



Aula 04 – Ligações Iônicas

ITA 2021

Professor Thiago Cardoso

Sumário

Apresentação da Aula	4
<i>Ligações Iônicas nas Provas do ITA/IME</i>	4
1. Propriedades Químicas Periódicas	4
<i>1.1. Eletronegatividade</i>	5
1.1.1. Fila de Eletronegatividade	6
1.1.2. Eletronegatividade de Pauling.....	7
1.1.3. Eletronegatividade de Mulliken.....	9
1.1.4. Eletronegatividade de Allred-Rochow	9
<i>1.2. Eletropositividade ou Caráter Metálico</i>	10
<i>1.3. Densidade e Temperaturas de Fusão e Ebulição</i>	11
2. Tipos de Ligações	12
<i>2.1. Ligação Covalente</i>	15
2.1.1. Sólidos Covalentes.....	18
<i>2.2. Ligação Iônica</i>	19
2.2.1. Íons Compostos	23
3. Ligação Iônica	26
<i>3.1. Cristais Iônicos</i>	26
3.1.1. Empacotamento	28
3.1.2. Célula Unitária	29
<i>3.2. Caráter Covalente</i>	29
<i>3.3. Ciclo de Haber-Born</i>	30
3.3.1. Substâncias Simples no Estado Padrão.....	31
3.3.2. Formação dos Íons.....	33
3.3.3. Energia Reticular.....	38
<i>3.4. Temperatura de Fusão</i>	41
<i>3.5. Solubilidade em Água</i>	42
3.5.1. Breve Estudo sobre a Molécula de Água.....	42
3.5.2. Fases da Dissolução	42
3.5.3. Influência da Energia Reticular	43



3.5.4. Influência da Energia de Solvatação	44
3.5.5. Regras de Solubilidade.....	46
4. Ligação Metálica	50
4.1. Modelo do Mar de Elétrons.....	50
4.2. Ligações Intermediárias	52
4.2.1. Fluoreto de Hidrogênio (HF).....	53
4.2.2. Fluoreto de Berílio (BeF ₂)	54
4.2.3. Dissulfeto de Ferro (FeS ₂)	56
4.2.4. Mercúrio (Hg)	57
5. Lista de Questões Propostas	58
6. Gabarito.....	71
7. Lista de Questões Comentadas	72
8. Considerações Finais.....	103
Referências.....	104



Apresentação da Aula

Olá, Alunos, sejam bem-vindos a mais uma aula de Química. Nessa aula, vamos começar a falar sobre as Ligações Químicas.

A meu ver, trata-se de um dos assuntos mais importantes do nosso curso, pois, além de ser cobrado diretamente muito frequentemente, constitui a base para entender todo o restante da Química Inorgânica e também a Química Orgânica. Nesse capítulo, teremos a base para entender a maior parte das reações químicas e tendências dos elementos para atingir a estabilidade.

Tamanho é a importância desse capítulo que o fracionaremos em 2 aulas:

- Na presente aula, apresentaremos as Ligações Iônicas e as propriedades dos compostos iônicos e metálicos;
- Na segunda aula, falaremos sobre as Ligações Covalentes;

Ligações Iônicas nas Provas do ITA/IME

Do assunto de Ligações Químicas, as Ligações Iônicas historicamente são as menos cobradas.

O ITA, particularmente, gosta muito de explorar a Solubilidade de Sais, o que aparece em muitas questões de Reações Inorgânicas.

No mais, é importante saber bem esse capítulo, pois, nas vezes em que é cobrado, as questões costumam ser bem aprofundadas.

É como eu sempre digo para os meus alunos: “Ligações Iônicas nunca cai na prova. Só caiu no teu ano. E aí?”

A concorrência no ITA/IME é extremamente pesada. Se você deixa um assunto de lado, você tem chances grandes de conhecer o Silas. Silas Cou.

1. Propriedades Químicas Periódicas

As propriedades químicas periódicas também são influenciadas pela posição do elemento na Tabela Periódica, porém, elas não são absolutas e **dependem da substância em que está inserido o elemento químico**.

São elas:

- Eletronegatividade;
- Eletropositividade;
- Caráter Metálico.

Esse detalhe pode ser explorado em questões de prova por um examinador mais maldoso e detalhista. Enquanto a afinidade eletrônica de um elemento é absoluta, a sua eletronegatividade é relativa.



Vejamos na definição de eletronegativa o porquê.

1.1. Eletronegatividade

A eletronegatividade de um elemento é a sua **tendência** de puxar os elétrons **de uma ligação química**.

Sendo assim, essa propriedade se distingue da afinidade eletrônica (ou eletroafinidade) pela situação em que ela é avaliada. Vamos diferenciar.



Afinidade Eletrônica }
Eletronegatividade } } é a tendência de puxar os elétrons } **no estado gasoso**
} } } **de uma ligação química**

A eletronegatividade, portanto, só pode ser definida em uma ligação química, podendo, inclusive, variar de acordo com a substância em que o elemento está localizado.

Por causa disso, é bastante complicado criar uma tabela com valores de eletronegatividade dos elementos químicos. Normalmente, o que se faz é **uma estimativa** com base em outras propriedades químicas.

Para isso, devemos, primeiramente, pensar nos fatores que devem influenciar essa propriedade periódica.

Como a eletronegatividade consiste em puxar os elétrons de uma ligação química, o núcleo atrairá mais intensamente um elétron externo quando:

- A carga nuclear efetiva sobre o próximo subnível em que ainda cabem elétrons for muito grande.
- O raio atômico covalente do átomo for pequeno.

As razões para isso são simples de entender com base na Lei de Coulomb, que diz que a força de atração entre duas cargas é diretamente proporcional ao módulo delas e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre elas.

Com base nisso, podemos já concluir que a eletronegatividade deve crescer no mesmo sentido da afinidade eletrônica. Ou seja, ela cresce para a direita no sentido dos halogênios e para cima, no sentido do **flúor**, que é o elemento mais eletronegativo da Tabela Periódica.



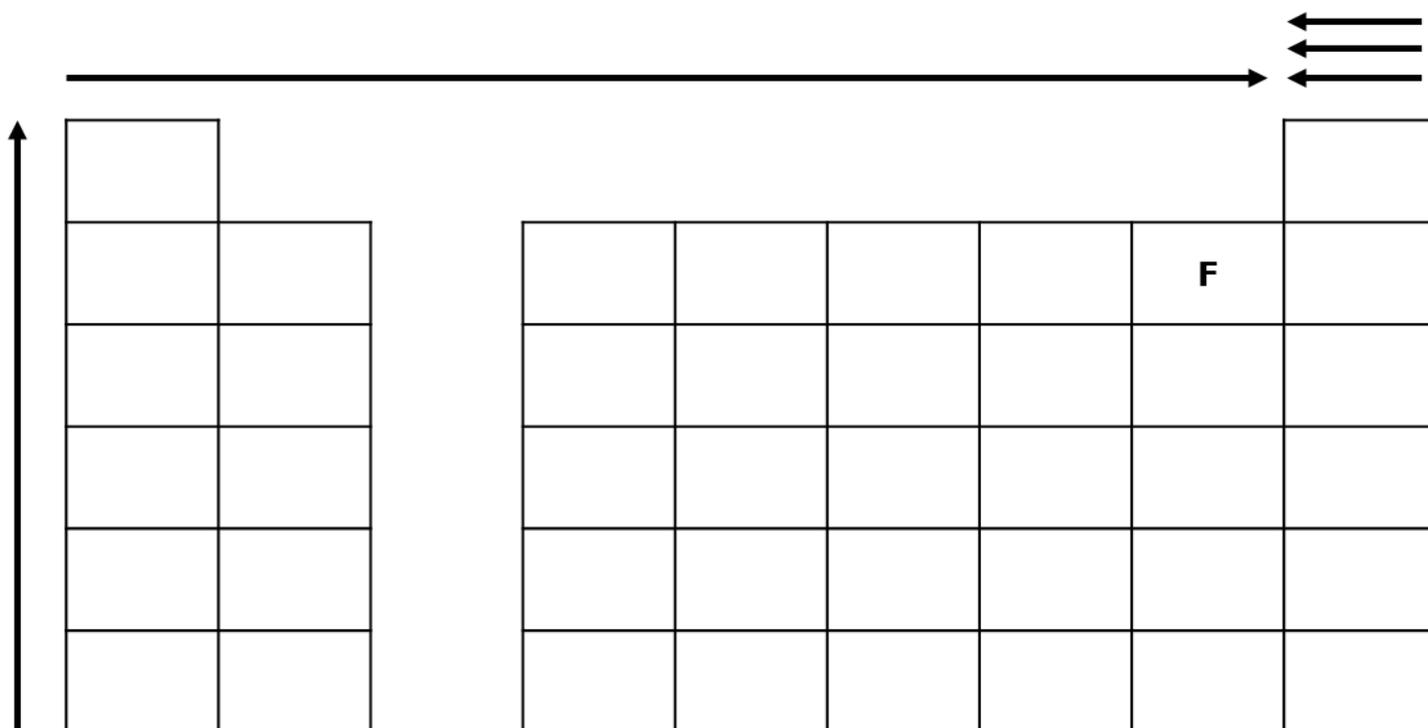


Figura 1: Sentido de Crescimento da Eletronegatividade na Tabela Periódica

A carga nuclear efetiva dos gases nobres sobre os elétrons da sua camada de valência é muito grande, porém, essa camada já está cheia. Se um gás nobre receber um novo elétron, ele fará em um novo nível de energia que estará vazio. Por exemplo, no caso do neônio.

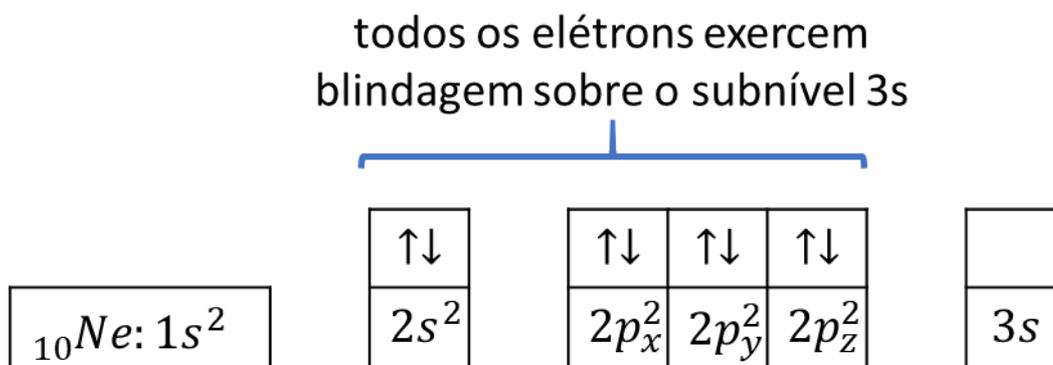
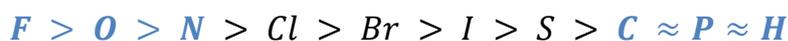


Figura 2: Blindagem sobre potenciais elétrons no subnível 3s do Neônio

Como a blindagem sobre os elétrons que poderiam ser alocados no subnível **3s** do neônio seria muito grande, é de se esperar que esse gás nobre possua baixa eletronegatividade. Pelo mesmo motivo, o neônio também apresenta baixa afinidade eletrônica.

1.1.1. Fila de Eletronegatividade

A eletronegatividade é uma propriedade tão importante que, além do sentido de crescimento na Tabela Periódica, é importante também que você aprenda a Fila de Eletronegatividade, que traz os elementos mais eletronegativos.



Existem algumas frases que você pode utilizar para decorar essa sequência.

Fui **O**ntem **N**o **C**lube **B**rasileiro **I** só **C**omi **P**ão **H**olandês
Fui **O**ntem **N**o **C**lube **B**riguei **I** Saí **C**orrendo **P**ro **H**ospital

As partes mais importantes dessa fila são exatamente o começo e o final. Falaremos mais sobre o FON (flúor, oxigênio e nitrogênio) no Capítulo sobre Forças Intermoleculares, já que eles são os únicos que provocam a formação de **pontes de hidrogênio**. Falaremos sobre o CPH na Química Orgânica.

1.1.2. Eletronegatividade de Pauling

Pauling propôs que a diferença de eletronegatividade entre dois elementos seria calculada pela expressão:

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{E_d(AB) - \frac{E_d(AA) + E_d(BB)}{2}}$$

Eu nunca vi essa expressão ser cobrada diretamente em questões de prova. Portanto, considero uma prática delicada

Na expressão acima, E_d se refere à energia de dissociação de moléculas, também conhecida como **energia de ligação**. A energia de ligação deve ser sempre aferida com a molécula no estado gasoso. Por exemplo, a energia de ligação do HBr é a energia necessária para a seguinte reação.



Com base nas energias de dissociação de várias moléculas, pode-se construir a Figura 3, em que apresentamos a Eletronegatividade de Pauling de diversos elementos.



H 2,20						He	
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,12	I 2,66	Xe
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po	At	Rn

Apesar de serem metais,
possuem eletronegatividade
muito elevada

Figura 3: Escala de Eletronegatividade de Pauling

Na Escala de Pauling, raramente são medidas as eletronegatividades dos gases nobres, porque, é muito difícil formar moléculas formadas unicamente por esses gases, como Xe_2 ou Ne_2 . Atualmente já são conhecidos compostos com gases nobres, porém, quando se apresentam na forma de substâncias simples, eles se encontram sempre como átomos isolados, não como moléculas diatômicas ou de qualquer outra quantidade de átomos.

Na Figura 3, foram destacadas duas regiões: em vermelho, os elementos mais eletronegativos da Tabela Periódica; e em verde, alguns elementos que, apesar de serem metais, possuem eletronegatividade muito elevada.

A elevada eletronegatividade dos metais destacados em verde terá consequências em relação a seus compostos, como será tratado quando falarmos das Ligações Químicas. Aguarde para ver, pois há consequências interessantíssimas.

A meu ver, um dos maiores problemas da Eletronegatividade de Pauling é que ela busca estimar uma propriedade que depende de uma ligação química – no caso, a eletronegatividade, a partir de propriedades que são mensuradas no estado gasoso – no caso, as energias de ligação.

Como são duas situações, é natural que apareçam alguns erros. Por exemplo, na Escala de Pauling, a eletronegatividade do nitrogênio é menor que a do cloro.

1.1.3. Eletronegatividade de Mulliken

O grande mérito de Mulliken é que ele foi o primeiro a elaborar uma estimativa da eletronegatividade para o elemento isolado. Note que Pauling apenas estimava as diferenças de eletronegatividade entre dois elementos.

Na Escala de Pauling, surgiam várias discrepâncias, pois seria necessário sempre utilizar um elemento auxiliar. Por exemplo, suponha que desejamos estimar a eletronegatividade do nitrogênio pela Escala de Pauling.

É bastante possível que, ao examinar a dissociação da molécula NH_3 , N_2 e H_2 obtenhamos um valor diferente do que seria obtido examinando as dissociações das moléculas NF_3 , N_2 e F_2 .

Mulliken propôs que a eletronegatividade de um elemento poderia ser obtida como a média aritmética entre a energia de ionização e a afinidade eletrônica.

$$\chi = \frac{EI + EA}{2}$$

Naturalmente, houve uma mistura de conceitos, o mesmo problema que havia na Escala de Pauling. A eletronegatividade é uma propriedade que o elemento apresenta quando está inserido em uma substância química. Por outro lado, a energia de ionização e a afinidade eletrônica devem ser medidas com o elemento isolado no estado gasoso.

Observe que o nitrogênio possui baixíssima afinidade eletrônica – menor até mesmo que a do carbono – e que o oxigênio possui baixíssima energia de ionização – menor que a do nitrogênio e muito próxima do carbono. Apesar disso, o nitrogênio e o oxigênio são elementos bastante eletronegativos.

1.1.4. Eletronegatividade de Allred-Rochow

A eletronegatividade de Allred-Rochow leva em consideração somente a carga nuclear efetiva e o raio covalente do elemento.

Essa escala leva em consideração alguns fatores para calibrar os valores calculados por esse método, de modo que fossem os mais próximos possíveis da Escala de Pauling.

$$\chi = 3590 \cdot \frac{Z_{ef}}{r_{cov}^2} + 0,744$$



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 4: Escala de Eletronegatividade de Allred-Rochow

É importante registrar que os valores calculados para a eletronegatividade de diversos elementos são apenas estimativas. Na realidade, a eletronegatividade depende da substância em que aparece o elemento químico e, portanto, não existe um valor absoluto para esse parâmetro.

O que eu considero mais importante é fixar bem o conceito de que a eletronegatividade se relaciona com a tendência de um átomo puxar os elétrons de uma ligação química.

1.2. Eletropositividade ou Caráter Metálico

A eletropositividade, também denominada caráter metálico, é mais aplicada para os metais. E, portanto, é mais útil no estudo das Ligações Iônicas.

Pode ser entendida como a tendência de perder elétrons numa ligação química. Trata-se, portanto, do oposto do conceito de **eletronegatividade**.

A eletropositividade, portanto, cresce no sentido oposto da eletropositividade.

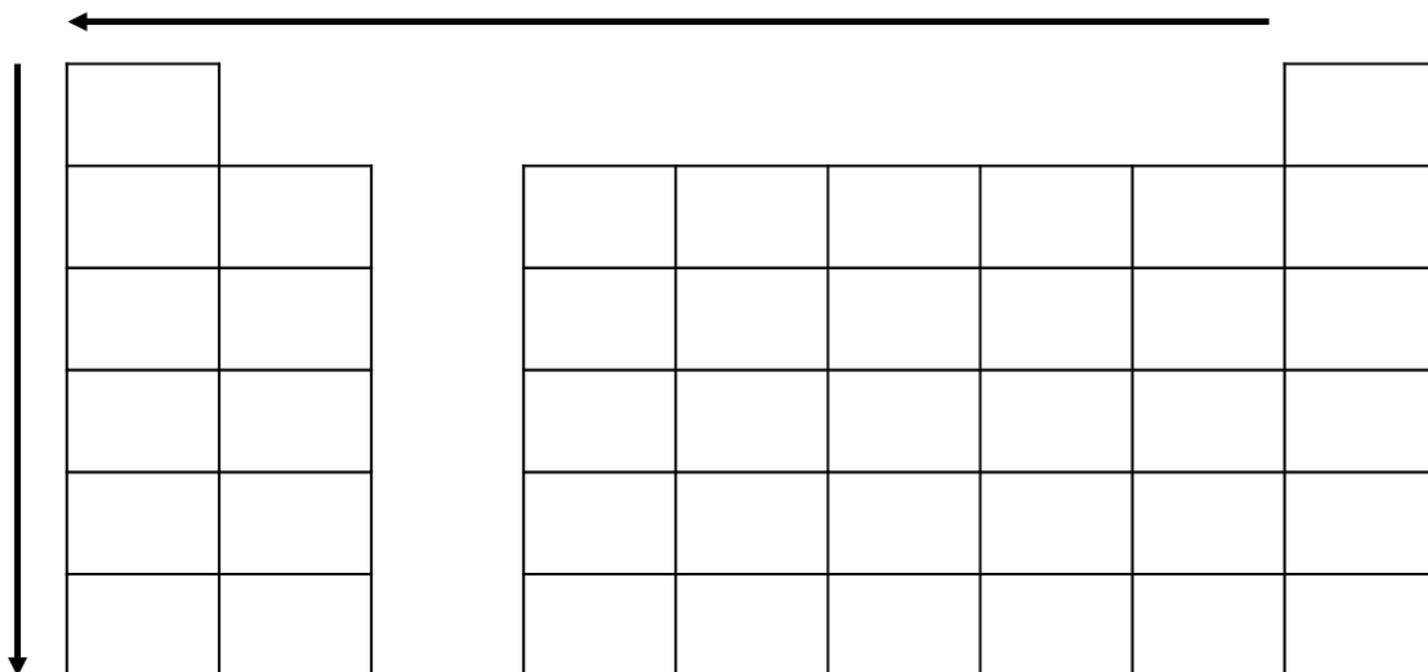


Figura 5: Comportamento da Eletropositividade na Tabela Periódica

1.3. Densidade e Temperaturas de Fusão e Ebulição

Essas são as principais propriedades físicas em que temos interesse de estudo. Na Tabela Periódica, elas crescem para baixo e para o centro.

