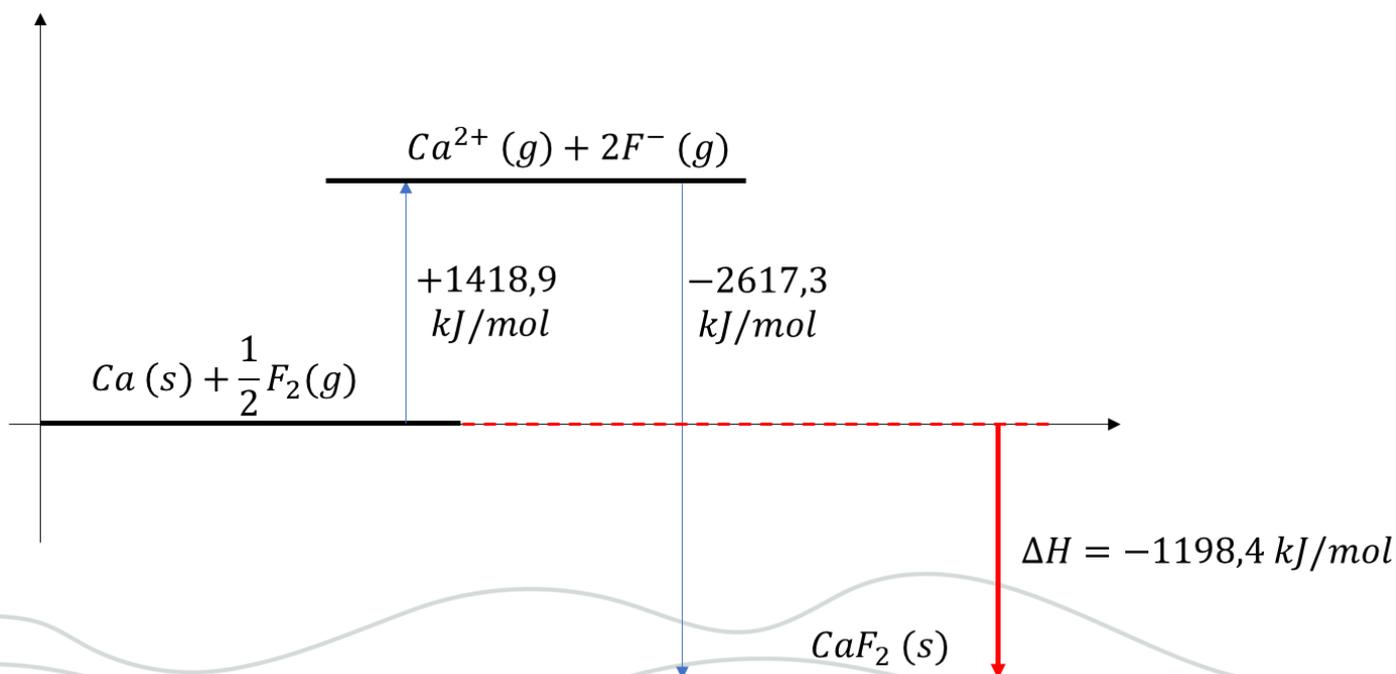


Chegamos à conclusão de que, para formar os íons Ca^{2+} e 2F^- , foi necessário o consumo de +1418,9 kJ/mol. Sendo assim, é mais difícil de formar esses íons do que o que acontece no primeiro caso. Porém, agora, devemos considerar a formação dos retículos cristalinos correspondentes a cada um desses sais.

As energias reticulares correspondem às energias liberadas na formação do cristal. Ou seja, a energia liberada devido à aproximação dos íons que, antes estavam no estado gasoso, e agora se juntaram na forma de um cristal iônico.



Notamos que a formação de CaF é favorável e libera 247 kJ/mol. Agora, vejamos o que acontece na formação do CaF_2 .





Dessa maneira, a formação do composto CaF_2 é muito mais favorável do que a formação de CaF , já que libera cerca de 5 vezes mais energia.

Como o composto CaF_2 tem um nível de energia muito mais baixo que o CaF , é natural que, uma vez formado o CaF , ele reage rapidamente para se converter em CaF_2 , com intensa liberação de energia.

Gabarito: discursiva

40. (Russell)

Como os íons sódio e cloreto são atraídos eletrostaticamente, o que impede que os dois íons desapareçam formando um átomo simples, maior?

Comentários

De fato, os íons sódio e cloreto se atraem eletrostaticamente, porém, ao se tentar aproximar esses íons mais do que o que se observa no retículo cristalino do cloreto de sódio (NaCl), a repulsão entre os núcleos começa a ficar mais intensa que a atração entre as eletrosferas.

Sendo assim, existe uma distância entre os dois íons, tal que a força de repulsão entre os núcleos iguala a força de atração entre os elétrons. Nesse ponto, a energia de rede do cristal é máxima.

Gabarito: discursiva

41. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Ordene os seguintes compostos pela temperatura de fusão: LiCl , NaCl e KCl .

Comentários

A regra geral é que o aumento dos raios iônicos provoca uma redução na temperatura de fusão. Porém, o cloreto de lítio (LiCl) apresenta um caráter covalente razoável, o que diminui a sua temperatura de fusão. Portanto, o cloreto de sódio apresenta maior temperatura de fusão.

Sendo assim, a ordem das temperaturas de fusão é:



Gabarito: $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$

42. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respeito dos compostos do alumínio.

a) Explique por que o tricloreto de alumínio (AlCl_3) é molecular, enquanto o fluoreto de alumínio (AlF_3) é iônico.

b) Explique por que o monocloreto de alumínio (AlCl) é iônico, enquanto o tricloreto de alumínio (AlCl_3) é molecular.

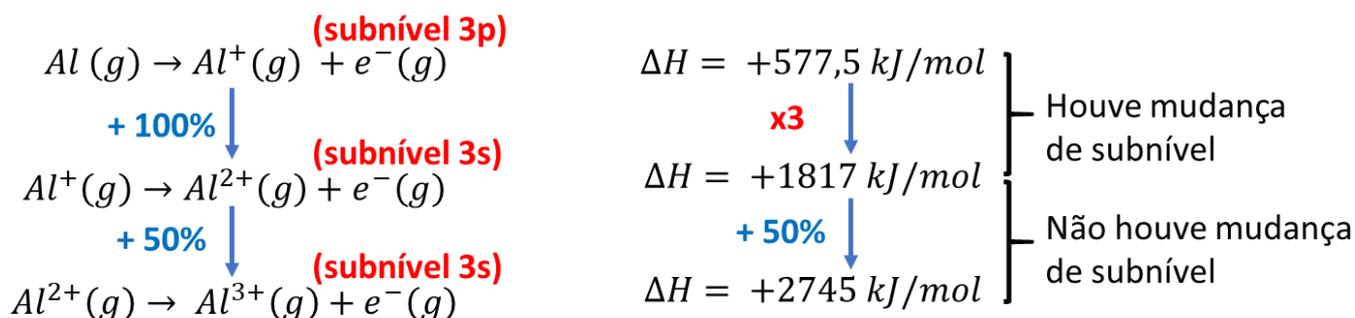


Comentários

Vamos observar a configuração eletrônica do alumínio.



Observe que o primeiro elétron é retirado do subnível **3p** e os demais são retirados do subnível **3s**. Portanto, há uma diferença substancial entre a primeira energia de ionização e as demais. Essa diferença é maior do que a que seria esperada simplesmente pelo aumento da carga do íon.



Da primeira para a segunda energia de ionização do alumínio, existe um aumento de 3 vezes, o que é bem superior ao que pode ser explicado somente pelo aumento da carga do íon, que multiplicou apenas por 2 vezes.

Portanto, o aumento da energia de ionização do alumínio é uma barreira à formação de um composto iônico, em que o metal tenha três cargas positivas.

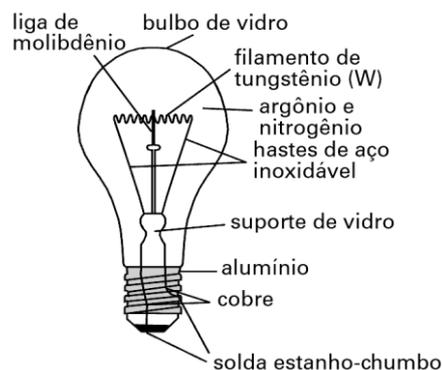
Como o cloro tem menor eletronegatividade, a energia reticular do teórico $AlCl_3$ iônico seria insuficiente para compensar o gasto de energia necessário para a ionização do alumínio. Por outro lado, devido à maior eletronegatividade do flúor, o composto AlF_3 é viável, pois a energia reticular é alta o suficiente para compensar a ionização do alumínio.

Por outro lado, o cloro é capaz de retirar um elétron do alumínio, formando o $AlCl$ iônico.

Gabarito: discursiva

43. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A ilustração a seguir mostra alguns componentes de uma lâmpada comum incandescente:



- a) Descreva os processos de obtenção do alumínio, do vidro, do argônio e do nitrogênio.
- b) Seria possível trocar a atmosfera do interior do bulbo da lâmpada por oxigênio?



Comentários

- a) O vidro é obtido industrialmente pela fusão de uma mistura de areia, calcário e barrilha (carbonato de sódio).

O alumínio é obtido industrialmente a partir da eletrólise ígnea da bauxita. Normalmente, se utiliza a criolita (Na_3AlF_6) para baixar a temperatura de fusão da bauxita.

O argônio e o nitrogênio podem ser obtido pela destilação fracionada do ar liquefeito.

- b) A atmosfera interna da lâmpada é constituída por Ar e N_2 , pois esses gases são quimicamente inertes nas suas condições de funcionamento. Sua substituição por O_2 faria com que a lâmpada “queimasse”, pois esse gás reagiria rapidamente com o tungstênio do filamento devido à alta temperatura interna quando a lâmpada está acesa.

Gabarito: discursiva

44. (ITA – 2013)

Nas condições ambientes, qual dos cloretos é mais solúvel em etanol puro: cloreto de sódio ou cloreto de lítio? Justifique.