Os metais de transição são os que apresentam os maiores valores de ambas as propriedades.

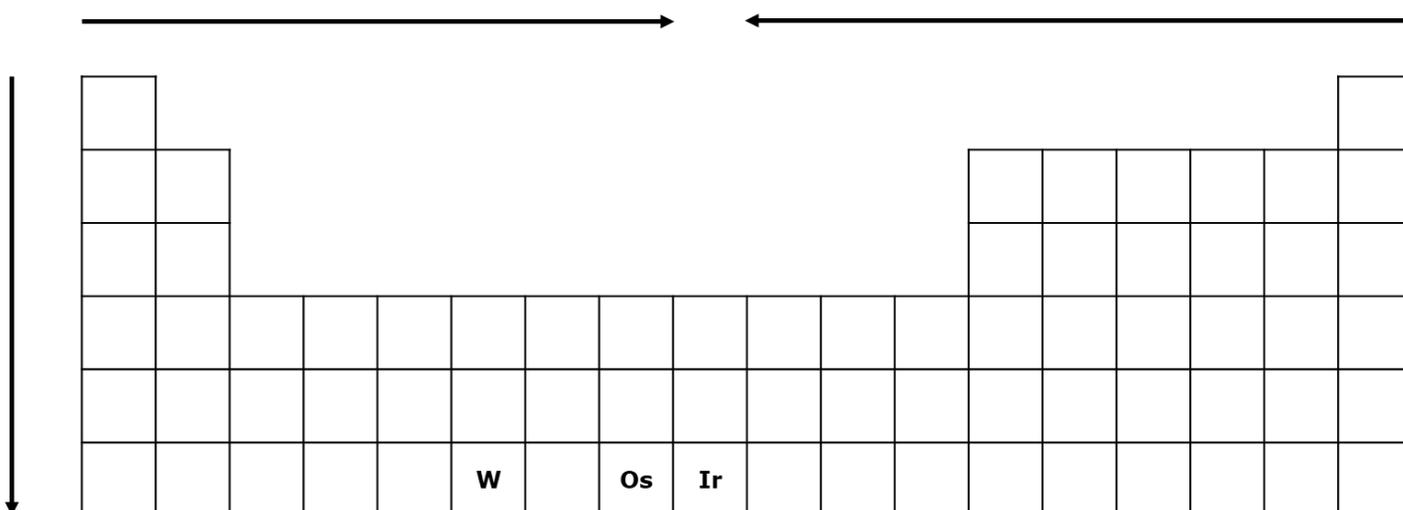


Figura 6: Comportamento da Densidade e das Temperaturas de Fusão e Ebulição na Tabela Periódica

O ósmio (Os) e o irídio (Ir) são os elementos mais densos da Tabela Periódica. À temperatura e pressão ambientes, suas densidades são de aproximadamente $22,6 \text{ g/cm}^3$ – há pequenas divergências sobre qual dos dois é o mais denso, pois, dependendo da forma como é feita a medida,

chega-se a conclusões diferentes, mas, normalmente, considera-se o ósmio ligeiramente mais denso que o irídio.

Por sua vez, o tungstênio é o elemento que apresenta o maior ponto de ebulição da Tabela Periódica, em torno de 5500 °C. Esse elemento é utilizado para construir os filamentos de lâmpadas incandescentes. O seu uso mais comum é na fabricação de carbeto de tungstênio, que é um material muito duro, que pode ser usado como abrasivo industrial.

Um fato interessante a se comentar a respeito das temperaturas de fusão e ebulição é que o carbono (C) e o silício (Si) se apresentam como sólidos covalentes na temperatura ambiente. E uma das características desse tipo de material **são os altíssimos pontos de fusão e ebulição.**

Os alótropos do carbono e silício normalmente se decompõem a temperaturas muito altas, acima de 3000 °C, quando começam a fundir.

2. Tipos de Ligações

Como vimos no capítulo sobre Propriedades Periódicas, os gases nobres têm uma eletrosfera bastante estável. Isso se deve ao fato de que eles possuem elevada energia de ionização, o que significa pequena tendência a perder elétrons, e baixa afinidade eletrônica, o que significa pequena tendência a doar elétrons.

Nas outras famílias, a situação é diferente. Alguns elementos são bastante eletronegativos, portanto, tendem a formar ligações químicas, de modo a ganhar elétrons. Outros elementos, principalmente os metais, são bastante eletropositivos, portanto, tendem a formar ligações químicas, de modo a perder elétrons.

Existem três modelos básicos de ligações químicas. São elas:

- Ligação Covalente;
- Ligação Iônica;
- Ligação Metálica

De maneira geral, podemos estabelecer que o tipo de ligação química formada depende das eletronegatividades dos elementos envolvidos.





Figura 7: Tipos de Ligações Químicas

Nessa seção, vamos apresentar brevemente esses três tipos de ligação, pois isso já vai te dar munção para enfrentar muitos tipos de questões de provas. A seguir, faremos uma análise mais detida.

Nessa seção, ensinaremos como utilizar a Regra do Octeto em cada um dos tipos de ligação. Portanto, esse trecho da aula não é recomendado para os alunos mais avançados. Se você em um nível mais avançado, pode pular essa seção.

Regra do Octeto

A Regra do Octeto estabelece que os átomos adquirem estabilidade quando adquirem a configuração eletrônica dos gases nobres, ou seja, 8 elétrons na camada de valência (exceto o hélio, cuja configuração é $1s^2$).

Além disso, devemos notar que os metais tendem a perder elétrons e que os não-metais tendem a ganhar elétrons. Os semimetais, por sua vez, só participam de ligações covalentes, compartilhando elétrons até atingir o octeto.

Vamos esquematizar a Regra do Octeto na Tabela Periódica.



1 H 1.0079 Hydrogen																	2 He 4.0026 Helium
3 Li 6.941 Lithium	4 Be 9.0122 Beryllium											5 B 10.811 Boron	6 C 12.011 Carbon	7 N 14.007 Nitrogen	8 O 15.999 Oxygen	9 F 18.998 Fluorine	10 Ne 20.180 Neon
11 Na 22.990 Sodium	12 Mg 24.305 Magnesium											13 Al 26.982 Aluminum	14 Si 28.086 Silicon	15 P 30.974 Phosphorus	16 S 32.065 Sulfur	17 Cl 35.453 Chlorine	18 Ar 39.948 Argon
19 K 39.098 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.956 Scandium	22 Ti 47.867 Titanium	23 V 50.942 Vanadium	24 Cr 51.996 Chromium	25 Mn 54.938 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.933 Cobalt	28 Ni 58.693 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.39 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.630 Germanium	33 As 74.922 Arsenic	34 Se 78.96 Selenium	35 Br 79.904 Bromine	36 Kr 83.60 Krypton
37 Rb 85.468 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.906 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.906 Niobium	42 Mo 95.94 Molybdenum	43 Tc 98 Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 101.07 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.87 Silver	48 Cd 112.41 Cadmium	49 In 114.82 Indium	50 Sn 118.71 Tin	51 Sb 121.76 Antimony	52 Te 127.60 Tellurium	53 I 126.90 Iodine	54 Xe 131.29 Xenon
55 Cs 132.91 Cesium	56 Ba 137.33 Barium	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.95 Tantalum	74 W 183.84 Tungsten	75 Re 186.21 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.22 Iridium	78 Pt 195.08 Platinum	79 Au 196.97 Gold	80 Hg 200.59 Mercury	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98 Bismuth	84 Po 209 Polonium	85 At 210 Astatine	86 Rn 222 Radon
87 Fr 223 Francium	88 Ra 226 Radium	89-103 Ac-Lr	104 Rf 261 Rutherfordium	105 Db 262 Dubnium	106 Sg 266 Seaborgium	107 Bh 264 Bohrium	108 Hs 268 Hassium	109 Mt 268 Meitnerium	110 Uun 271 Ununnilium	111 Uuu 272 Unununium	112 Uub 277 Ununbium	113 Uut 278 Ununtrium	114 Uuq 285 Ununquadium	115 Uup 284 Ununpentium	116 Uuh 285 Ununhexium	117 Uus 289 Ununseptium	118 Uuo 289 Ununoctium

Figura 8: Regra do Octeto na Tabela Periódica

Pela Regra do Octeto:

- Os metais alcalinos (exceto o hidrogênio) perdem 1 elétron;
- O hidrogênio normalmente ganha 1 elétron;
- Os metais alcalino-terrosos perdem 2 elétrons;
- Os calcogênios (família VI-A) ganham 2 elétrons;
- Os halogênios (família VII-A) ganham 1 elétron.
- Os gases nobres (família VIII-A) dificilmente reagem, pois já possuem a eletrosfera estável com 8 elétrons;

É importante registrar que a Regra do Octeto:

- Não se aplica aos metais de transição;
- Tem várias exceções, que serão estudadas em momento oportuno.



2.1. Ligação Covalente

A ligação covalente é formada por dois elementos que apresentam tendência a ganhar elétrons, ou seja, dois elementos eletronegativos ou, ainda, por dois ametais.

Na ligação covalente, dois átomos **compartilham elétrons**, como ilustrado na Figura 9.

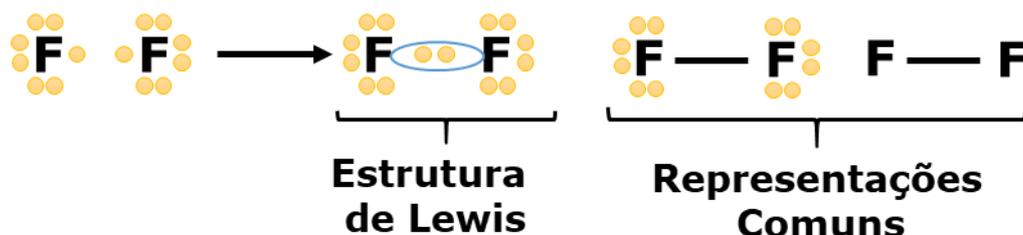


Figura 9: Estrutura de Lewis para a Molécula F₂

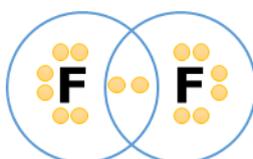
A Figura 9 traz a Estrutura de Lewis da molécula F₂.

Tomemos, como exemplo, o átomo de flúor, que possui 7 elétrons na camada de valência. Cada um deles precisaria de mais um elétron para atingir o octeto – 8 elétrons na camada de valência.

Por isso, dois átomos de flúor podem se juntar e formar a molécula F₂. Nessa molécula, dois átomos compartilham um elétron. Essa ligação pode ser representada por meio de uma **Estrutura de Lewis**. Nessa estrutura, representamos:

- **os pares elétrons ligantes**, que são os pares de elétrons compartilhados entre os dois átomos. Eles podem ser circutados ou representados por um segmento de reta;
- **os pares de elétrons não-ligantes**, que são sempre vistos agrupados em duplas. Embora não façam parte da ligação covalente, eles influenciam na geometria da molécula e, conseqüentemente, nas suas propriedades.

Nessa estrutura, podemos visualizar que ambos os átomos passaram a ter 8 elétrons na sua camada de valência, atingindo a estabilidade preconizada pela Regra do Octeto.



Vale lembrar que a Regra do Octeto não serve como uma referência global para a estabilidade de todos os elementos. Veremos ao decorrer das nossas aulas de Ligações Químicas situações em que átomos atingem a estabilidade com um número diferente de elétrons. Aguarde e verá.

Mas, por hora, vamos nos restringir à Regra do Octeto.

Consideremos, agora, a molécula de água, que é formada por oxigênio (família VI-A) e hidrogênio (família I-A). O oxigênio possui 6 elétrons na camada de valência, portanto, precisa formar duas ligações covalentes para atingir o octeto. Já o hidrogênio possui apenas um elétron na

camada de valência, mas atinge o octeto com dois elétrons, pois iguala a sua eletrosfera à do hélio. Logo, ele precisa fazer exatamente uma ligação.

Se o hidrogênio só pode formar uma ligação, mas o oxigênio precisa formar duas ligações, como eles podem formar um composto?



Figura 10: Molécula de Água

Eu considero bastante relevante que os dois pares de elétrons sobre o átomo de oxigênio sejam exibidos, tendo em vista que eles serão responsáveis por muitas propriedades dessa molécula que estudaremos ao longo do nosso curso.

Outro composto interessante formado entre o hidrogênio e o oxigênio é o **peróxido de hidrogênio**. A água oxigenada é uma solução de peróxido de hidrogênio em água.



Figura 11: Molécula de Peróxido de Hidrogênio

As ligações covalentes também podem ser duplas ou triplas. Por exemplo, no caso da molécula de oxigênio (O_2). Como oxigênio, que é da família VI-A, possui 6 elétrons na camada de valência, ele precisa formar duas ligações.

Por esse motivo, a molécula de oxigênio (O_2) é formada por uma ligação dupla.



Figura 12: Moléculas de Oxigênio (O_2)

Uma ligação tripla acontece na molécula de nitrogênio gasoso (N_2). O nitrogênio pertence à família V-A, portanto, possui cinco elétrons na camada de valência. Para chegar ao octeto, cada átomo precisa receber três elétrons. Sendo assim, eles podem compartilhar três elétrons, de modo que ambos os átomos chegam ao octeto.



Figura 13: Molécula de Nitrogênio

É interessante dizer que **as ligações duplas e triplas normalmente só são observadas com elementos do segundo período**, sendo a ligação $S = O$ uma das poucas exceções. Por exemplo, o fósforo, que também pertence à mesma família do nitrogênio, não forma a molécula P_2 com uma ligação tripla, mas sim, a interessante molécula P_4 , em que os quatro átomos de fósforo formam um tetraedro.

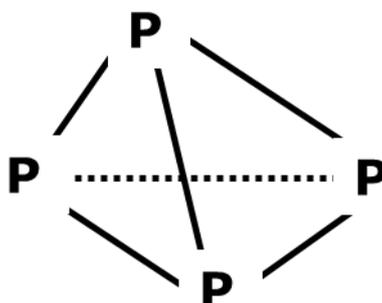
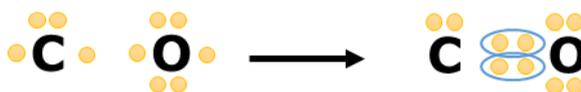


Figura 14: Molécula de Fósforo Branco (P_4)

Uma ligação covalente também pode acontecer entre um átomo que já possui o octeto completo e outro átomo que precise receber um par de elétrons. Esse tipo de ligação é chamada de **ligação dativa ou coordenada**. É o caso das moléculas CO e SO_2 .

No monóxido de carbono (CO), tem-se um elemento da família IV-A (o carbono), que possui quatro elétrons na sua camada de valência, portanto, precisa receber 4 elétrons, e o oxigênio (família VI-A), que possui seis elétrons na camada de valência, portanto, precisa receber 2 elétrons.

Quando os dois elementos formam uma ligação dupla, vemos que o oxigênio já atingiu o octeto, pois recebeu os dois elétrons de que precisava. Porém, o carbono ainda não atingiu – ele tinha quatro elétrons, recebeu dois e passou a ter seis.



A solução para que os dois elementos formem a molécula diatômica (CO) é que o oxigênio deve doar um par de elétrons para a ligação. Não se trata de uma ligação iônica, pois os dois elétrons não são doados inteiramente para o carbono, mas sim eles são compartilhados.



Figura 15: Molécula de Monóxido de Carbono (CO)

Existem várias formas de representar a ligação dativa ou coordenada. A mais comum é pela seta da Figura 15. Essa representação facilita bastante a visualização de que ambos os elementos estão cumprindo a Regra do Octeto. Vejamos:

- As duas ligações comuns indicam que o oxigênio recebeu dois elétrons. Como ele já tinha seis, passou a ter oito elétrons na camada de valência;
- O carbono recebeu dois elétrons vindos de ligações comuns e mais dois vindos de uma ligação dativa. Portanto, se ele tinha quatro elétrons na camada de valência, passou a ter oito.

Outras duas representações para a ligação dativa também são bastante comuns. Em uma delas, a ligação é representada simplesmente da mesma forma que uma ligação comum. Isso acontece, porque, uma vez formadas, as ligações comum e dativa são exatamente iguais, ou seja, possuem exatamente as mesmas propriedades.



Figura 16: Formas de Representar a Ligação Dativa

Outra representação, particularmente útil na Química Orgânica, é representar como uma ligação comum, mas assinalar o átomo doador dos elétrons com uma carga positiva e o outro átomo com uma carga negativa.

O mais comum é usar a seta na Química Inorgânica e as cargas +/- na Química Orgânica.

Essa representação também ilustra a Regra do Octeto. Note que o oxigênio tem uma carga positiva, portanto, passou a ter 5 elétrons na camada de valência. Ao ganhar 3 elétrons nas ligações, atingiu 8 elétrons na camada de valência.

Analogamente, o carbono com uma carga negativa possui 5 elétrons na camada de valência. Ao ganhar 3 elétrons, também atingiu os 8 elétrons.

É interessante o caso dos compostos formados pelo oxigênio (O) e pelo enxofre (S), ambos da família VI-A. Tendo por base somente a Regra do Octeto, poderíamos esperar que eles formassem a molécula diatômica SO , que seria bem parecida com a molécula O_2 .



Figura 17: Molécula de SO (que não existe)

Porém, o monóxido de enxofre (SO) não existe. Os únicos compostos binários formados pelo enxofre e oxigênio são o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3). A forma mais usual de tratar essas moléculas é supondo que elas são formadas por uma ligação dupla $\text{S}=\text{O}$ e as demais ligações são dativas.

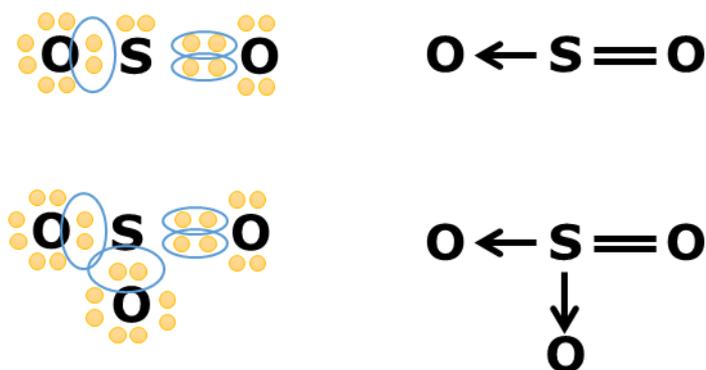


Figura 18: Moléculas de SO_2 e SO_3

2.1.1. Sólidos Covalentes

Uma molécula é um conjunto pequeno e bem definido de átomos unidos por ligações covalentes. São exemplos de moléculas todas as que foram abordadas na seção anterior.



As moléculas são unidas por forças intermoleculares.

É importante diferenciar as moléculas dos sólidos covalentes, que, apesar de também serem formados por ligações covalentes, possuem um conjunto ilimitado de átomos. O caso mais conhecido é o diamante.