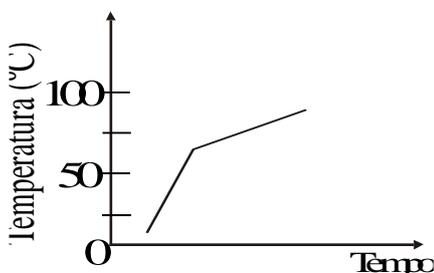
Comentários

Como o lítio apresenta um raio iônico menor, a sua energia de solvatação é mais intensa. Portanto, o cloreto de lítio é mais solúvel que o cloreto de sódio.

Gabarito: LiCl

45. (ITA – 1995)

Uma porção de certo líquido, contido numa garrafa térmica sem tampa, é aquecido por uma resistência elétrica submersa no líquido e ligada à uma fonte de potência constante. O que se nota é mostrado gráfico no abaixo. Considerando o local onde a experiência é realizada, este líquido poderia ser:



- a) Água pura e a experiência realizada acima do nível do mar.
b) Uma solução aquosa de um sal e a experiência realizada ao nível do mar.
c) Uma solução de água e acetona e a experiência realizada ao nível do mar.



d) Acetona pura e a experiência realizada ao nível do mar.

e) Água pura e a experiência realizada ao nível do mar.

Comentários

Como o ponto de ebulição não é constante, podemos concluir que é uma mistura, e não uma substância pura. Portanto, as letras A, D e E estão erradas.

Não pode ser a solução aquosa de um sal, porque a temperatura de ebulição da água é 100 °C e o sal provocará o efeito ebuliscópico, elevando essa temperatura de ebulição. No entanto, a ebulição se inicia a uma temperatura menor (próximo a 60 °C).

Portanto, se for uma solução aquosa, só pode ser de um soluto volátil, como a acetona.

Gabarito: C

46. (ITA – 2011)

Considere as seguintes afirmações:

I. Um coloide é formado por uma fase dispersa e outra dispersante, ambas no estado gasoso.

II. As ligações químicas em cerâmicas podem ser do tipo covalente ou iônica.

III. Cristal líquido apresenta uma ou mais fases organizadas acima do ponto de fusão do sólido correspondente.

Então, das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

a) apenas I.

b) apenas I e II.

c) apenas II.

d) apenas II e III.

e) apenas III.

Comentários

Questão bastante interessante por misturar vários pontos diferentes da matéria.

I – Um coloide é uma mistura heterogênea que, de fato, apresenta uma fase dispersa e outra dispersas. Porém, nunca será formado com ambas as fases no estado gasoso. Duas substâncias no estado gasoso sempre formam uma mistura homogênea.

É até possível que o dispersante seja gás, como no caso dos aerossóis, que são formados por sólidos ou líquidos dispersos em um gás. É também possível que a fase dispersa seja gás, como no caso das espumas, que são formadas por gases dispersos em sólidos ou em líquidos.

Porém, nunca será formado por um dispersante e um disperso ambos na fase gasosa. Afirmação errada.

II – As ligações químicas nas cerâmicas são predominantemente covalentes, mas pode conter um certo teor de ligações iônicas. Afirmação correta.



III – Os cristais líquidos apresentam características intermediárias entre sólido (elevada ordenação e rigidez) e líquido (capacidade de escoar). Estão sempre organizados acima dos pontos de fusão – caso contrário, seriam sólidos cristalinos. Afirmação correta.

Gabarito: D

47. (ITA-2008)

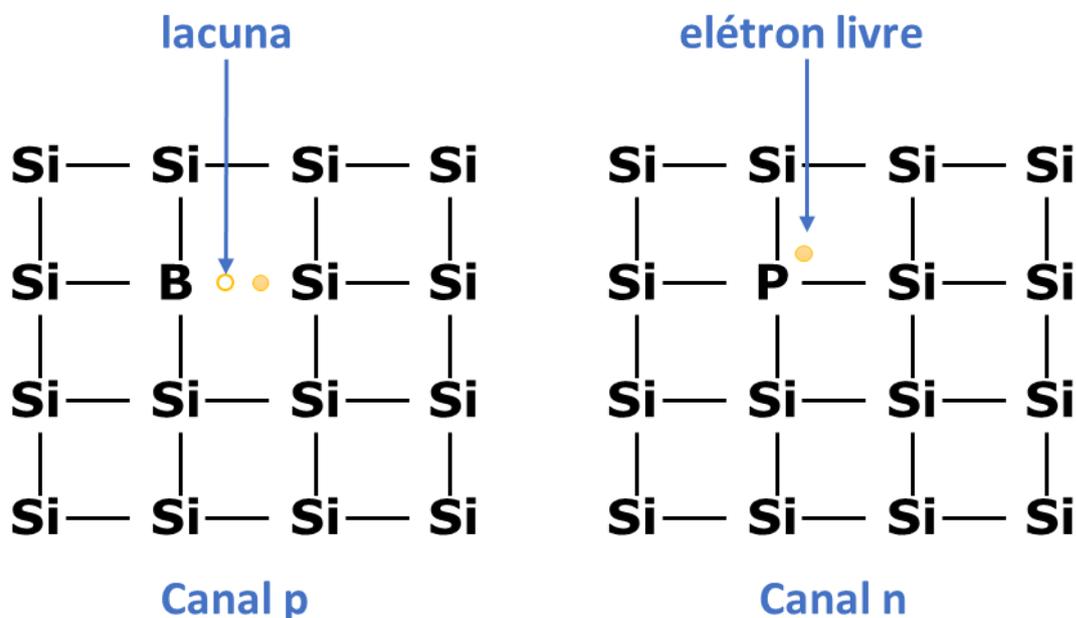
Qual das opções apresenta o elemento químico que é utilizado como dopante para a confecção do semicondutor tipo-p?

- a) Boro
- b) Fósforo
- c) Enxofre
- d) Arsênio
- e) Nitrogênio

Comentários

O dopante do tipo **p** o positivo é aquele que é doador de lacunas. Portanto, ele possui menos elétrons que o silício.

Como o silício possui quatro elétrons na camada de valência, o dopante do tipo **p** deve possuir 3 elétrons, como é o caso do boro.



Gabarito: A



48. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

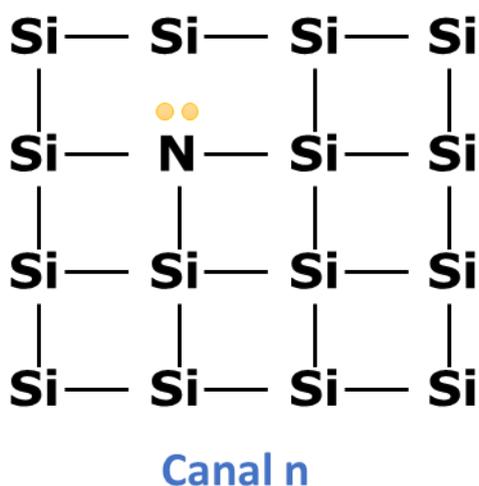
Explique por que o nitrogênio não é utilizado como dopante para a confecção de semicondutor tipo-n.

Comentários

O nitrogênio é um elemento bastante eletronegativo, portanto tem uma forte tendência a puxar os elétrons do silício, em vez de doá-los para o cristal. Dessa forma, é mais adequado utilizar um átomo de eletronegatividade mais baixa, como é o caso do fósforo.

Outro ponto interessante que pode ser citado é que o nitrogênio não pode utilizar orbitais **d**, porque está no segundo período. Sendo assim, ele não pode formar quatro ligações e ainda ter um elétron desemparelhado.

O nitrogênio formaria apenas três ligações e reservaria um par de elétrons. A estrutura da rede do silício dopada por nitrogênio seria a seguinte.



Desse modo, o nitrogênio não é capaz de ser um doador de elétrons, portanto, não pode ser usado como dopante tipo n.

Gabarito: discursiva

49. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O cloreto de potássio é utilizado como sal light, pois partilha muitas propriedades do íon sódio, inclusive o sabor. A respeito desses dois importantes cátions, assinale a alternativa correta:

- Quando uma solução de cloreto de potássio é aquecida, libera uma luz violeta, enquanto o íon sódio libera uma luz amarela.
- Os sais do potássio geralmente são mais solúveis que os sais de sódio, pois o potássio apresenta maior raio iônico.
- É de se esperar que uma solução 1 mol/L de cloreto de potássio seja melhor condutora que uma solução 1 mol/L de cloreto de sódio, devido às diferenças de mobilidades dos íons.
- O sódio e o potássio são importantes no mecanismo das contrações musculares, por meio da bomba de sódio e potássio, mecanismo pelo qual ambos os íons são transferidos por osmose através das membranas celulares.
- O íon potássio pode ser facilmente precipitado, borbulhando-se H_2S em solução aquosa.



Comentários

Vamos analisar cada assertiva.

a) Verdadeiro. Essa situação é conhecida como teste de chama e é conhecida que a chama do potássio é violeta, enquanto a do sódio é amarela.

b) Falso. É justamente o contrário, quanto maior o raio, menor a solubilidade, pois enfraquece o campo elétrico existente na solvatação dos íons, o que define a solubilidade.

c) Falso. Quanto menor o íon, maior a mobilidade iônica, visto que eles têm a mesma carga.

d) Falso. O transporte dos íons é feito através do processo de difusão. A osmose é um tipo de difusão, onde ocorre a passagem de água através da membrana celular, enquanto na bomba de sódio e potássio temos a passagem dos próprios íons entre os ambientes de diferentes concentrações.

e) Falso. Regra geral, todos os sais da família IA são solúveis. Assim, o K_2S que poderia ser formado no borbulhamento é um sal solúvel, logo, não haveria precipitação de K^+ .

Gabarito: A

50. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A respeito dos cloretos de lítio, sódio e potássio, responda aos seguintes itens:

a) Ordene-os pela solubilidade em água.

b) Ordene-os pela sua temperatura de fusão.

Comentários

a) O principal fator que influencia a solubilidade de um sal solúvel em água é a sua energia de hidratação. Como previsto pela Lei de Coulomb, a energia de hidratação é inversamente proporcional à distância entre duas cargas. Assim, ela diminui com o aumento do raio iônico.