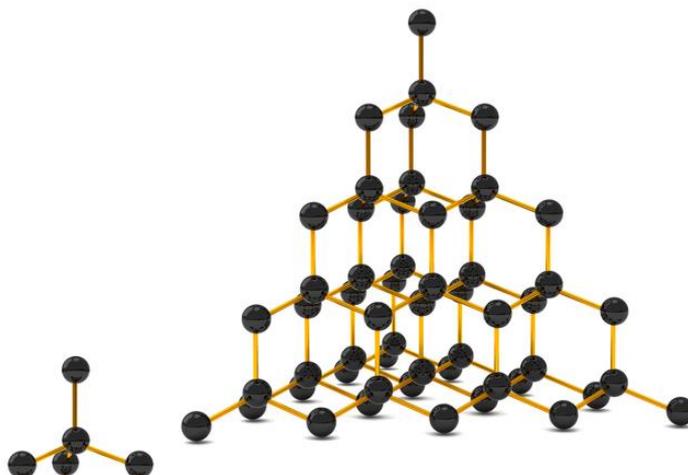


Figura 19: Estrutura do Diamante (fonte: [1])

No canto inferior esquerdo da Figura 19, deixamos uma célula unitária do cristal, que é a unidade estrutural que se repetirá constantemente em toda a sua estrutura.

Nessa célula unitária, tem-se um átomo de carbono que ocupa o centro de um tetraedro, cujos vértices são formados por outros quatro átomos de carbono.

Cada um desses átomos será também o centro de um tetraedro, cujos vértices são quatro átomos de carbono. Cada um desses quatro átomos também será o centro de um tetraedro, cujos vértices são outros quatro átomos de carbono. E, assim, a estrutura vai crescendo indefinidamente.

Também não existe um limite para o número de átomos que compõem a estrutura do material. Por isso, o diamante também não é formado por moléculas, mas é sim uma estrutura ilimitada.

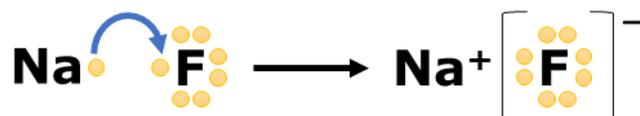
Outros exemplos de sólidos covalentes são o grafite, que também é uma variedade alotrópica do carbono, a sílica (SiO_2).

2.2. Ligação Iônica

A ligação iônica é formada por um elemento que apresenta tendência a ganhar elétrons com outro elemento que apresenta tendência a perder elétrons. Ou seja, é formada por um elemento muito eletronegativo e por outro eletropositivo. Podemos, ainda, dizer que é feita entre um metal e um ametal.



Nesse tipo de ligação, considera-se que o átomo de elemento mais eletronegativo atrai os elétrons da ligação com muito mais intensidade, de modo que acontece a transferência de elétrons do mais eletropositivo para o mais eletronegativo;



Quando o sódio perde seus elétrons da camada de valência, ele adquirirá a configuração eletrônica do neônio, gás nobre, portanto, atinge octeto.

Por outro lado, quando o flúor ganha um elétron, ele passa a ter 8 elétrons na camada de valência, atingindo, também, o octeto.

É importante destacar que **todo composto iônico é eletricamente neutro**. Ou seja, a soma das cargas negativas deve ser igual à soma das cargas positivas. Não pode haver, portanto, uma sobra de cargas.

Além desse princípio, vamos revisar como funciona a Regra do Octeto para os metais.

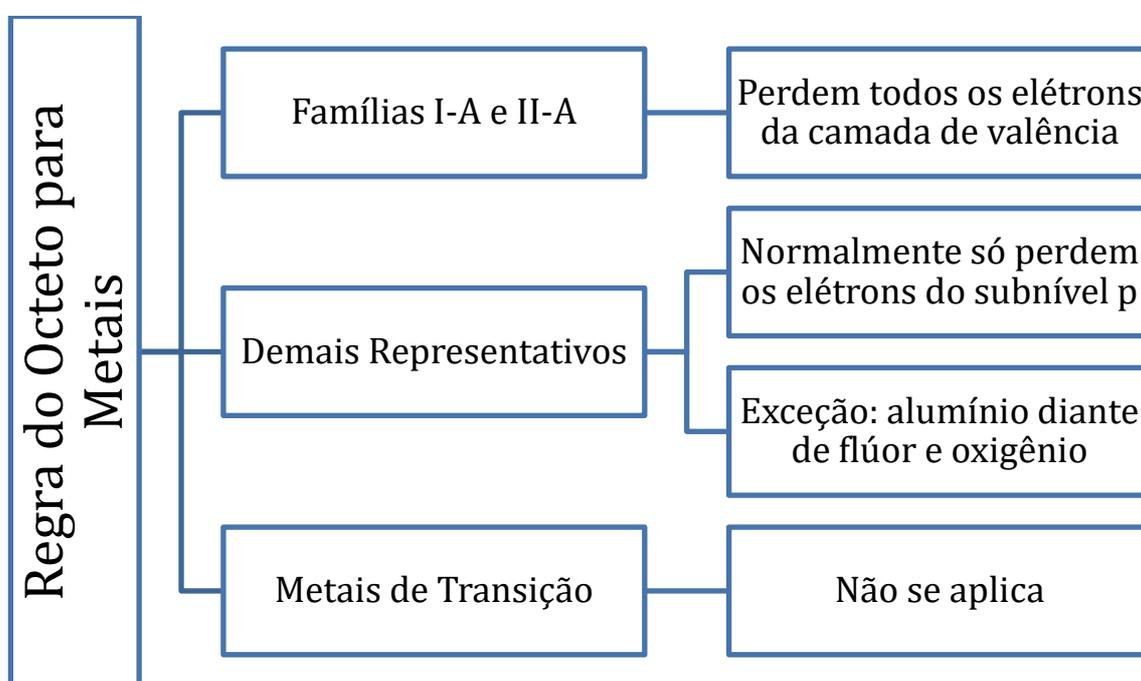


Figura 20: Regra do Octeto para Metais

Vamos começar treinando com os metais da família I-A, II-A e com o alumínio.

O magnésio (Mg) pertence à família II-A, portanto, possui dois elétrons na camada de valência. Ele pode fazer compostos com o oxigênio e com o flúor. Vejamos.

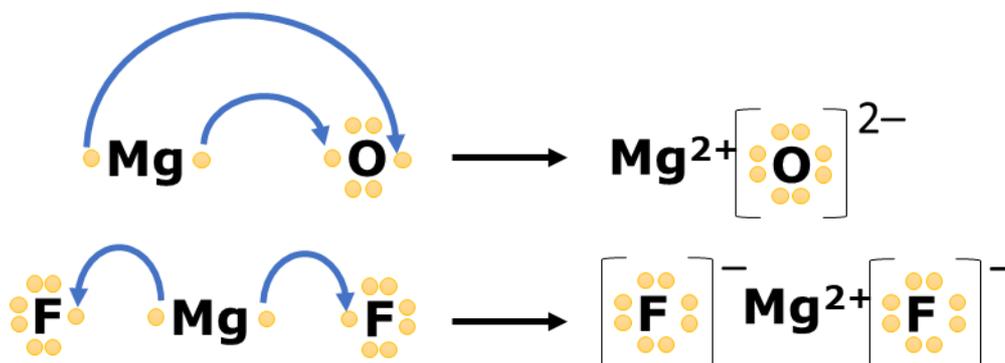


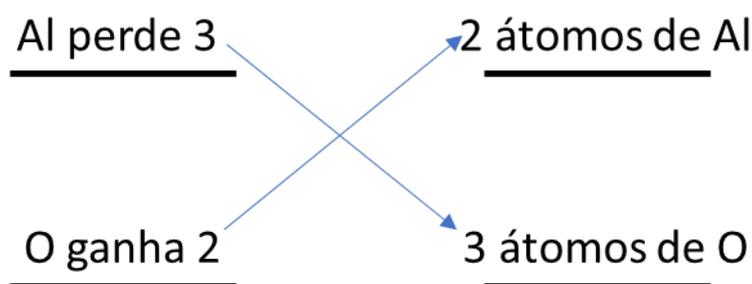
Figura 21: Compostos Iônicos do Magnésio com Flúor e Oxigênio

No óxido de magnésio (MgO), como o oxigênio precisa ganhar dois elétrons para atingir o octeto, o composto é formado por um átomo de magnésio doando dois elétrons para o oxigênio. Dessa forma, ambos atingem o octeto.

No caso do fluoreto de magnésio (MgF₂), o flúor só precisa receber um elétron. Portanto, um átomo de magnésio pode doar elétrons para dois átomos de flúor, de modo que o composto iônico é MgF₂, em que tanto o flúor como o magnésio atingiram o octeto.

Podemos ver agora o que acontece com o óxido de alumínio, formado exclusivamente por alumínio e oxigênio. O alumínio pertence à família III-A, portanto, em três elétrons na camada de valência. Vale lembrar que ele é a exceção e perde todos os seus elétrons de valência.

Portanto, o alumínio precisa perder 3 elétrons, enquanto que o oxigênio precisa ganhar 2. A forma mais simples de equilibrar essa conta é:



Agora que sabemos que precisamos de 2 átomos de alumínio e 3 átomos de oxigênio, basta fazer as estruturas de Lewis, considerando que o alumínio doa todos os seus elétrons de valência para o oxigênio.

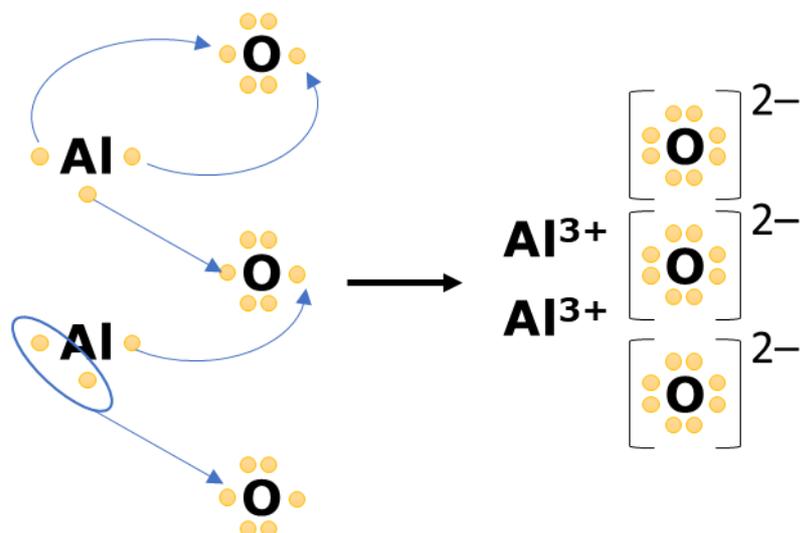


Figura 22: Estrutura de Lewis do Al_2O_3 (óxido de alumínio)

Agora, vamos complicar um pouco mais, falando sobre o chumbo. O chumbo, apesar de ser da família IV-A e possuir 4 elétrons na camada de valência, ele perde apenas dois elétrons nas ligações iônicas.

Portanto, os seus compostos possuem fórmulas análogas às do magnésio, como cloreto de chumbo (PbCl_2) e óxido de chumbo (PbO). Nesses compostos, o chumbo permanece com dois elétrons na camada de valência.

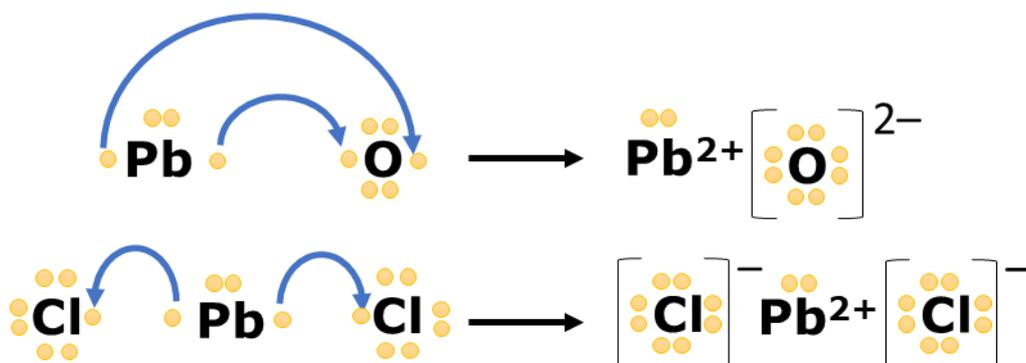
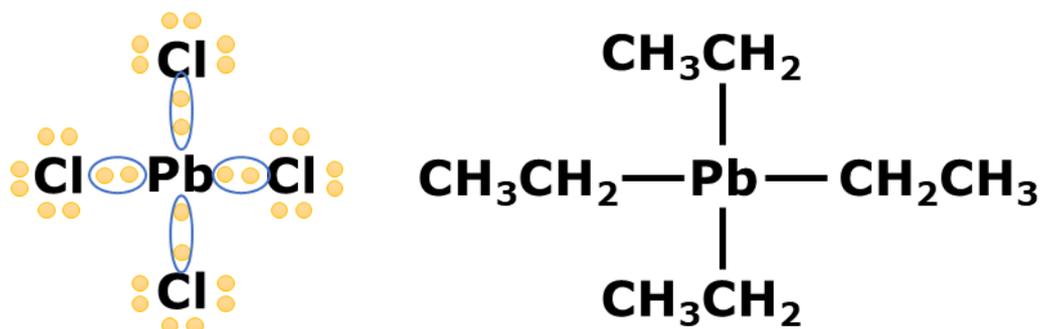


Figura 23: Estruturas de Lewis de Compostos Iônicos do Chumbo

É importante destacar que o chumbo forma compostos em que forma quatro ligações covalentes, sendo o mais conhecido o tetraetilchumbo, que é utilizado como aditivo na gasolina. Mostraremos a estrutura do cloreto de chumbo (IV), que é molecular, portanto, é formado exclusivamente por ligações covalentes.



tetraetilchumbo

Figura 24: Compostos Moleculares do Chumbo

Gostaríamos de destacar que é muito difícil que existam compostos formados por íons com cargas ± 4 ou maiores.

Isso acontece, porque tanto as energias de ionização aumentam radicalmente à medida que a carga do cátion aumenta. Já as afinidades eletrônicas diminuem radicalmente à medida que a carga do ânion aumenta. Portanto, quanto maior o valor numérico da carga, mais difícil é de se formar tanto o cátion como o ânion.

2.2.1. Íons Compostos

É bastante comum que ânions sejam formados por diversos elementos, unidos por ligações covalentes. Veremos muitos ânions assim quando estudarmos o capítulo de Ácidos. Vejamos alguns dos exemplos mais importantes acompanhados de seus respectivos nomes.

Tabela 1: Principais Íons Compostos

Nome	Fórmula Mínima	Fórmula Estrutural
Hidróxido	OH^-	
Sulfato	SO_4^{2-}	
Fosfato	PO_4^{3-}	

É bastante compreensível que os íons mostrados na Tabela 1 sigam a Regra do Octeto. Basta imaginar que cada oxigênio recebeu uma carga negativa. Nesse caso, ele passaria a ter sete elétrons na camada de valência, portanto, só precisaria de uma ligação para completar o octeto.

No entanto, a representação mais adequada para um íon é exatamente como mostrado na Tabela 1, porque a carga se espalha por toda a estrutura do íon, não se concentrando em um único átomo. Veremos mais detalhes sobre isso no Capítulo sobre Acidez e Basicidade.

Quando ligamos precisamos fazer uma fórmula mínima de um composto iônico envolvendo um íon desse tipo, devemos levar em consideração que **o composto iônico deve ser eletricamente neutro**.

Vamos determinar as fórmulas mínimas de compostos formados pelos íons hidróxido, sulfato e fosfato com os íons Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} (como são íons oxigenados, o alumínio realmente perde os 3 elétrons da camada de valência).

Tabela 2: Compostos Iônicos

	Hidróxido (OH^-)	Sulfato (SO_4^{2-})	Fosfato (PO_4^{3-})
Sódio (Na^+)	$NaOH$	Na_2SO_4	Na_3PO_4
Cálcio (Ca^{2+})	$Ca(OH)_2$	$CaSO_4$	$Ca_3(PO_4)_2$



	Hidróxido (OH^-)	Sulfato (SO_4^{2-})	Fosfato (PO_4^{3-})
Alumínio (Al^{3+})	$Al(OH)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	$AlPO_4$

Note que as proporções dos ânions são exatamente iguais ao que se observava nos íons simples, como fluoreto (F^-) e óxido (O^{2-}). E será sempre assim, porque a proporção entre cátion e ânion é dada pelo equilíbrio de cargas.

Ainda não havíamos visto ânions trivalentes, como N^{3-} , porque o nitrogênio e os demais elementos da sua família possuem baixa afinidade eletrônica, portanto, dificilmente formam ânions.



1. (TFC – 2019 – Inédita)

O íon carbonato (CO_3^{2-}) forma um grande número de sais inorgânicos com diversos cátions. Determine as fórmulas dos carbonatos: de lítio, de alumínio, de magnésio, de rádio e de bismuto.

Comentários

O lítio pertence ao grupo 1, dos metais alcalinos, portanto, forma o íon Li^+ . O alumínio, por sua vez, pertence ao grupo 13. Como o carbonato é um íon oxigenado, o alumínio forma o íon Al^{3+} . Finalmente, o magnésio e o rádio pertencem ao grupo 2, dos metais alcalino-terrosos, portanto, formam os íons Mg^{2+} e Ra^{2+} .

Sendo assim, devido ao equilíbrio de cargas, precisamos de dois íons Li^+ para compensar as duas cargas negativas do carbonato. Logo, o carbonato de lítio possui a fórmula Li_2CO_3 .

O magnésio e o rádio já possuem as duas cargas positivas para equilibrar as duas cargas negativas do carbonato. Portanto, a proporção é 1:1, formando os compostos iônicos $MgCO_3$ e $RaCO_3$.

Já o alumínio possui 3 cargas positivas. A forma de equilibrar as cargas é usando 2 íons alumínio e 3 íons carbonato, assim teremos tanto 6 cargas negativas como 6 cargas positivas. Logo, a fórmula do carbonato de alumínio é $Al_2(CO_3)_3$.

Por fim, o bismuto é um metal da família V-A (ou grupo 15), portanto, perde somente os elétrons do subnível **p**, permanecendo com os dois elétrons do subnível **s** na camada de valência. Sendo assim, o bismuto perde apenas 3 elétrons. Portanto, o carbonato de bismuto tem fórmula semelhante à do alumínio, que é $Bi_2(CO_3)_3$.

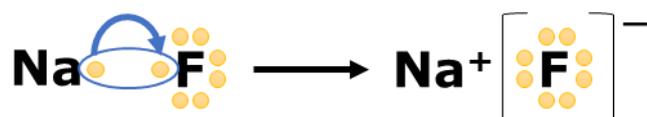
Gabarito: Li_2CO_3 ; $RaCO_3$; $MgCO_3$; $Al_2(CO_3)_3$; $Bi_2(CO_3)_3$

3. Ligação Iônica

Vamos agora tratar de maneira mais aprofundada a Ligação Iônica.

3.1. Cristais Iônicos

Em geral, a ligação iônica ocorre diretamente entre dois átomos, como se um átomo menos eletronegativo doasse um elétron para outro átomo mais eletronegativo.



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.

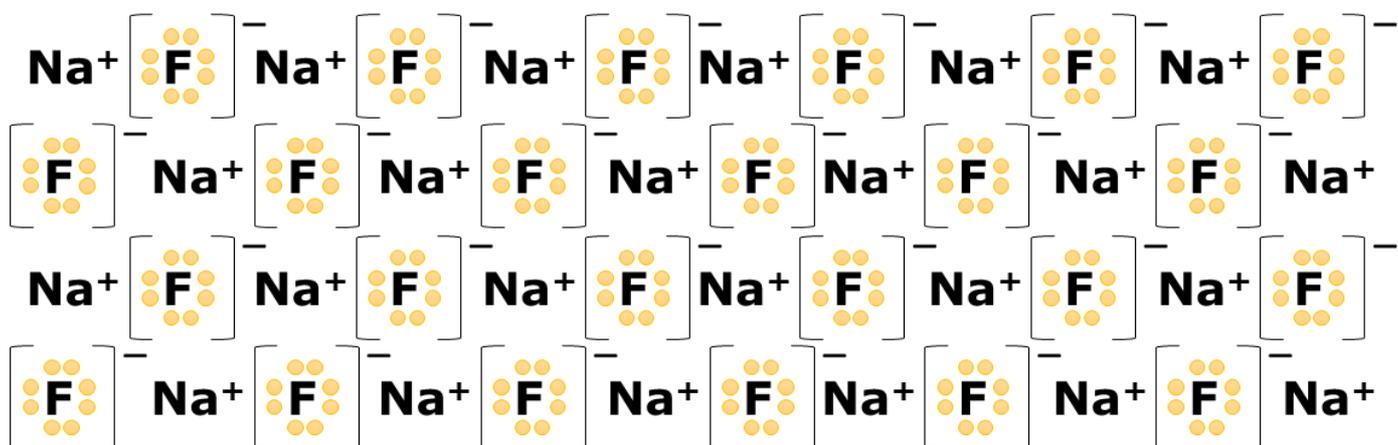


Figura 25: Ilustração da Rede do Composto Iônico

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.

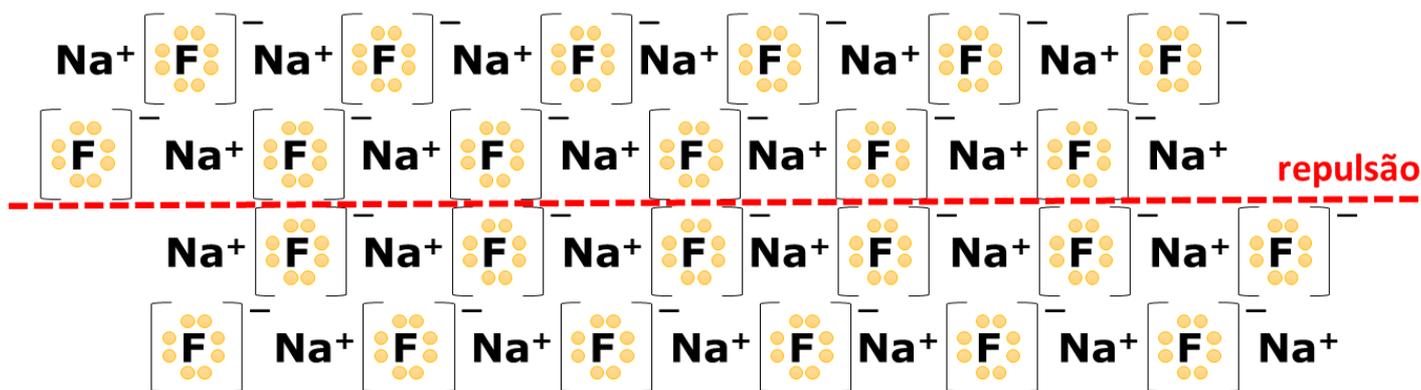


Figura 26: Regiões de Repulsão nos Cristais Iônicos

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 26, 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.

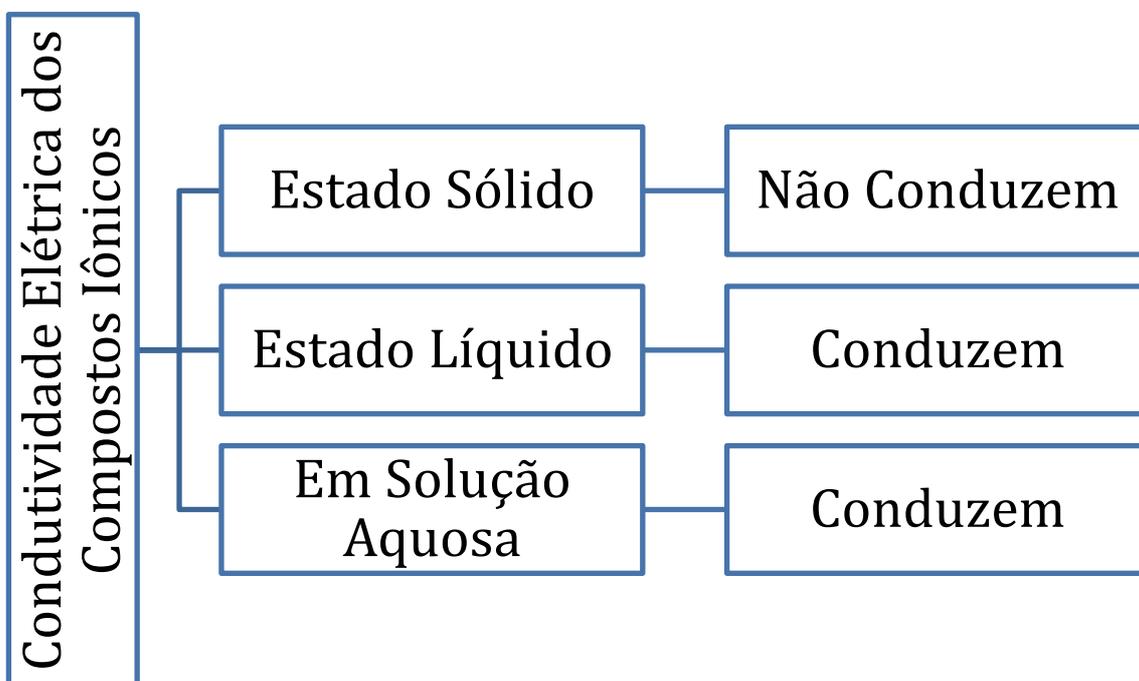


Figura 27: Condutividade Elétrica dos Compostos Iônicos

3.1.1. 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.

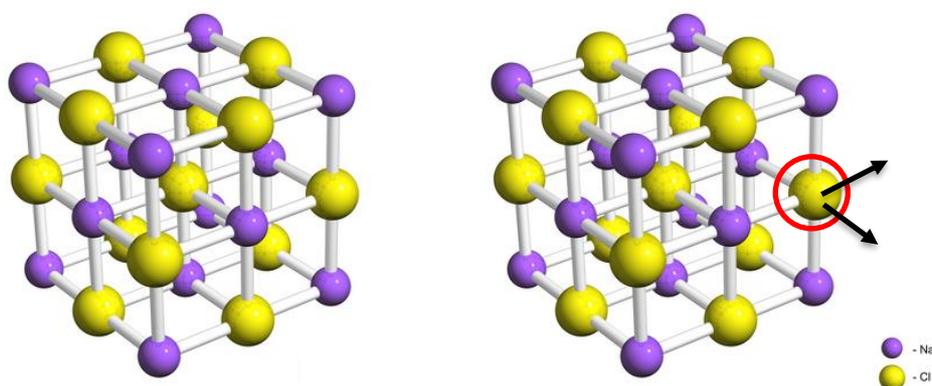


Figura 28: Cristal do Cloreto de Sódio (fonte: [2])

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.

3.1.2. 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 28 e os seis íons sódio que estão à sua volta.

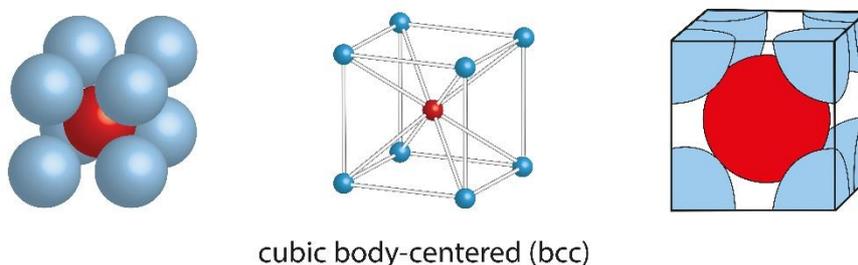


Figura 29: Célula Unitária do Cristal de Cloreto de Sódio (fonte: [3])

3.2. 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 30: Escala de Eletronegatividade de Allred-Rochow

O cloreto de lítio tem um caráter covalente mais acentuado que o cloreto de sódio – e uma das consequências desse fato será apresentada na Tabela 5. 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 pode ser considerado completamente iônico.

3.3. 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.

3.3.1. 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 3: 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 rômico e monoclinico	Enxofre rômico (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 rômico, 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.



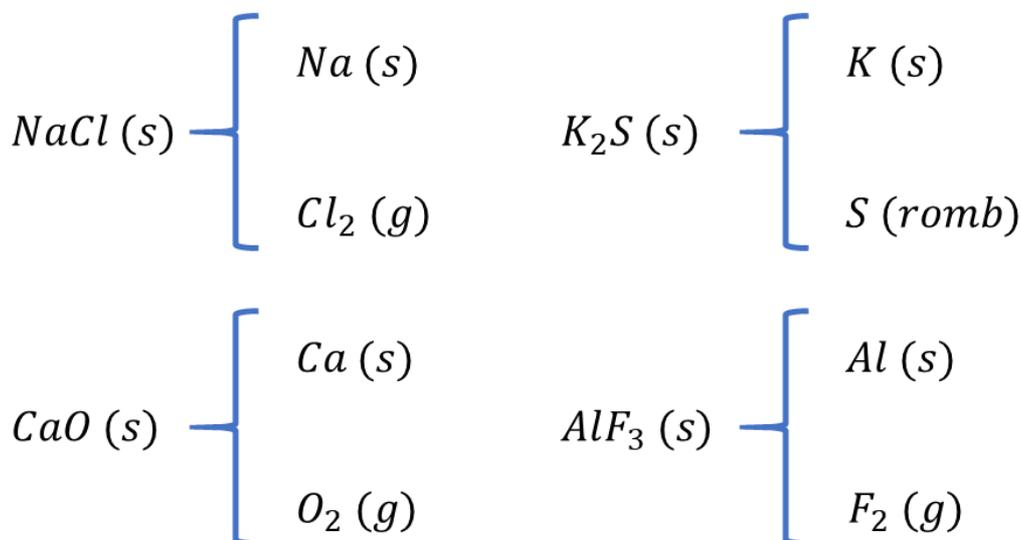
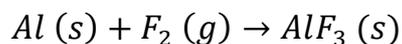
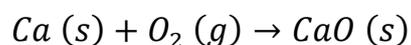
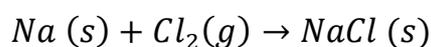
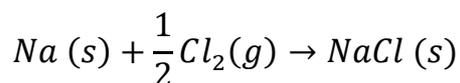


Figura 31: Substâncias de Partida no Ciclo de Haber-Born

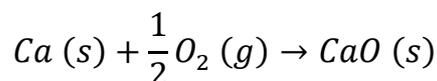


O primeiro passo é balancear a equação de formação. É bastante simples. Basta colocar coeficientes que igualem o número de átomos de cada elemento de cada lado. É importante destacar que o coeficiente do composto iônico deve ser igual a 1.

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



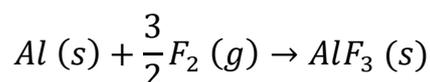
Situação semelhante aconteceu no CaO (s), em que precisamos de 1/2 O₂ para balancear.



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.



3.3.2. Formação dos Íons

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

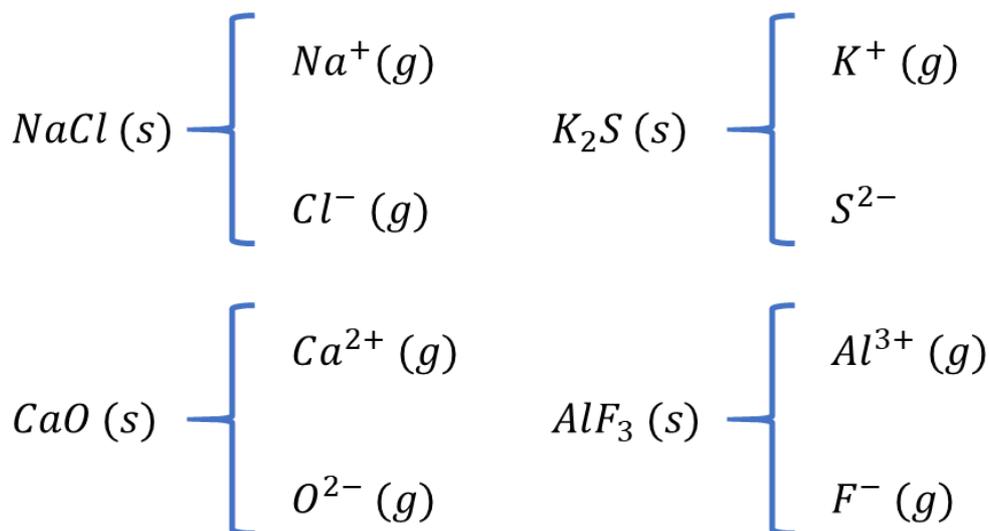


Figura 32: Íons que formam diversos compostos iônicos

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 32 devem ser obtidos a partir das substâncias simples dos respectivos elementos, por meio do seguinte processo.

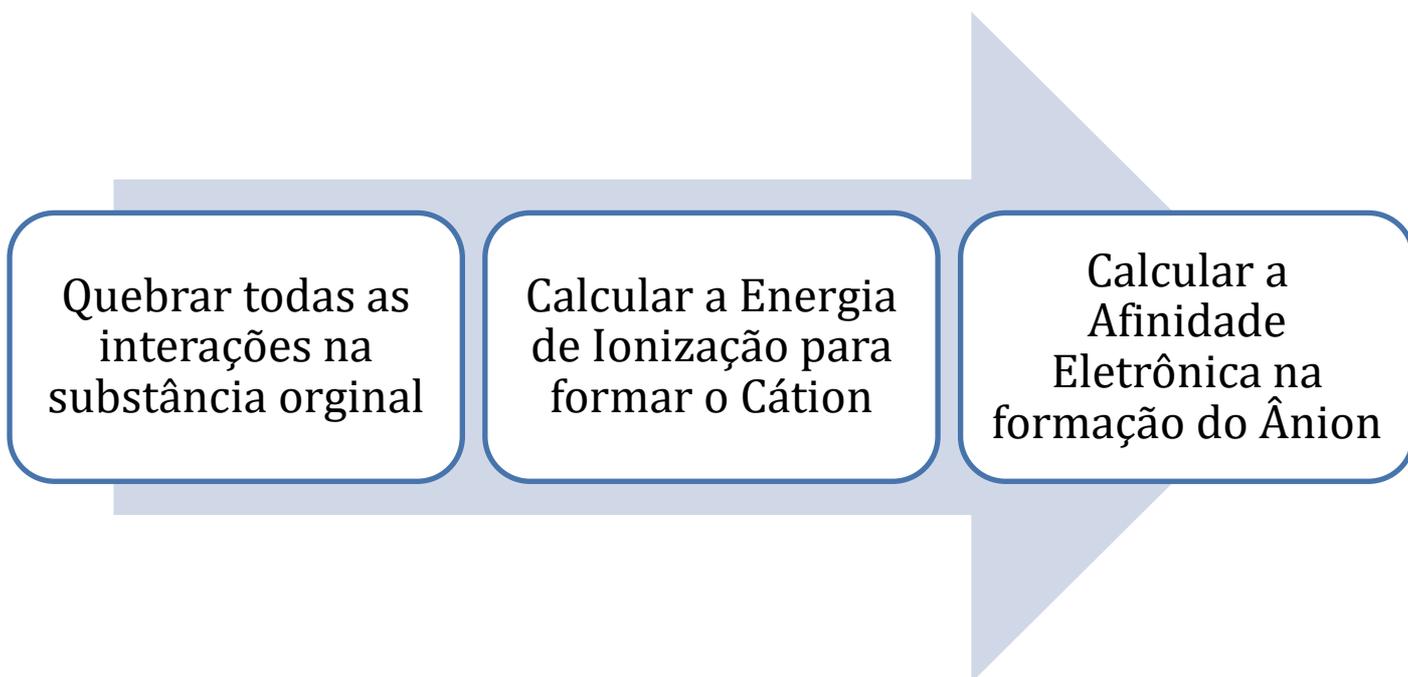


Figura 33: Passos para a Formação dos Íons de um Composto Iônico

Vamos considerar o caso da formação do cloreto de sódio (NaCl). Precisamos preparar os íons Na^+ e Cl^- a partir de $\text{Na} (s)$ e $\text{Cl}_2 (g)$.

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	$\text{Na} (s) \rightarrow \text{Na} (g)$	$\Delta H = +97,0 \text{ kJ/mol}$
Energia de Ligação do Cl_2	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (g) \rightarrow \text{Cl} (g)$	$\Delta H = +131,3 \text{ kJ/mol}$
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	$\text{Na} (g) \rightarrow \text{Na}^+ (g) + e^-$	$\Delta H = +495,8 \text{ kJ/mol}$
Energia de Ligação do Cl_2	$\text{Cl} (g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^- (g)$	$\Delta H = -349,0 \text{ kJ/mol}$
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.

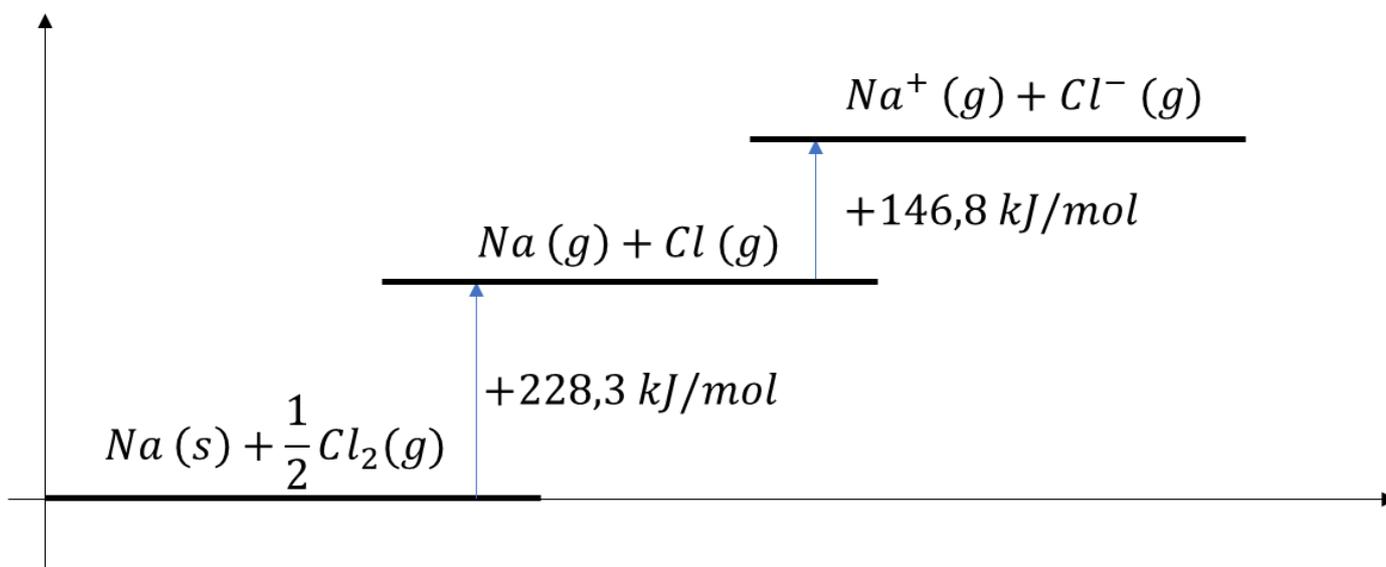


Figura 34: Parte Endotérmica do Ciclo de Haber-Born

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:



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.