Como os raios iônicos crescem no sentido: $Li^+ < Na^+ < K^+$, a solubilidade em água crescerá no sentido inverso: $KCl < NaCl < LiCl$.

b) De maneira geral, quanto menor o raio iônico, maior será a energia reticular do sal. E, quanto maior a energia reticular, maior será a temperatura de fusão.

Porém, os sais do lítio apresentam um acentuado teor covalente. Por esse motivo, eles são uma importante exceção a essa regra. Logo, a temperatura de fusão dos sais de lítio são baixas. Assim, a ordem de temperatura de fusão é:



Gabarito: discursiva

**51. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)**

Considere as seguintes comparações a respeito da temperatura de fusão de compostos iônicos:

I – NaF > KF

II – CaO > CaCO₃

III – CaO > NaCl

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I.

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

e) I, II e III.

Comentários

Devemos analisar a interação entre os íons. Quanto mais “forte” a interação maior a temperatura de fusão. Assim, podemos olhar alternativa por alternativa:

I – A diferença entre os compostos é apenas no cátion. Analisando o potássio e o sódio, podemos observar que o raio do potássio é maior e ambos possuem a mesma carga. Dessa forma, como o raio do flúor é muito pequeno, a interação será maior quando os raios forem próximos. Assim, concluímos que a temperatura de fusão de NaF é maior que a de KF.

II – Note que no composto CaCO₃ a interação entre íons é consideravelmente menor devido a ressonância. A carga fica deslocalizada e portanto a interação entre íons é mais fraca. Assim, temos que :
 $CaO > CaCO_3$

III – Apesar dos raios do sódio e cloro serem próximos, as suas cargas são +1 e -1, enquanto no CaCl₂, as cargas são +2 e -2. Assim, a interação presente no CaCl₂ é consideravelmente mais forte que a interação do NaCl. Com isso: $CaO > NaCl$

Por fim, podemos concluir que as 3 afirmativas são verdadeiras.

Gabarito: E



52. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No estudo de espectrometria de uma molécula de cloro (Cl_2), foram registrados os picos de emissão obtidos a partir dessa molécula. Sabendo que existem apenas dois isótopos estáveis do cloro e que foram observados três picos diferentes ordenados por ordem crescente das massas moleculares com magnitudes proporcionais a 1:4:4, determine o teor relativo dos isótopos do elemento:

- a) 20% e 80%
- b) 33,3% e 66,7%
- c) 40% e 60%
- d) 50% e 50%
- e) 35 % e 65%

Comentários

Somando as 3 abundâncias proporcionais, temos:

$$1 + 4 + 4 = 9$$

Dessa forma, a abundância de cada um dos picos é:

$$1 \rightarrow \frac{1}{9} \quad 4 \rightarrow \frac{4}{9} \quad 4 \rightarrow \frac{4}{9}$$

Como são 3 picos observados na proporção de 1:4:4. Podemos escrever o seguinte sistema:

$$\begin{cases} {}^{35}Cl - {}^{35}Cl : x \cdot x = x^2 \\ {}^{35}Cl - {}^{37}Cl : 4x \cdot (1 - x) = 4x - 4x^2 \\ {}^{37}Cl - {}^{37}Cl = (1 - x)(1 - x) = (1 - x)^2 \end{cases}$$

Dessa forma, podemos concluir que:

$$x^2 = \frac{1}{9} \therefore x = \frac{1}{3}$$

Assim, os teores são:

$$\frac{1}{3} \text{ e } \frac{2}{3}$$

Gabarito: B



IV – O elemento δ é o oxigênio. O índio forma o íon In^{3+} , enquanto o oxigênio forma o ânion O^{2-} . Portanto, usando a técnica da inversão dos coeficientes, podemos determinar que a fórmula do composto iônico formado por eles é In_2O_3 . Afirmação correta.

Gabarito: C

54. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O gálio é conhecido como um metal líquido, porque, quando pego com a mão, ele rapidamente derrete.

A respeito dessa situação, pode-se afirmar que o gálio:

- a) derrete porque sofreu uma reação química com a água do suor.
- b) se dissolve na água do suor, um processo completamente físico.
- c) após derretido, perde as suas propriedades de condutividade elétrica.
- d) a mão aumenta a temperatura do metal, fazendo que ela sofre uma fusão.
- e) a mão exerce pressão sobre o gálio, permitindo que ele sofra uma fusão.

Comentários:

O gálio é sólido à temperatura ambiente (25 °C), porém, se torna líquido a uma temperatura ligeiramente superior (29,8 °C). Portanto, ao entrar em contato com a mão, que se encontra a uma temperatura superior (36,5 °C), ele se funde.

Não se trata de uma dissolução nem de uma reação química. Trata-se apenas de uma fusão por aumento de temperatura.

Vale observar que o gálio é um metal, portanto, é condutor de eletricidade tanto no estado sólido como no estado líquido.

Gabarito: D

55. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes comparações a respeito do caráter covalente de compostos químicos:

I – $\text{LiF} > \text{LiCl}$.

II – $\text{PCl}_3 > \text{AsCl}_3$.

III – $\text{NCl}_3 > \text{OF}_2$.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA (S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II.
- d) Apenas II e III.
- e) Apenas III.