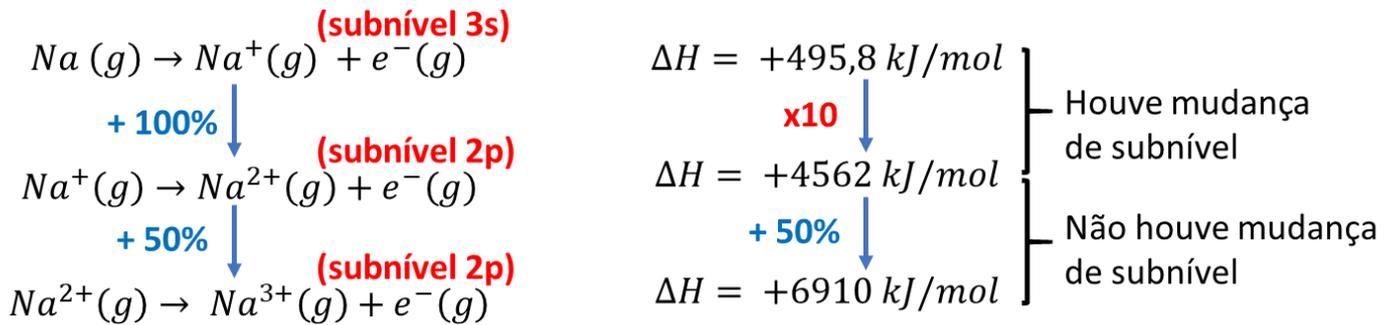


Figura 35: Três Primeiras Energias de Ionização do Sódio

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.

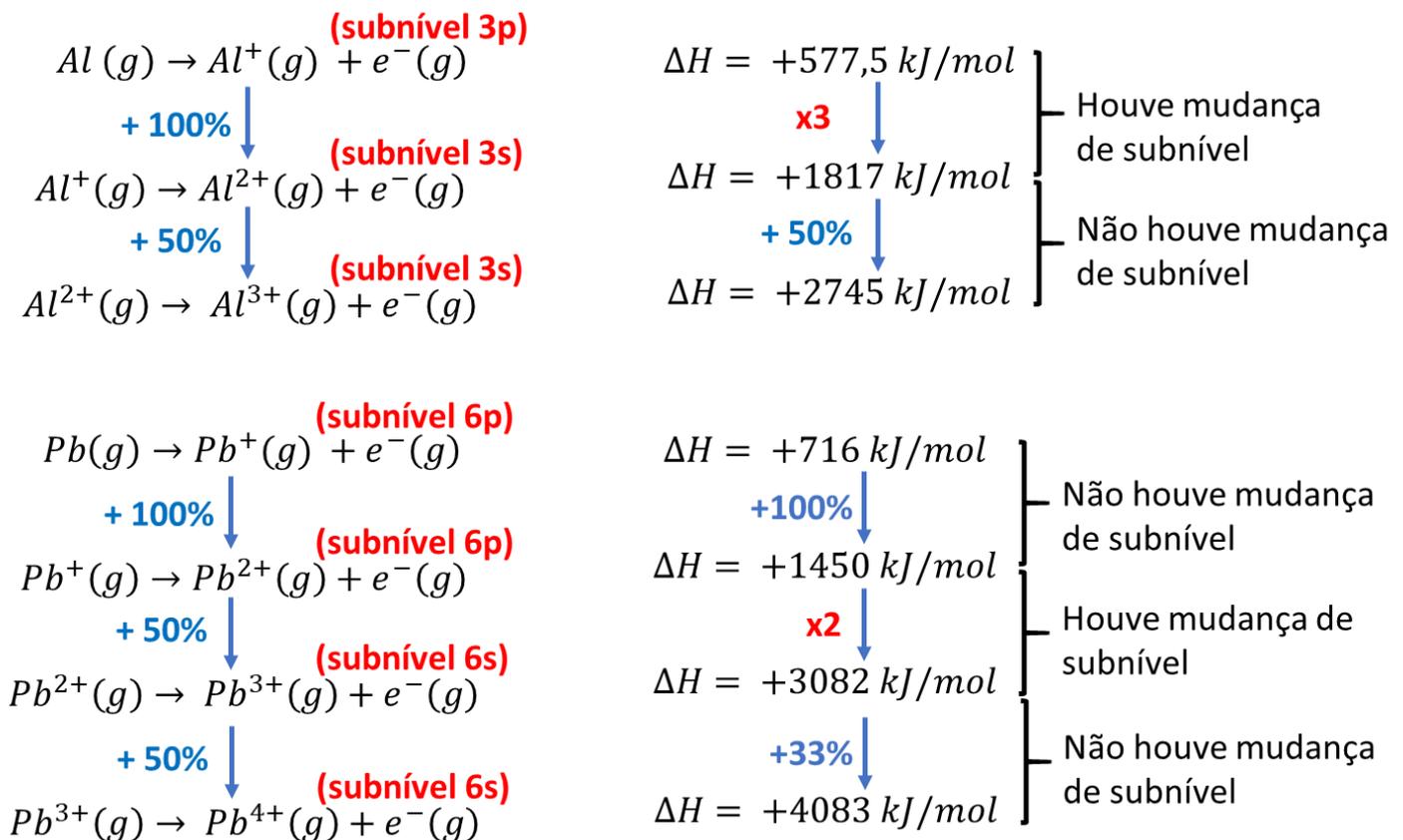


Figura 36: Energias de Ionização dos Elétrons da Camada de Valência do Alumínio (Al) e do Chumbo (Pb)

Gostaria de lembrar que as explicações para a Figura 35 e para a Figura 36 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 4: 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
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.

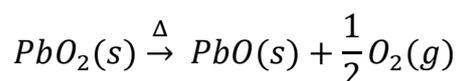
Por exemplo, o hexafluoreto de urânio (UF_6), que é utilizado para a purificação do isótopo 235 do metal radioativo para a utilização em reatores de fissão nuclear, é um composto molecular. Mesmo no caso do urânio, que é um metal pouco eletronegativo, é pouco razoável esperar que seja formado um íon U^{6+} .



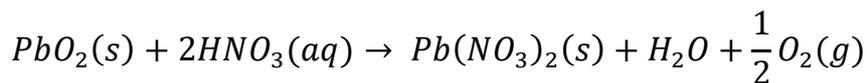
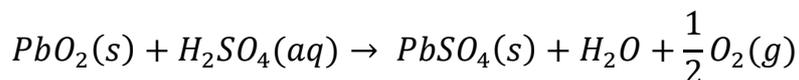
CURIOSIDADE

Vale observar que o dióxido de chumbo ou óxido de chumbo (IV) ou ainda óxido plúmbico, cuja fórmula é PbO_2 , é um sólido marrom escuro, que possui caráter intermediário entre composto iônico e covalente.

Devido à instabilidade do íon Pb^{4+} , ele se decompõe espontaneamente em PbO quando aquecido ao ar.



O óxido de chumbo (IV) também reage com ácidos fortes, convertendo-se no íon Pb^{2+} 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 PbO_2 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.

3.3.3. 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 37.

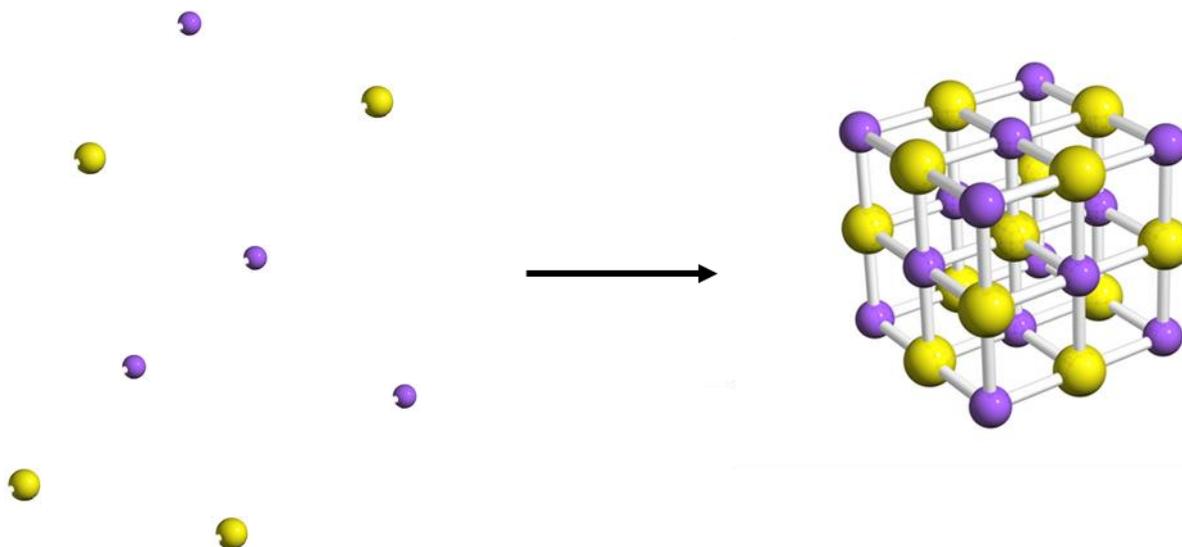


Figura 37: Ilustração do Processo de Energia Reticular

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

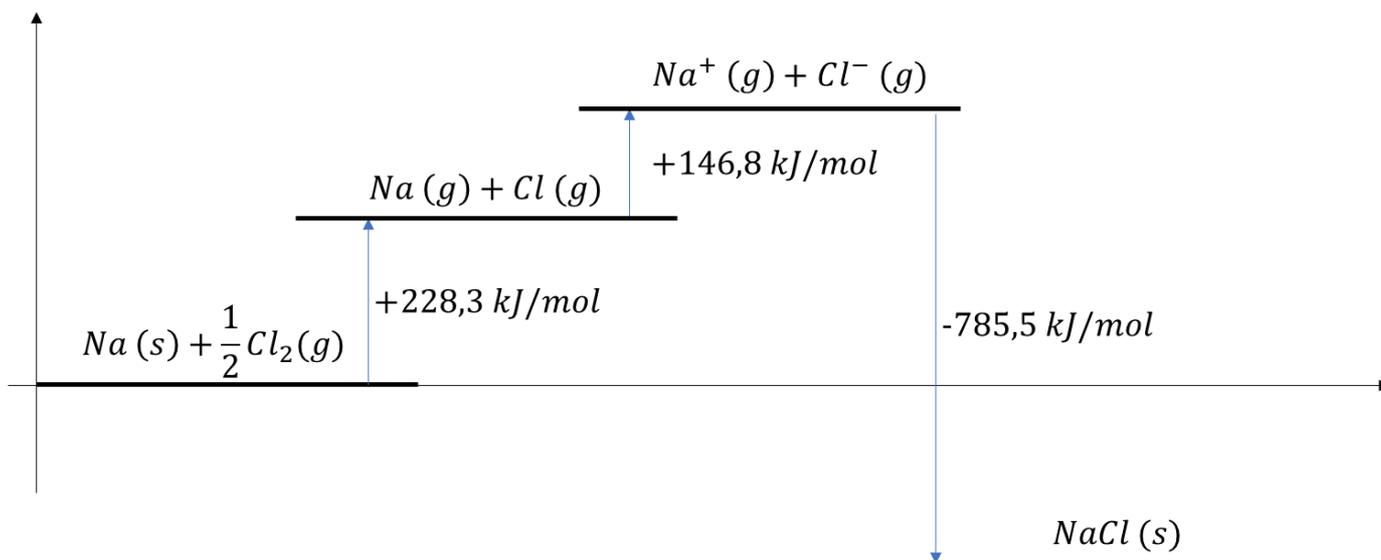


Figura 38: Ciclo de Haber-Born de Formação do Cloreto de Sódio

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.

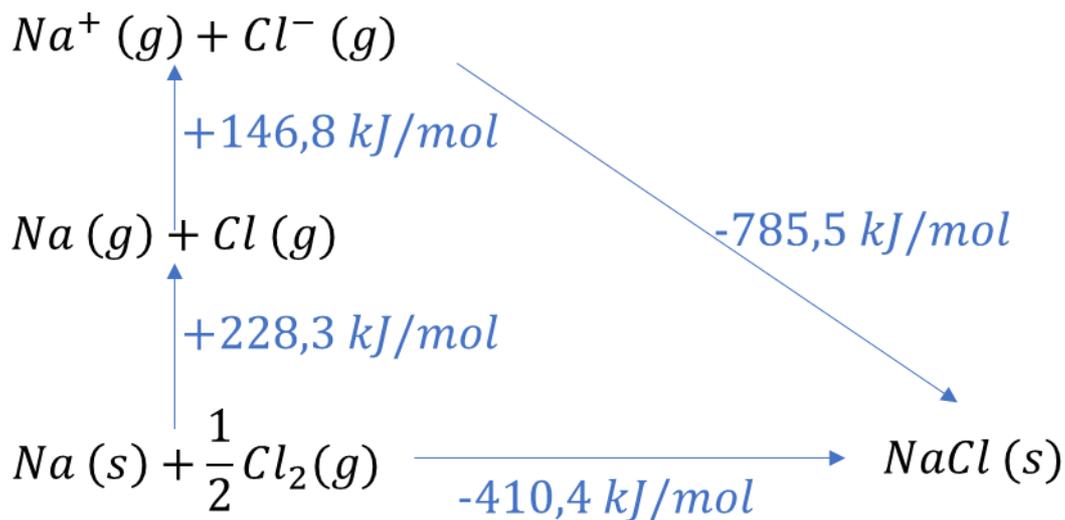


Figura 39: Outra Forma de Mostrar o Ciclo de Haber-Born de Formação do Cloreto de Sódio

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.

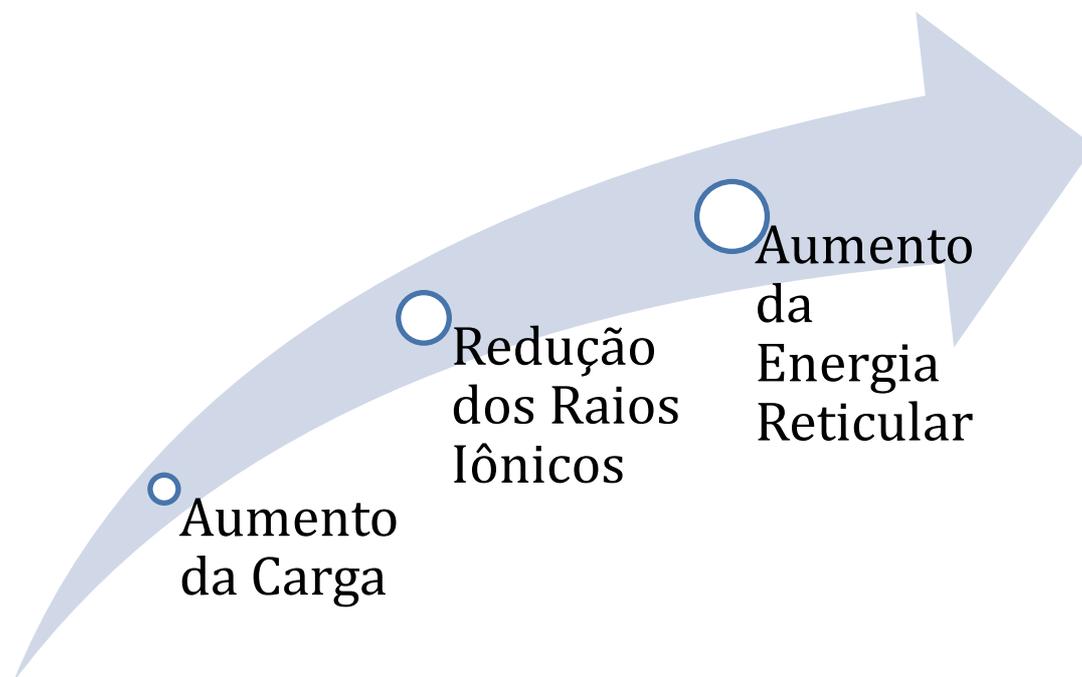
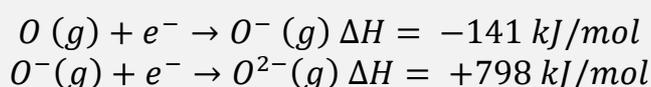


Figura 40: Fatores que influenciam a Energia Reticular

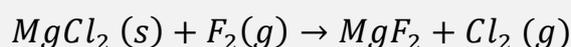
Um fato que chama a atenção na Química é a existência do íon óxido O^{2-} . A segunda afinidade eletrônica do oxigênio é bastante endotérmica.



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.

3.4. 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 5: 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 6: 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 7: 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
CaF ₂	+2 e -1	Fluoreto de Sódio	1418 °C
CaO	+2 e -2	Cloreto de Sódio	2572 °C

3.5. Solubilidade em Água

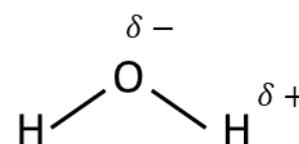
Os compostos iônicos podem se dissolver em solventes polares, dentre os quais, se destaca a água.

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.

3.5.1. 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.

3.5.2. 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.

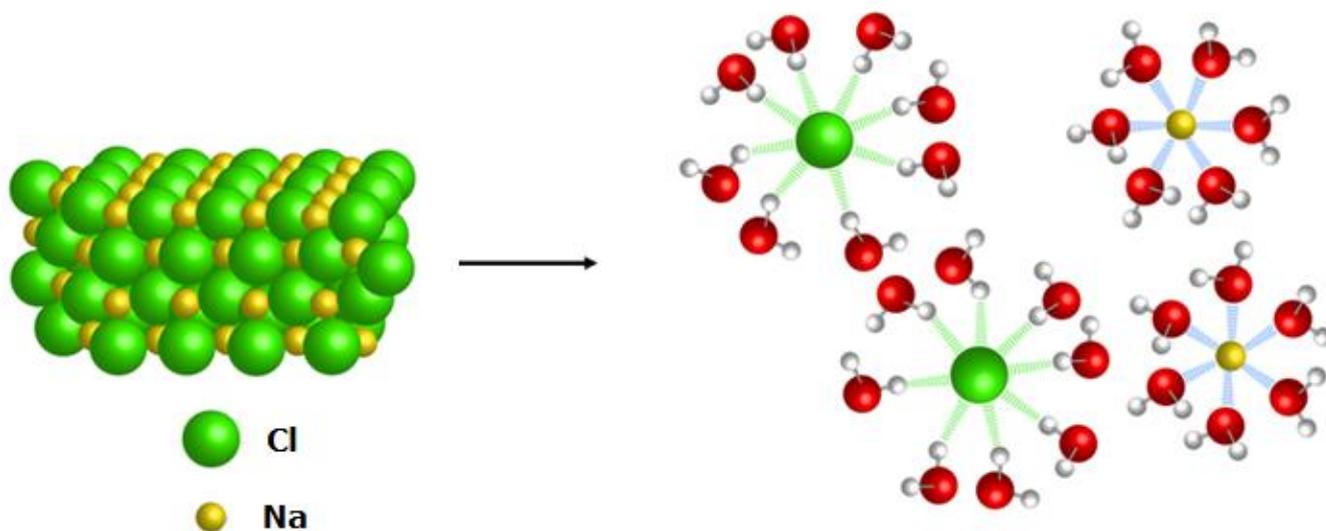
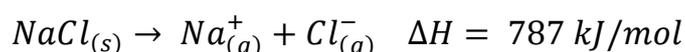


Figura 41: Interações íon-dipolo do cloreto de sódio em água (adaptada de [4])

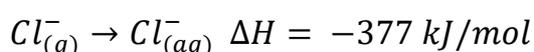
Esse processo pode ser dividido, portanto, em duas etapas principais, que envolvem duas variações de energia importantes:

- **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.

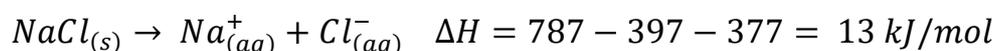
Por exemplo, considere o processo de dissolução do cloreto de sódio em água:



Os íons, por sua vez, sofrem o processo de hidratação, interagindo com o solvente com as forças íon-dipolo. A Figura 41 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.



3.5.3. 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.

3.5.4. 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 8, 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 8: Energia de Hidratação de Alguns Íons

Íon	Raio iônico (pm)	ΔH_{hid} (kJ/mol)
Li^+	68	-506
Na^+	97	-397
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 8, 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 9: 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?



3.5.5. 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 10: 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 10.

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 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) são insolúveis.



RESUMINDO



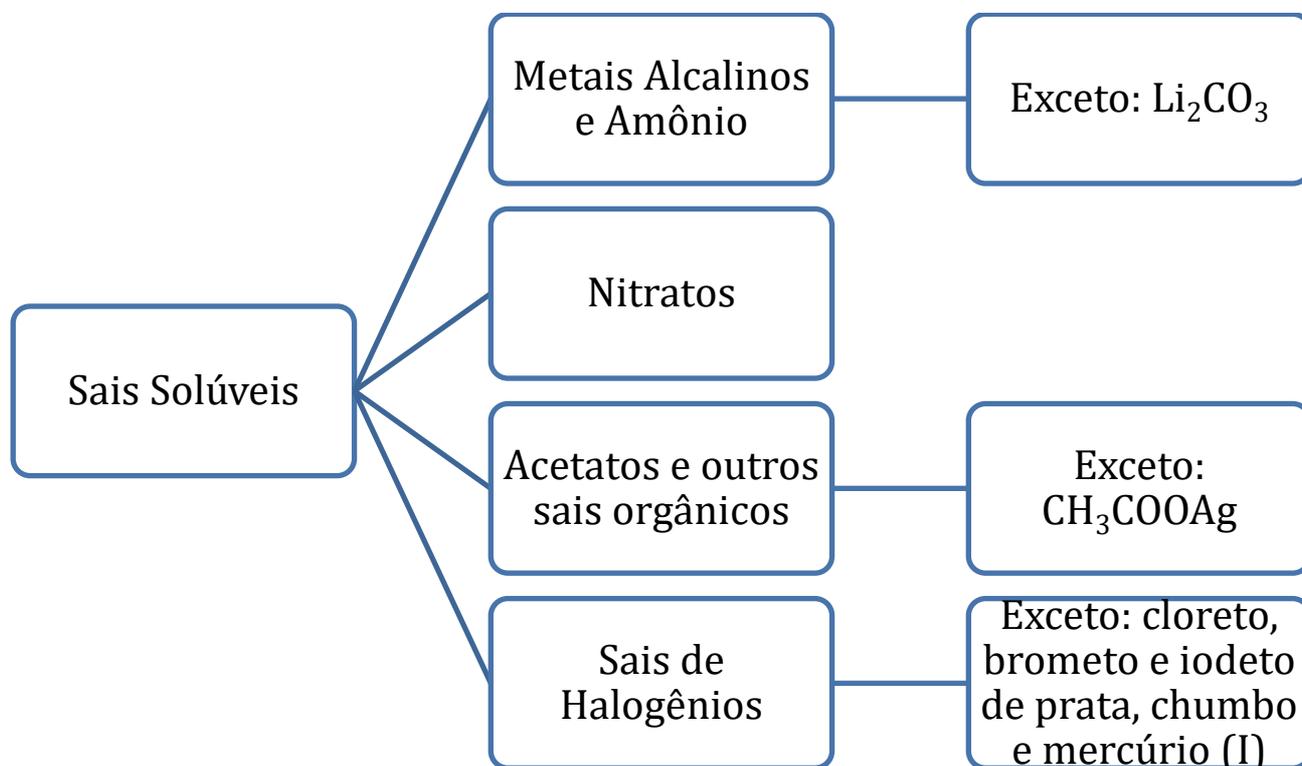


Figura 42: Sais Solúveis

E agora, vamos praticar.



2. (TFC – 2019 – 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.

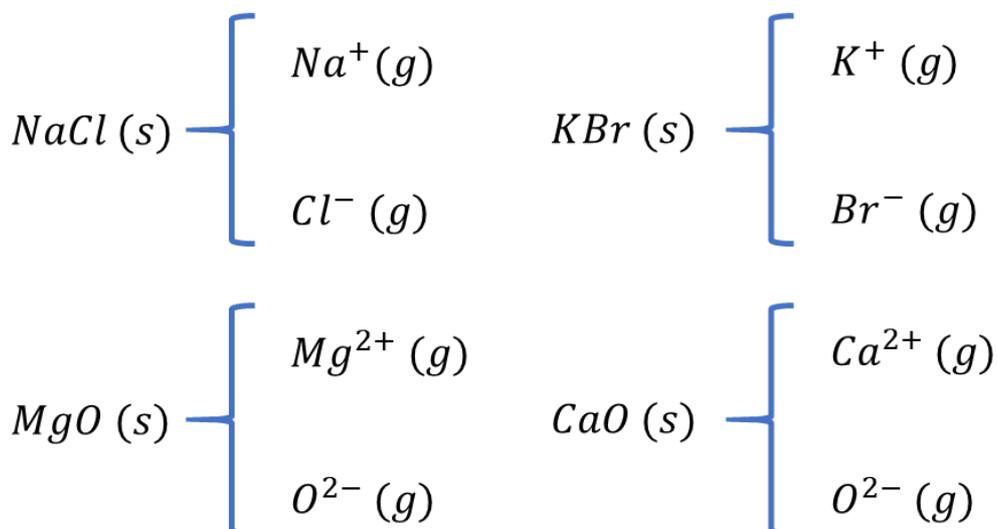
Comentários

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.



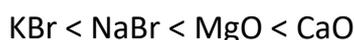


Os compostos que possuem cargas +2/-2 apresentam maior energia reticular do que os compostos que apresentam cargas +1/-1.

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

3. (TFC – 2019 – 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

4. (UFC – 2006)

Considere um átomo X com as seguintes energias de ionização (EI):



Baseado nos valores sucessivos de energia de ionização (EI), é correto afirmar que:

- a) O átomo X é um metal alcalino terroso.
- b) O átomo X possui quatro elétrons na camada de valência.
- c) O segundo e o terceiro elétrons são removidos de um mesmo orbital.
- d) Os dois primeiros elétrons removidos pertencem a um mesmo orbital.
- e) Os quatro elétrons removidos do átomo X estão localizados no mesmo orbital.

Comentários

Questão bastante interessante. Podemos observar um pequeno salto na energia de ionização entre a primeira e a segunda ionização, mas um salto muito maior entre a terceira e a quarta.

Com base nisso, podemos entender que o primeiro elétron foi retirado de um subnível diferente do segundo elétron, mas do mesmo nível. Por exemplo, o primeiro elétron saiu do subnível **np** e o segundo saiu do subnível **ns**. Portanto, as letras d) e e) estão erradas.

O terceiro elétron saiu do mesmo subnível que o segundo. Já o quarto elétron só pode ter saído de um nível de energia anterior, dada a grande diferença energética dessa ionização para as demais.

Essa última conclusão aponta para a letra c) como gabarito.

Sendo assim, a letra a) está errada, pois o átomo X possui 3 elétrons na sua última camada, e não 2 como os metais alcalinos terrosos. Pelo mesmo motivo, a letra b) está errada.



Gabarito: C

4. Ligação Metálica

Nessa Seção, vamos abordar a Ligação Metálica do ponto de vista do Modelo do Mar de Elétrons.

4.1. Modelo do Mar de Elétrons

A ligação é formada por átomos que possuem tendência a perder elétrons, ou seja, átomos eletropositivos, que são os metais.

Nela, os átomos doam elétrons para a estrutura cristalina, formando cátions e liberando elétrons livres. Esses elétrons possuem ampla liberdade de movimentação por toda a estrutura da rede metálica.

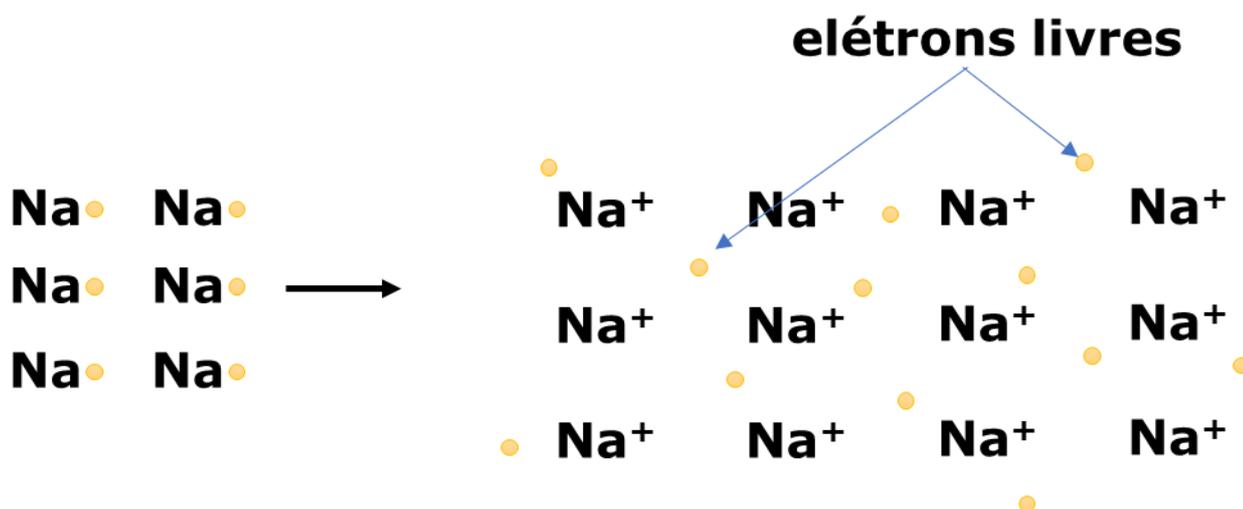


Figura 43: Modelo do Mar de Elétrons

A Figura 43 ilustra o famoso Modelo de Mar de Elétrons, que é um dos modelos mais primitivos que visa a explicar as propriedades dos metais. No Capítulo sobre Sólidos Metálicos, discutiremos em mais detalhes a estrutura dos compostos metálicos, inclusive apresentando teorias mais modernas.

O Modelo do Mar de Elétrons é bem-sucedido a explicar a condutividade térmica e elétrica dos metais. Como os elétrons são portadores de carga livres, quando o metal recebe uma diferença de potencial elétrica, eles podem facilmente se deslocar facilmente através do metal, saindo da região de menor potencial para a região de maior potencial, criando uma **corrente elétrica**.

Os metais são **condutores anisotrópicos e intrínsecos**, o que significa que a sua condutividade é a mesma em todas as direções e não depende da adição de impurezas. Mesmo quando puro, o metal é condutor.

Vamos falar bastante de condutividade futuramente. Portanto, já vale a pena você ir aprendendo alguns conceitos.

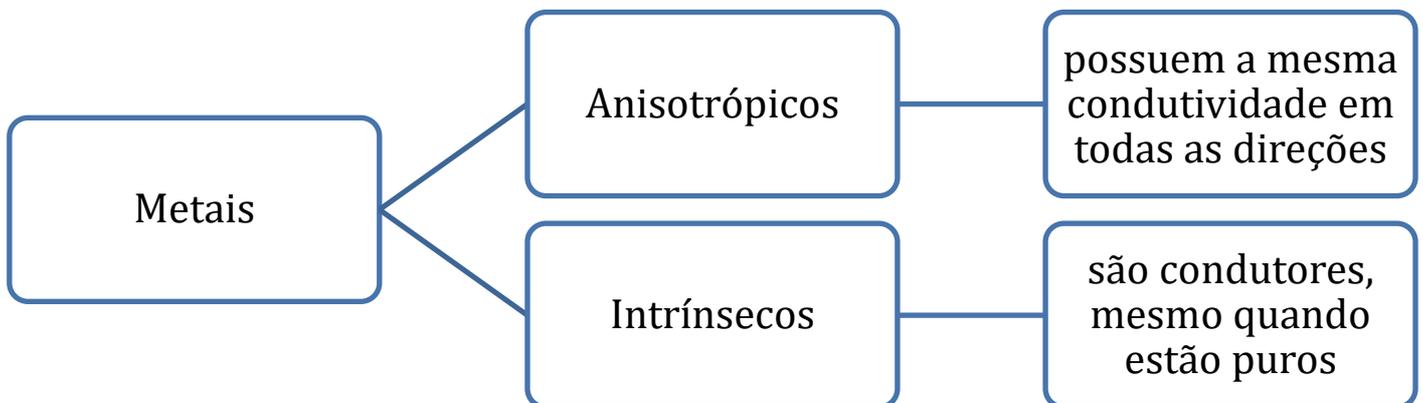


Figura 44: Condutividade dos Metais

A anisotropia da condutividade elétrica dos metais pode ser representada pela Figura 45, em que mostramos que a barra metálica tanto pode conduzir no seu comprimento como na sua largura.

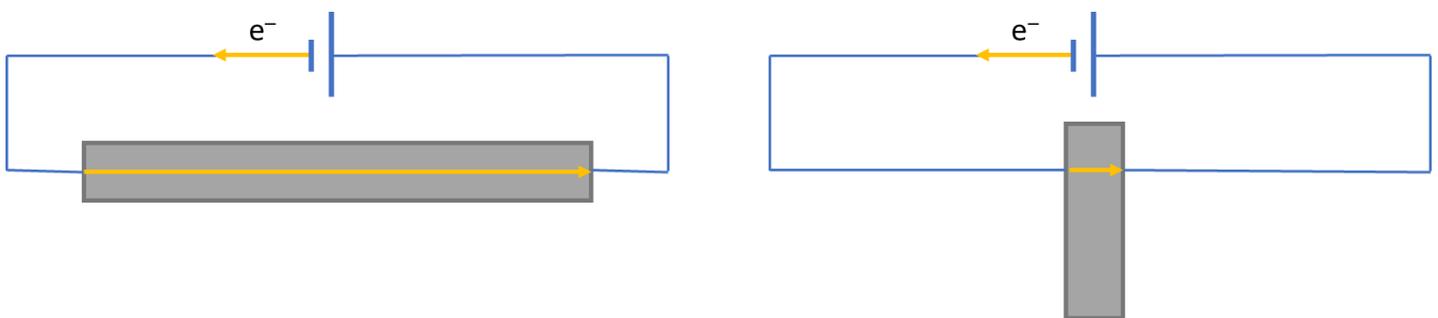


Figura 45: Anisotropia na Condutividade Elétrica dos Metais

Porém, na verdade, o movimento dos elétrons na superfície do metal não é tão bem ordenado. Na verdade, os elétrons podem se locomover em qualquer direção em qualquer ponto da barra. É por isso que, em qualquer lugar que você toque em uma barra metálica, você levará um choque.

É o caso de um equipamento elétrico que está com defeito – você não precisa literalmente colocar o seu dedo no caminho a corrente elétrica para levar um choque. Basta tocar em qualquer parte do metal.

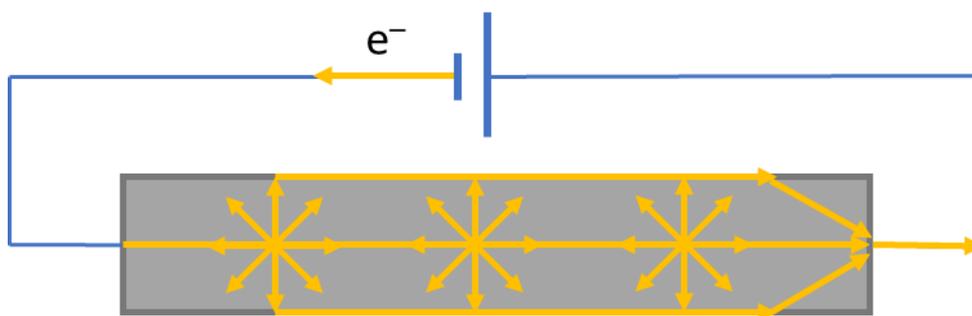


Figura 46: Os metais são condutores anisotrópicos

Pelo mesmo motivo que são bons condutores elétricos, os metais também são bons condutores de calor.

Os elétrons livres são partículas que possuem ampla liberdade de movimentação por toda a estrutura metálica. Quando se encontram em uma região mais aquecida, eles adquirem mais energia e, com isso, tendem a se mover para as regiões menos aquecidas, conduzindo a energia térmica por toda o material.

O Modelo do Mar de Elétrons também é muito útil para explicar a maleabilidade e ductibilidade dos metais. Nos metais, não existem rígidas ligações entre dois cátions. Por isso, eles podem se afastar e se aproximar sem afetar significativamente a estrutura do material.

Por fim, o brilho metálico também pode ser explicado por esse modelo, porém, é preciso levar uma conta uma sutileza.

Na Figura 43, consideramos todos os átomos ionizados. Porém, é bastante possível que um elétron seja absorvido por algum dos cátions metálicos.

Isso significa que os elétrons possuem liberdade, não só para transitar por toda a estrutura metálica, mas também para participar de transições eletrônicas. Os elétrons podem atingir a camada de valência, estados excitados e até mesmo voltar a se ionizar.

Todas as vezes que um cátion absorve um elétron para mais próximo de sua camada de valência, ele emite um fóton de luz. Esses fótons é que produzem o brilho característico dos metais.

4.2. 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.



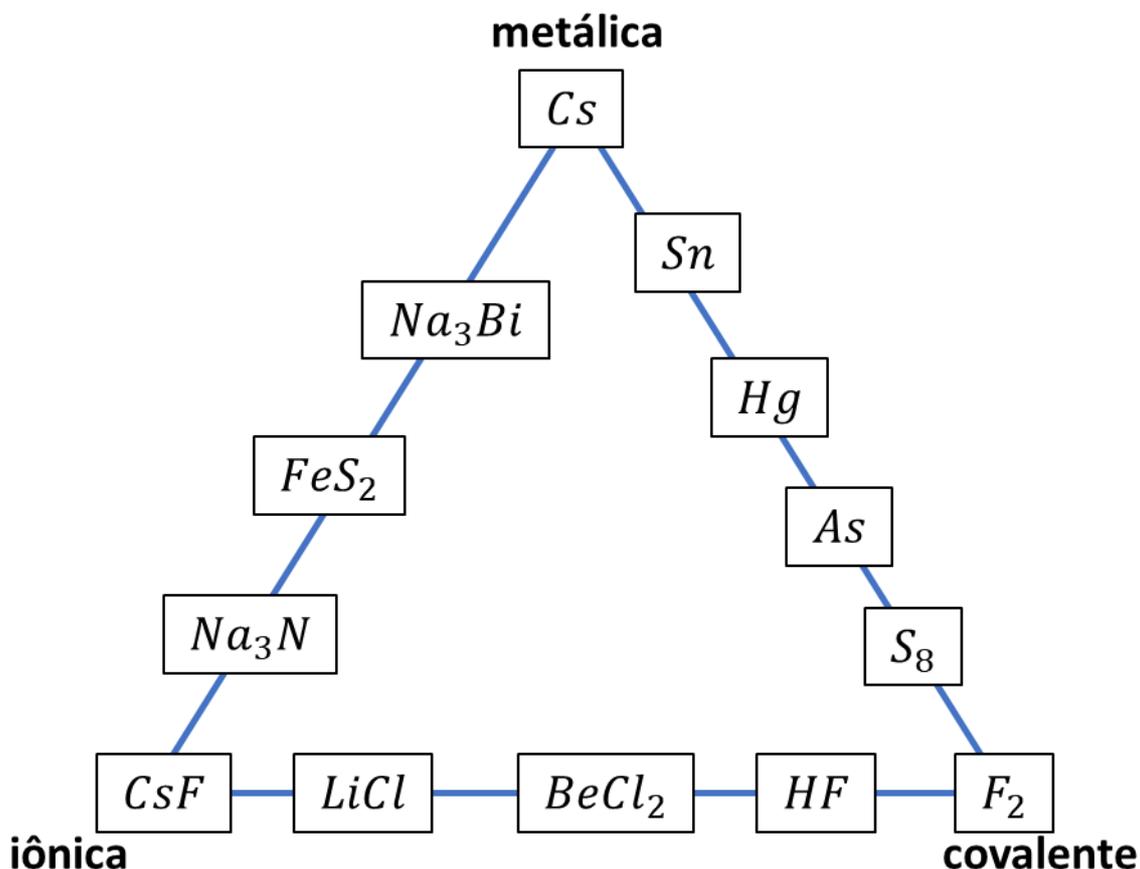


Figura 47: Triângulo das Ligações Químicas

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 F₂ 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 47.