Comentários

Devemos nos lembrar que:

- Para compostos iônicos, o caráter covalente depende da diferença de eletronegatividade entre os elementos;
- Para compostos moleculares, o caráter covalente depende da eletronegatividade absoluta dos elementos.

I – Como o flúor é mais eletronegativo que o cloro, a diferença de eletronegatividade se torna muito grande. Portanto, LiF tem menor caráter covalente que LiCl. Afirmação incorreta.

II – Com o fósforo é mais eletronegativo que o arsênio, a molécula PCl_3 é mais eletronegativa que AsCl_3 . Afirmação correta.

III – Como o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio e o cloro é menos eletronegativo que o flúor, a afirmação está incorreta.

Gabarito: C

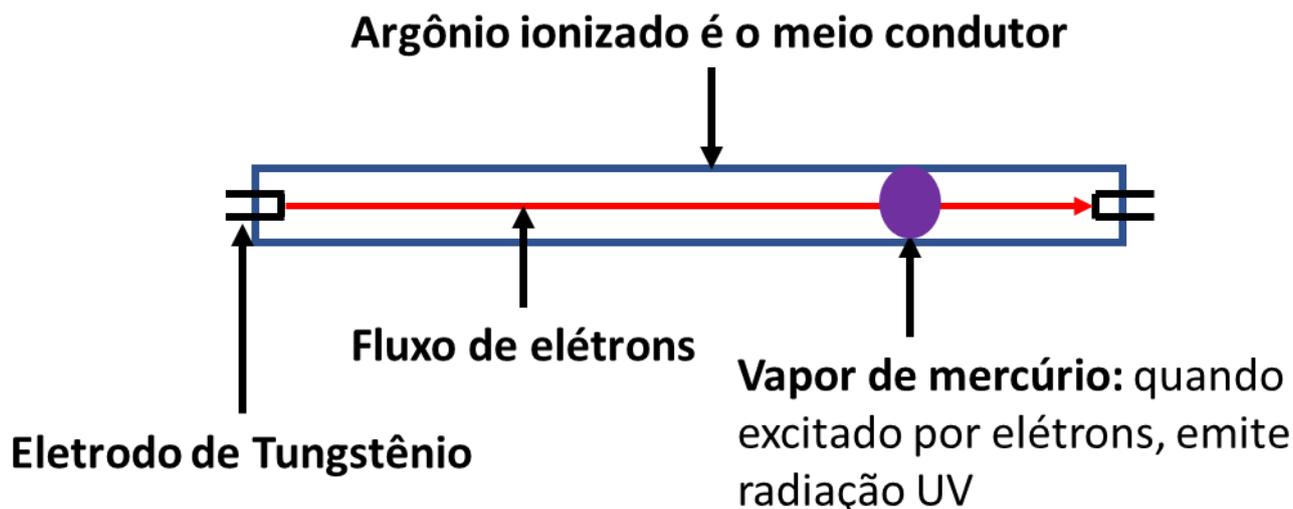
56. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Nas lâmpadas fluorescentes, átomos de vapor de mercúrio são atravessados por uma corrente elétrica e emitem luz. A respeito desse processo, pode-se afirmar que:

- a) O mercúrio sofre excitações eletrônicas, liberando energia na forma de luz quando sai do estado fundamental para um estado excitado.
- b) O mercúrio sofre excitações eletrônicas, absorvendo energia ao passar para um estado excitado. Ao retornar para o estado fundamental, ele libera energia na forma de luz.
- c) O mercúrio sofre excitações nucleares, liberando energia na forma de luz quando sai do estado fundamental para um estado excitado.
- d) O mercúrio sofre excitações nucleares, absorvendo energia ao passar para um estado excitado. Ao retornar para o estado fundamental, ele libera energia na forma de luz.
- e) O mercúrio reage quimicamente com o oxigênio presente no interior da lâmpada, liberando energia por meio de uma reação exotérmica.

Comentários

Vejamos um esquema da lâmpada fluorescente.



Quando o vapor de mercúrio recebe energia, ele atinge um estado excitado, ou seja, seus elétrons passam para subníveis de energia mais energéticos. Esse processo é endotérmico, ou seja, absorve energia.

Quando os elétrons retornam aos níveis fundamentais, ocorrerá a liberação de energia na forma de luz.

Gabarito: C

57. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A densidade é uma propriedade muito importante de ligas metálicas. Para que a liga apresente uma resistência adequada para uso como catalisador em um sistema eletroquímico, ela precisa ter densidade entre 15 e 20 g/cm³.

A platina é um material bastante usado para esse fim, porém, apresenta uma densidade muito elevada (21 g/cm³) e uma condutividade baixa em relação a outros metais.

A fim de resolver ambos os problemas, costuma-se adicionar prata, cuja densidade é igual a 10 g/cm³. O objetivo da prata é tanto de abaixar a densidade da liga como de melhorar sua condutividade.