4.2.1. 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.



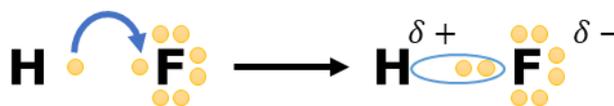


Figura 48: Distribuição de Cargas no Fluoreto de Hidrogênio (HF)

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 célio adquire a carga +1.

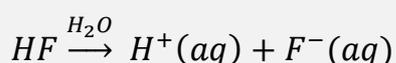
Trata-se apenas de uma distribuição parcial de cargas. Porém, essa distribuição já é suficiente para que o HF apresente algumas propriedades típicas de compostos iônicos. Vejamos:

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

Tabela 11: 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.

4.2.2. Fluoreto de Berílio (BeF₂)

O segundo exemplo que podemos citar é o interessante fluoreto de berílio (BeF₂). O berílio, que, apesar de metal, apresenta razoável eletronegatividade. Por isso, alguns compostos desse elemento são covalentes, entre eles, o fluoreto de berílio (BeF₂).

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

Tabela 12: 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°C

A Tabela 12 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 49.

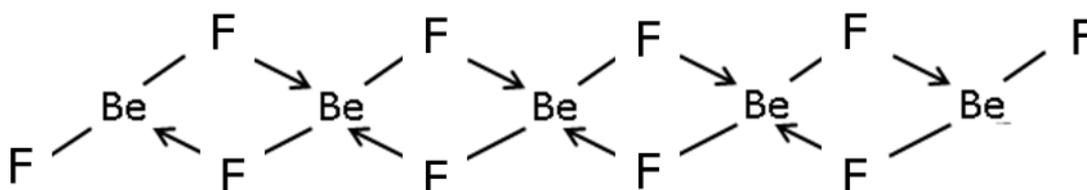


Figura 49: Interações Intermoleculares no Fluoreto de Berílio

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

Composto	Massa Molar	Ponto de Fusão	Condutor em Meio Aquoso
BeF_2	44	554 °C	Não
MgF_2	47	1263 °C	Sim
CaF_2	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.

4.2.3. Dissulfeto de Ferro (FeS_2)

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 FeS_2 . Na verdade, a pirita apresenta um pouco mais de enxofre na sua composição do que o FeS_2 . 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.

4.2.4. 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;
- Dentre 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.



ligação covalente

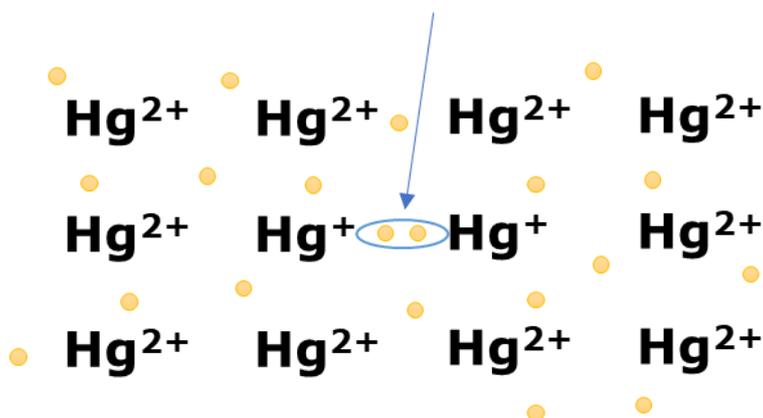


Figura 50: O mercúrio apresenta uma pequena porção de ligações covalentes na sua estrutura

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 mercurioso (Hg_2^{2+}), que pode ser encontrado em compostos, como o cloreto mercurioso (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.

Finalizamos aqui a nossa teoria por hoje. Agora, você terá uma bateria de exercícios.

5. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar = $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante gravitacional (g) = $9,81 \text{ m s}^{-2}$

Constante de Planck (h) = $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$



Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar ; concentração das soluções = 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L^{-1}

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33



Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

1. (TFC – 2019 – Inédita)

O íon carbonato (CO₃²⁻) forma um grande número de sais inorgânicos com diversos cátions.

Determine as fórmulas dos carbonatos: de lítio, de alumínio, de magnésio, de rádio e de bismuto.

2. (TFC – 2019 – 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.

3. (TFC – 2019 – Inédita)

O calcário (CaCO₃) é um dos compostos mais abundantes na superfície terrestre. Quando aquecido, ele perde uma molécula de CO₂ para formar a cal virgem (CaO). Qual dos dois compostos iônicos possui maior temperatura de fusão?

4. (UFC – 2006)

Considere um átomo X com as seguintes energias de ionização (EI):



Baseado nos valores sucessivos de energia de ionização (EI), é correto afirmar que:

- O átomo X é um metal alcalino terroso.*
- O átomo X possui quatro elétrons na camada de valência.*
- O segundo e o terceiro elétrons são removidos de um mesmo orbital.*
- Os dois primeiros elétrons removidos pertencem a um mesmo orbital.*
- Os quatro elétrons removidos do átomo X estão localizados no mesmo orbital.*



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

6. (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 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.

7. (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 , 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

8. (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

9. (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) $\text{Na}_2\text{S} > \text{NaCl} > \text{PCl}_3$

10. (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:

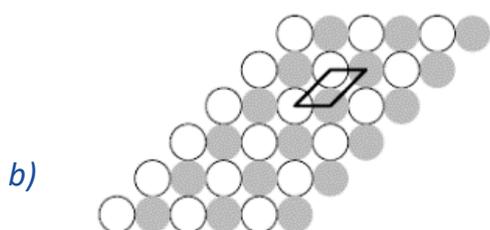
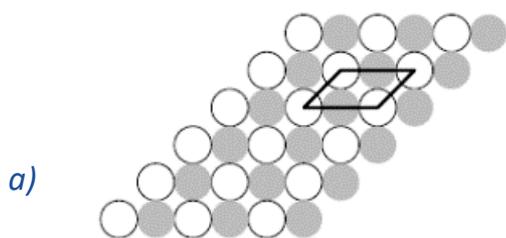
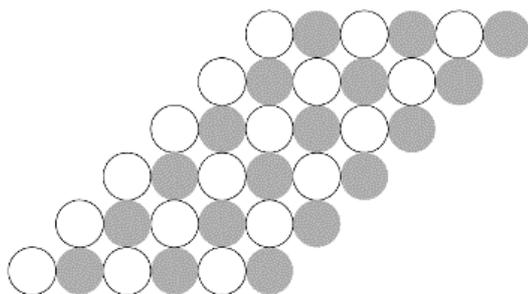
- a. Covalente c. Metálico
b. Iônico d. Molecular

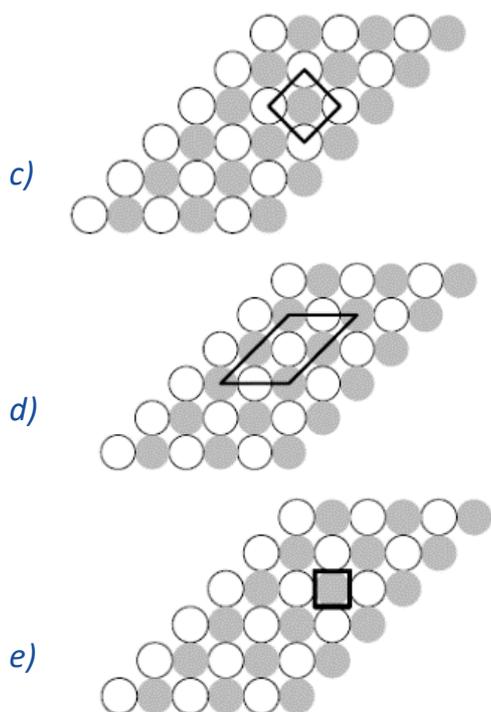
Assinale a opção que contém correlação CORRETA entre materiais e tipos de agregação no estado sólido citados acima.

- a) VIIIa ; Vb ; IIc ; IVd
b) Ia ; VIIIb ; Vc ; III d
c) IVa ; Ib ; IIIc ; VIId
d) IIIa ; IVb ; VIc ; VIII d
e) VIIa ; IIb ; IIIc ; Vd

11. (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.





12. (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

13. (IME – 2015)

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.

14. (IME – 2012)

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

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

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°.

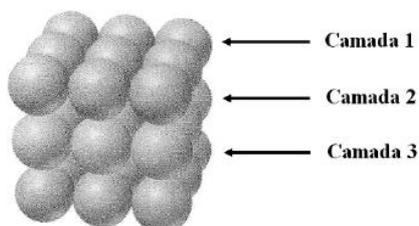
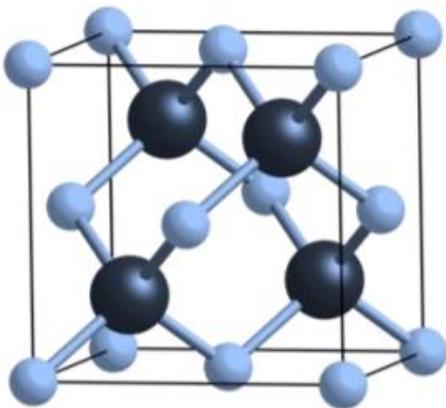


Tabela 1		Tabela 2	
θ	$\text{sen } \theta$	Metalóide	Raio Atômico (pm)
$7,23^\circ$	0,1259	Si	117
$11,2^\circ$	0,1942	Ge	123
$13,3^\circ$	0,2300	As	125
$15,0^\circ$	0,2588	Te	143
$30,0^\circ$	0,5000	Po	167

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

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

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

Que conjunto de características descreve um metal?

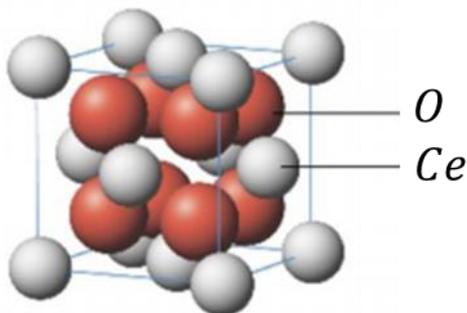
- (A) Ponto de fusão: 180 °C, macio, condutor elétrico quando sólido.
- (B) Ponto de fusão: 388 °C, solúvel em CCl_4 .
- (C) Ponto de fusão: 801 °C, dissolve em água para formar uma solução eletricamente condutora.
- (D) Ponto de fusão: 1400 °C, insolúvel em água, tem condutividade elétrica baixa à temperatura ambiente, mas aumenta drasticamente à medida que a temperatura aumenta.

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 ($Z = 82$)

19. (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

20. (USNCO-2018-Part I)

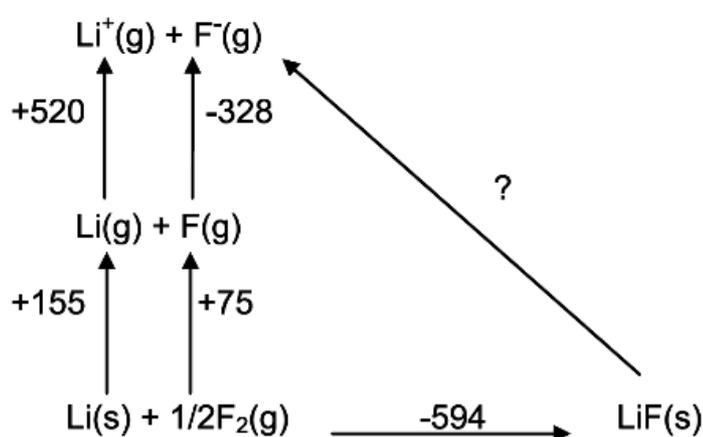


Um sólido tem um ponto de fusão de $1710\text{ }^{\circ}\text{C}$, é solúvel em água e não conduz eletricidade no estado sólido. Qual é a natureza mais provável da ligação neste sólido?

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

21. (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:

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

22. (TFC – Inédita)

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.



23. (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.

24. (TFC – 2019 – 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

25. (Russell)

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

26. (TFC – Inédita)



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

27. (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.

28. (ITA – 2013)

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



6. Gabarito

1. Li_2CO_3 ; RaCO_3 ; MgCO_3 ; $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$;
 $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$
2. $\text{KBr} < \text{NaBr} < \text{MgO} < \text{CaO}$
3. CaO
4. C
5. E
6. discursiva
7. B
8. D
9. A
10. A
11. C
12. B
13. B
14. E
15. C
16. C
17. A
18. C
19. D
20. C
21. C
22. C
23. A
24. discursiva
25. discursiva
26. $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$
27. discursiva
28. LiCl



7. Lista de Questões Comentadas

5. (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.

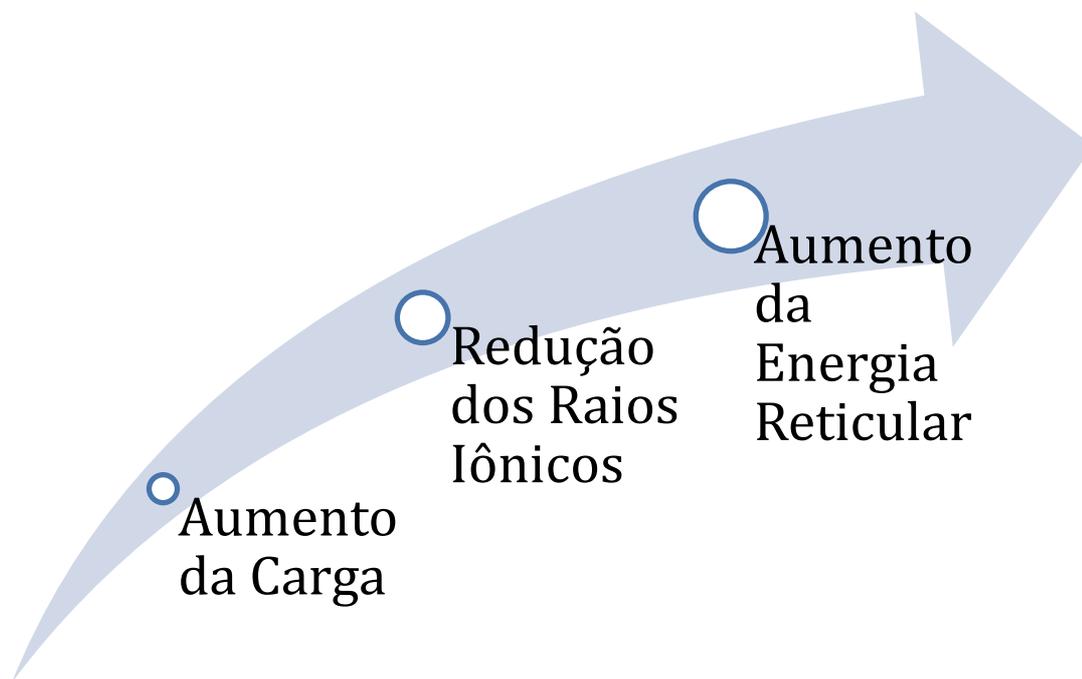
- A () NaCl fundido pode ser definido como um líquido iônico.
- B () CH₃COOH anidro pode ser definido como um líquido iônico.
- C () A condutividade específica de líquidos iônicos é equivalente à da água.
- D () A pressão de vapor de líquidos iônicos é equivalente à de solventes orgânicos voláteis.
- 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

6. (ITA – 2019 – 2ª fase) Considere as variações de entalpia de processo abaixo tabeladas.

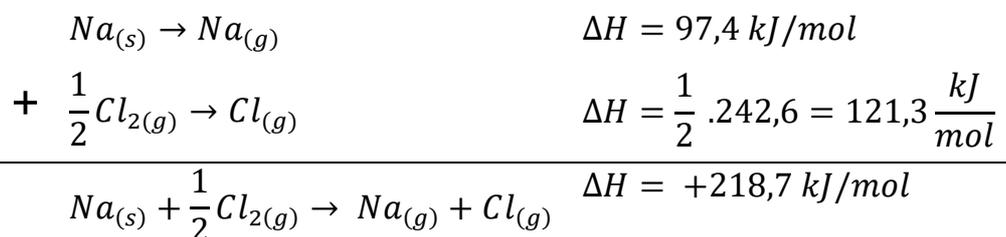
Processo	$\Delta H \left(\frac{kJ}{mol} \right)$
Ionização do Na^0	495,8
Energia de Ligação Cl-Cl	242,6
Entalpia de Vaporização do Na^0	97,4
Afinidade Eletrônica do Cl	-349
Entalpia de rede do NaCl	-787

- 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.

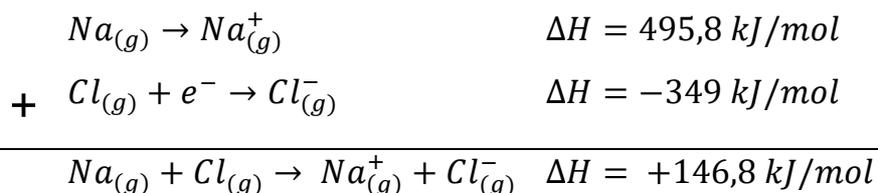
Comentários

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.

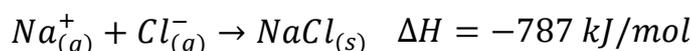




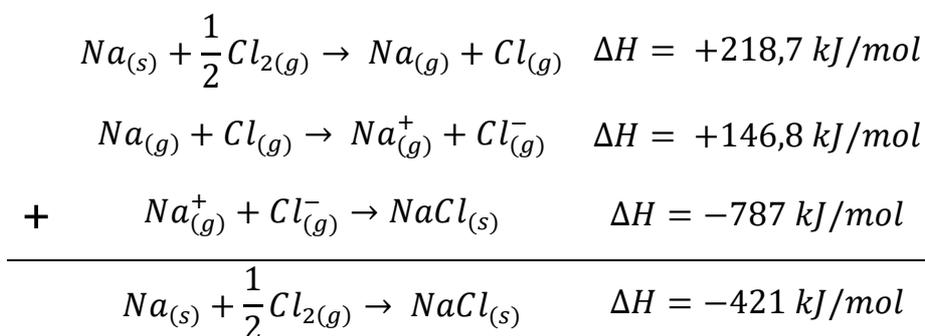
Na segunda etapa, consideraremos a energia de ionização do sódio e a afinidade eletrônica do cloro.