Um engenheiro de materiais propôs a construção de uma liga metálica com 16% em massa de prata e 84% em massa de platina. Assinale a alternativa que apresenta a densidade dessa liga metálica:

- a) 17,5 g/cm³
- b) 17,8 g/cm³
- c) 18,2 g/cm³
- d) 18,5 g/cm³
- e) 19,2 g/cm³

Comentários:

Temos os seguintes dados para a questão:

$$d_{pt} = 21 \text{ g/cm}^3$$



$$d_{Ag} = 10 \text{ g/cm}^3$$

A massa da liga é dada pela soma das massas dos seus constituintes. Temos:

$$m_{liga} = m_{Ag} + m_{Pt}$$

Daí:

$$d_{liga} = \frac{m_{liga}}{V_{liga}} = \frac{m_{Ag} + m_{Pt}}{V_{liga}}$$

Vamos supor uma liga de 100 g. Dessa forma, teríamos 84 g de platina e 16 g de prata. Analisando as densidades de cada substância individualmente, podemos calcular seus volumes:

$$d_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{V_{Ag}}$$

$$10 = \frac{m_{Ag}}{V_{Ag}}$$

$$V_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{10} = \frac{16}{10} = 1,6 \text{ cm}^3$$

Também, temos para a platina:

$$d_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{V_{Pt}}$$

$$21 = \frac{m_{Pt}}{V_{Pt}}$$

$$V_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{21} = \frac{84}{21} = 4 \text{ cm}^3$$

Logo, como o volume da liga é dado pela soma dos volumes individuais de cada constituinte, vem:

$$V_{liga} = V_{Pt} + V_{Ag} = 4 + 1,6 = 5,6 \text{ cm}^3$$

Então, temos:

$$d_{liga} = \frac{m_{Ag} + m_{Pt}}{V_{liga}} = \frac{100}{5,6} = \frac{1}{0,056} = 17,8 \text{ g/cm}^3$$

Gabarito: B

58. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O teste de espectrofotometria é uma técnica de análise que permite a determinação precisa do teor de vários elementos químicos presentes em uma amostra.

Nesse teste, a amostra é aquecida a elevadas temperaturas, de modo que todas as ligações químicas são quebradas. Dessa forma, é possível captar o espectro de todos os átomos ali presentes.

Um professor de Química enviou para o teste a água do seu aquário marinho, obtendo, entre outros, os seguintes resultados:

Iodo: 22 µg/L

Estrôncio: 9,76 mg/L



A respeito desse teste, são feitas as seguintes afirmações:

- I – É impossível determinar se o iodo presente no aquário está na forma de íons iodeto ou iodato.
- II – Cada elemento químico pode ser identificado, pois emite um espectro de frequências diferente.
- III – O teor em massa de cada elemento químico pode ser identificado pela intensidade das raias espectrais características.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Devido à elevada temperatura, todas as ligações químicas foram quebradas, portanto, é impossível determinar a substância original à qual fazia parte o elemento. O espectrômetro só mede a massa do elemento químico presente na amostra. Afirmação correta.

II – Esse é o princípio básico do funcionamento do espectrômetro. Como cada elemento emite um espectro de frequências distinto, é possível diferenciá-los por meio desse equipamento. Afirmação correta.

III – É isso mesmo. A faixa de frequência identifica que elemento está presente. Porém, quanto maior a sua massa, maior será a intensidade das raias emitidas. Afirmação correta.

Gabarito: D

59. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um objeto de 2800 cm^3 foi construído com 75% de ouro em massa e 25% de uma liga metálica. Assinale a alternativa que indica a massa do objeto.

Dados: densidade do ouro = 20 g/cm^3 e densidade da liga metálica = 5 g/cm^3

- a) 32,0 kg
- b) 36,0 kg
- c) 38,5 kg
- d) 42,0 kg
- e) 45,5 kg



Comentários

Considere uma peça de 4g com a mesma constituição do objeto. Essa peça terá 3 g de ouro e 1 g da liga metálica. Podemos calcular o seu volume.

O volume de ouro na peça será igual à massa de ouro dividido pela densidade do metal.

$$V_{Au} = \frac{m_{Au}}{d_{Au}} = \frac{3}{20} \cong 0,15 \text{ cm}^3$$

$$V_{liga} = \frac{m_{liga}}{d_{liga}} = \frac{1}{5} \cong 0,2 \text{ cm}^3$$

Portanto, o volume total de 4 gramas da peça é igual a:

$$V_4 = V_{Au} + V_{liga} = 0,15 + 0,2 = 0,35 \text{ cm}^3$$

Podemos calcular a massa da peça de 2800 cm³ por uma Regra de Três.

$$\frac{m_{peça}}{2800} = \frac{4 \text{ g}}{0,35}$$

$$\therefore m_{peça} = \frac{2800}{0,35} \cdot 4 = \frac{2800}{0,35} \cdot 4 = 32000 \text{ g} = 32 \text{ kg}$$

Gabarito: D

60. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma agremiação esportiva do exército deseja organizar uma competição de futebol entre todas as unidades nacionais.

O campeão será agraciado com uma taça construída por uma peça de ouro 18 quilates, que é uma liga metálica que tem 3/4 de ouro e 1/4 de outro metal em massa.

A taça será feita com ouro 18 quilates maciço e terá 2400 cm³ de volume. Admitindo-se que a densidade do ouro seja igual a 20 g/cm³ e que a densidade do outro metal constituinte da liga seja de 10 g/cm³, assinale a alternativa que apresenta o valor aproximado da massa da taça:

- a) 40 kg
- b) 45 kg
- c) 50 kg
- d) 55 kg
- e) 60 kg

Comentários

Consideremos uma amostra que possua 4 gramas do referido material. Considerando a proporção em massa descrita do ouro 18 quilates, temos que o material é constituído por:



- 3 gramas de ouro;
- 1 grama do outro metal.

Com base nisso, podemos calcular os volumes de ouro e do outro metal presentes na ligação. Para isso, utilizaremos o conceito de densidade.

$$d = \frac{m}{V} \therefore V = \frac{m}{d}$$

Agora, podemos calcular os volumes de ouro e do outro metal envolvidos em 4 gramas de ouro 18 quilates.

$$V_{Au} = \frac{m_{Au}}{d_{Au}} = \frac{3}{20} = 0,06 \text{ cm}^3$$

$$V_{outro} = \frac{m_{outro}}{d_{outro}} = \frac{1}{10} = 0,10 \text{ cm}^3$$

Dessa forma, o volume corresponde às 4 gramas de ouro quilates.

$$\therefore V_{4g} = V_{Au} + V_{outro} = 0,06 + 0,10 = 0,16 \text{ cm}^3$$

Sabendo que a massa de 4 gramas de ouro 18 quilates corresponde ao volume de $0,16 \text{ cm}^3$. Podemos calcular a massa correspondente ao volume de 2400 cm^3 , usando uma Regra de Três.

$$\frac{m_{4g}}{V_{4g}} = \frac{m_{taça}}{V_{taça}}$$

$$\therefore m_{taça} = \frac{m_{4g}}{V_{4g}} \cdot V_{taça}$$

Vamos substituir os valores fornecidos no enunciado.

$$m_{taça} = \frac{4}{0,16} \cdot 2400 = \frac{400 \cdot 2400}{16}$$

Podemos simplificar 400 e 2400 por 4 com o denominador.

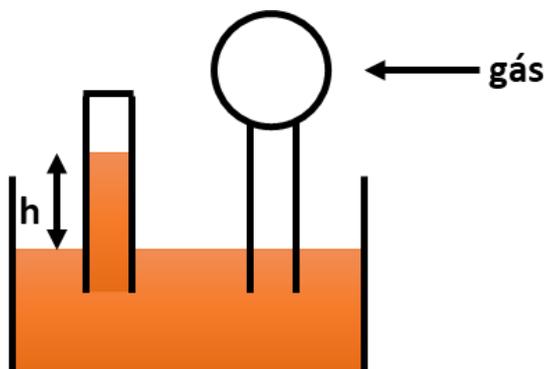
$$m_{taça} = \frac{100 \cdot 2400}{4} = 100 \cdot 600 = 60000 \text{ g} = 60 \text{ kg}$$

Gabarito: E



61. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em um experimento, um amálgama de ouro foi colocado em contato com uma amostra de 11 g de gás carbônico armazenado em um recipiente de 4,1 L à temperatura de 27 °C.



A pressão exercida pelo gás fez que o líquido escalasse pelas paredes de um pequeno tubo colocado sobre a superfície do líquido até atingir a altura $h = 90 \text{ cm}$. Considerando que a aceleração da gravidade local é $g = 10 \text{ m/s}^2$, determine a densidade aproximada do amálgama:

- a) $13,6 \text{ g/cm}^3$.
- b) 15 g/cm^3
- c) $16,7 \text{ g/cm}^3$
- d) $17,5 \text{ g/cm}^3$
- e) 18 g/cm^3

Comentários

Primeiramente, vamos calcular a pressão exercida pelo gás.

$$PV = nRT \therefore P = \frac{nRT}{V}$$

Vamos utilizar os dados fornecidos no enunciado. Podemos

$$M_{CO_2} = 1.12 + 2.16 = 44 \text{ g/mol}$$

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{11}{44} = 0,25 \text{ mol}$$

A temperatura foi fornecida igual a 27 °C. Devemos converter para Kelvin somando 273. Dessa forma, $T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$. Dessa forma, a pressão do gás é:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,25 \cdot 0,082 \cdot 300}{4,1} = 1,5 \text{ atm}$$

Como trabalharemos com hidrostática, precisamos converter essa pressão para as unidades do SI.

$$P = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Pela Hidrostática, a pressão exercida pelo gás deve ser contrabalançada pelo líquido que subiu pelo tubo. Dessa forma:

$$P = dgh$$

$$1,5 \cdot 10^5 = d \cdot 10 \cdot 0,9$$



$$\therefore d = \frac{1,5 \cdot 10^5}{10 \cdot 0,9} = \frac{1,5}{0,9} \cdot 10^4 = 1,67 \cdot 10^4 = 16,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

Por fim, vamos converter a densidade das unidades do SI para as unidades fornecidas no enunciado.

$$d = 16,7 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 16,7 \cdot 10^3 \cdot \frac{10^{-3} \text{g}}{10^{-6} \text{mL}} = 16,7 \text{ g/mL}$$

Gabarito: C