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

7. (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 **Al**imentação **Garante** **Inteligência Total**

VA – Na **Pa**daria **Assei** **Saborosos** **Biscoitos**

VIIA – Ficou **Cl**aro que a **Brahma** **Imitou** a **Ant**ártica



	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 PCl_3 será maior que a diferença de eletronegatividade no AlCl_3 . Logo, o PCl_3 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 NCl_3 apresenta um caráter covalente bastante acentuado. O mesmo não acontece em AsCl_3 , 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, PCl_3 e NCl_3 .

Gabarito: B

8. (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



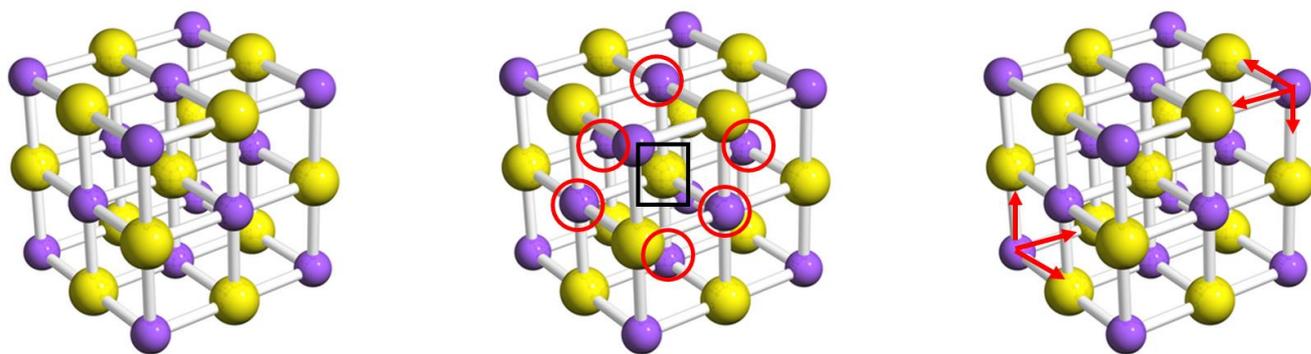
Comentários

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

9. (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.

- 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.
- 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 Cl₂ 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 HCl > ClBr > Cl₂.
- 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 NaCl > HCl > ClBr.
- Note que a ordem de eletronegatividade é Si > Fe > Mg. Sendo assim, o composto MgCl₂ deve apresentar maior caráter iônico e o composto SiCl₄ o maior caráter covalente. Sendo assim, a comparação está errada, pois a ordem correta seria SiCl₄ < FeCl₃ < MgCl₂.



- e) Como o cloro é mais eletronegativo que o enxofre, o caráter iônico do NaCl é maior que o do Na₂S. Além disso, é verdade que o caráter iônico do NaCl é maior que o do PCl₃, porque o fósforo é mais eletronegativo que o sódio.

Gabarito: A

10. (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 ; IIIId
- c) IVa ; Ib ; IIIc ; VIId
- d) IIIa ; IVb ; VIc ; VIIIId
- 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 – Ca(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.

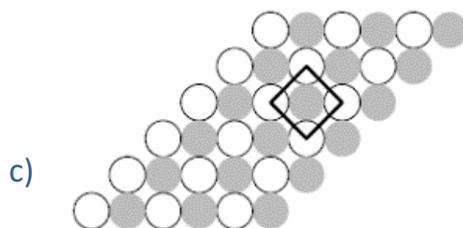
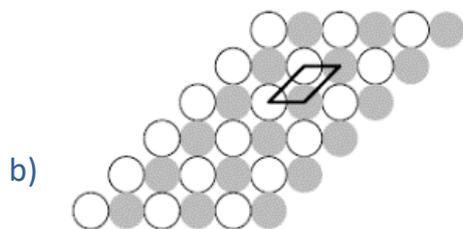
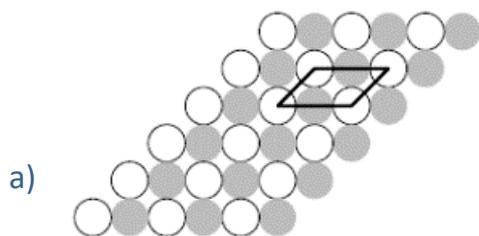
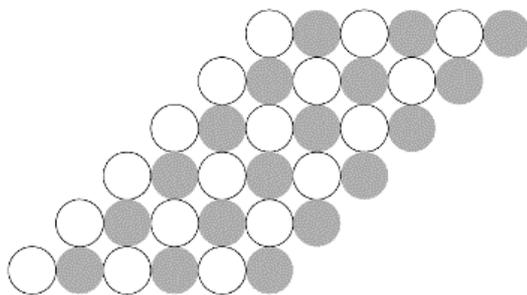
VIII – O quartzo é uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2), portanto, é um sólido covalente. Item VIIIa.

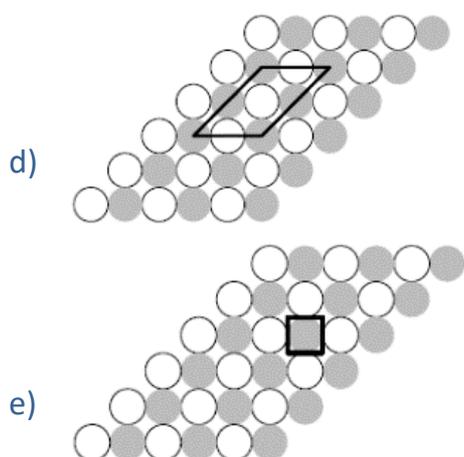
Logo, a letra A é a única que traz informações corretas.

Gabarito: A

11. (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.



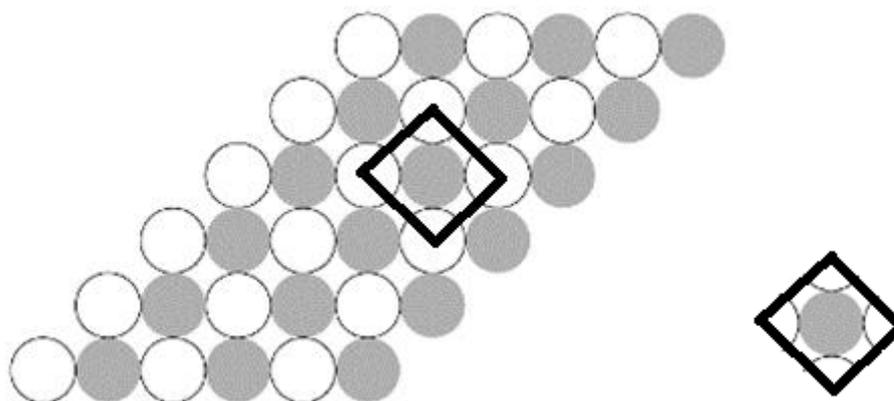


Comentários

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

12. (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																18	
Mg^{2+}	0	2															He	
	4	5															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

N^{3-}

Como o ânion possui 10 elétrons e carga igual a -3, o seu número atômico é igual a 7 – como a carga é negativa, o número de prótons é menor que o número de elétrons. Sendo assim, o ânion citado é o N^{3-} .

Com base no número de nêutrons, podemos obter a massa molar como aproximadamente igual à soma do número de prótons com o número de nêutrons.

$$Mg = 12 + 12 = 24$$

$$N = 7 + 7 = 14$$

Como os íons são Mg^{2+} e N^{3-} , pelo equilíbrio de cargas, a fórmula do composto é Mg_3N_2 . A massa molar, portanto, é:

$$M = 3.24 + 2.14 = 72 + 28 = 100$$

Gabarito: B

13. (IME – 2015)

Dados os elementos abaixo,



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

- Φ é encontrado livre na natureza na forma de gás monoatômico.
- Φ combina-se com Ψ formando um composto solúvel em água.
- Φ combina-se com Ω formando um composto solúvel em água.



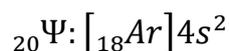
- d) ψ combina-se com Ω formando um composto gasoso.
- e) Ω é um mau condutor de eletricidade.

Comentários

Devemos obter as configurações eletrônicas dos elementos abordados na questão. Devemos nos lembrar dos números atômicos dos gases nobres e seus respectivos períodos.

Período	Gás Nobre	Número Atômico
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

14. (IME – 2012)

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

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

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 $13,3^\circ$.

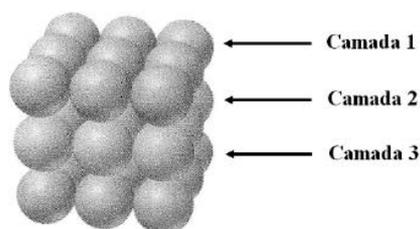


Tabela 1		Tabela 2	
θ	sen θ	Metalóide	Raio Atômico (pm)
$7,23^\circ$	0,1259	Si	117
$11,2^\circ$	0,1942	Ge	123
$13,3^\circ$	0,2300	As	125
$15,0^\circ$	0,2588	Te	143
$30,0^\circ$	0,5000	Po	167

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

- a) Si
- b) Ge
- c) As

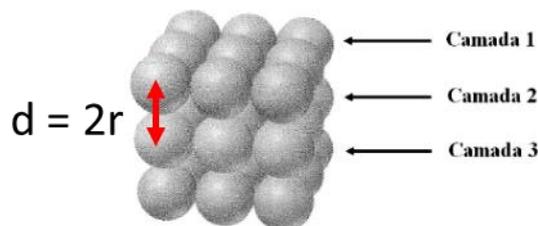


- d) Te
- e) Po

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.

$$2d \sin \theta = \lambda$$
$$\therefore d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{167}{2 \cdot \sin(13,3^\circ)} = \frac{167}{2,0,23} \cong 363 \text{ pm}$$

Agora, podemos calcular o raio metálico.

$$d = 2r \therefore r = \frac{d}{2} = \frac{363}{2} = 167,5 \text{ pm}$$

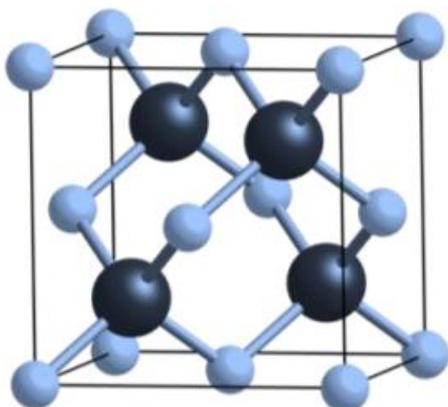
Sendo assim, o elemento pesquisado é o polônio (Po).

Gabarito: E

15. (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



16. (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				

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

17. (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

18. (USNCO – 2019 – Part I)

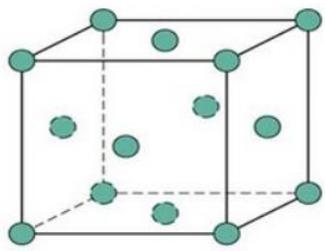
Um metal com uma rede cúbica de face centrada (CFC) tem uma célula unitária cuja aresta tem comprimento $a = 380,3 \text{ pm}$ e cuja densidade é igual a $12,45 \text{ g cm}^{-3}$. Que metal é esse?

- (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.

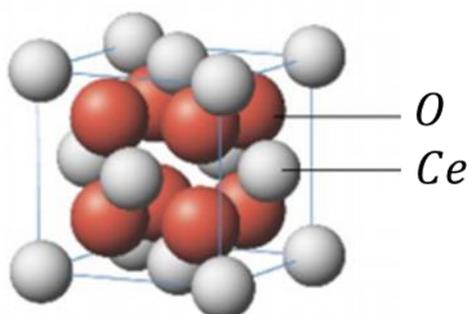
Porém, não se esqueça que a massa atômica é, em geral, aproximadamente igual à $2.Z$ (duas vezes o valor do número atômico), uma vez que as partículas responsáveis pela massa (prótons e nêutrons) estão presentes em quantidades parecidas.

Desse modo, a alternativa C é a mais próxima da massa molar encontrada, pois $2.45 = 90$.

Gabarito: C

19. (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 por

$$Ce: \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 1 + 3 = 4$$

$$O: 8$$

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

20. (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 relembrar 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.

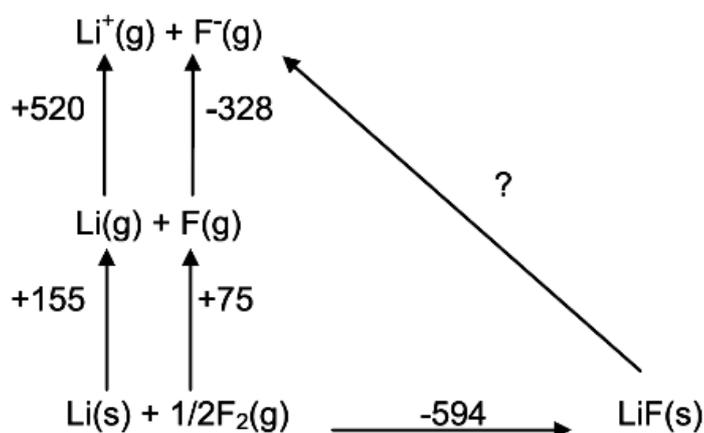
Portanto, só sobrou a opção de sólido iônico. Realmente, o alto ponto de fusão, a solubilidade em água e a ausência de condutividade elétrica no estado sólido

Portanto, a alternativa que mais se encaixa as informações contidas no enunciado é a letra C, isto é, sólido iônico.

Gabarito: C

21. (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:

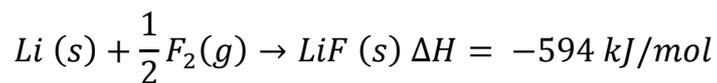
- 192.
- 786.
- 1016.



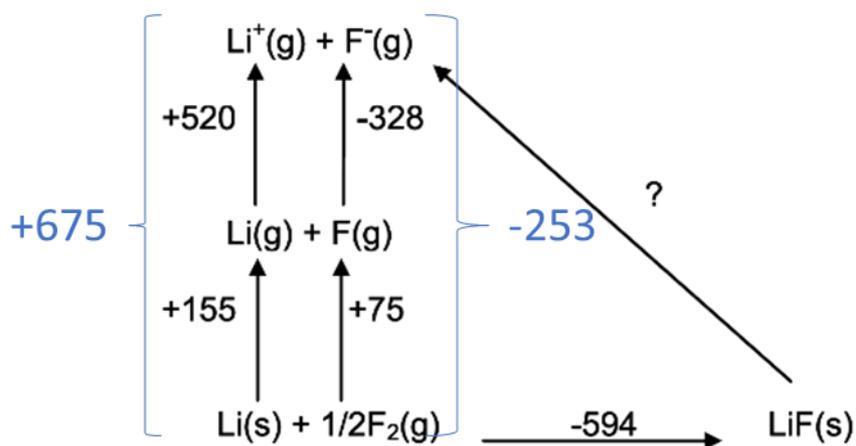
d) 1672.

Comentários

A energia de formação do cristal foi fornecida.



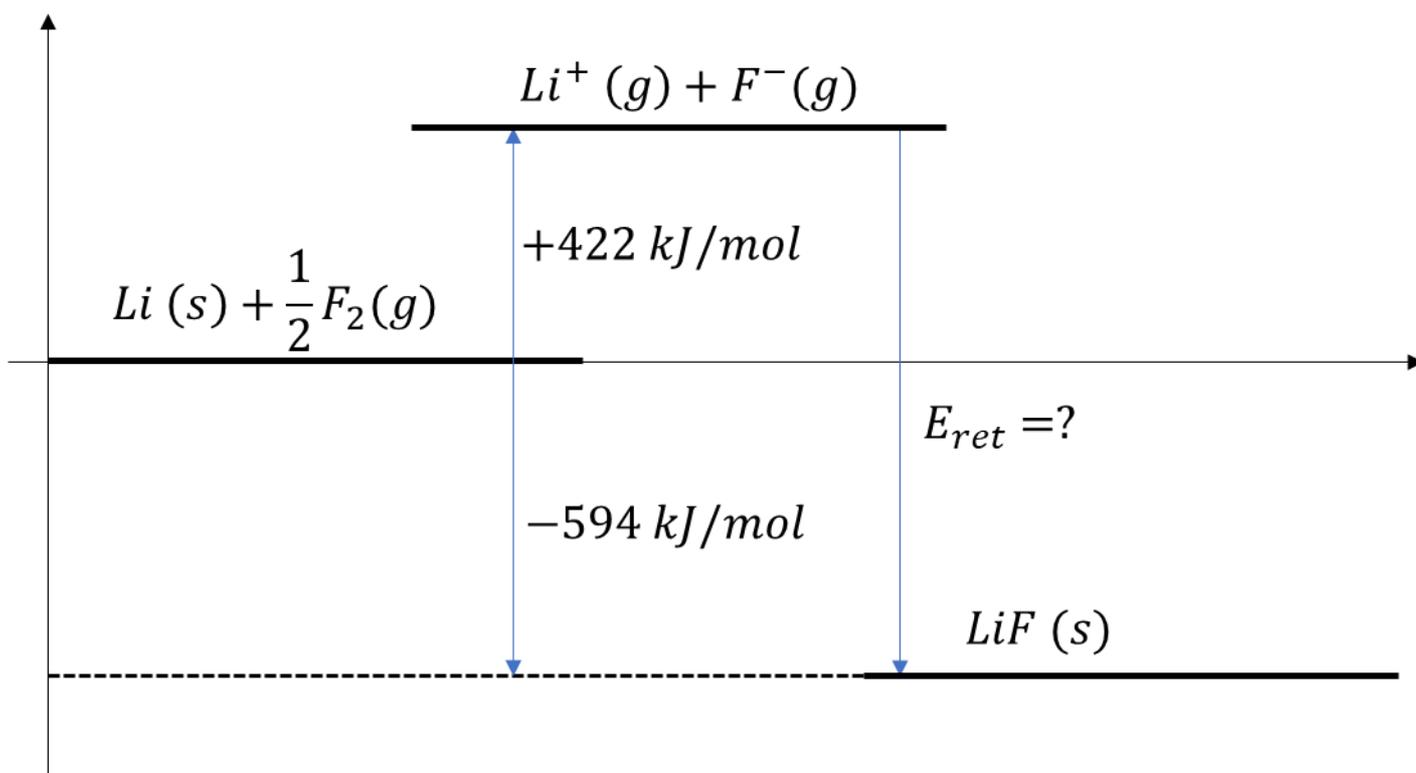
As energias consumidas para formar os íons no estado gasoso também foram fornecidas. Basta fazer a soma.



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

22. (TFC – Inédita)

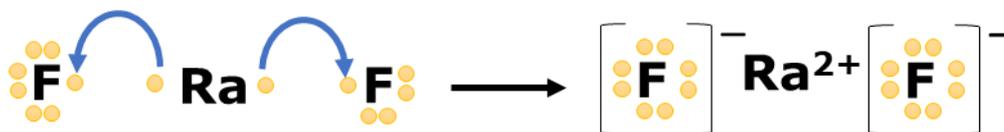
O rádio e o urânio são dois elementos radioativos muito conhecidos. A respeito deles, pode-se afirmar que:

- 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

23. (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

24. (TFC – 2019 – 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:

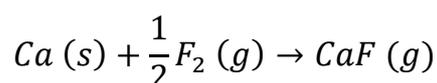
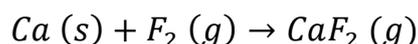


Grandeza Química	Valor (kJ/mol)
1ª Potencial Ionização (Ca)	589,8
2ª Potencial Ionização (Ca)	1145,3
Afinidade Eletrônica (F)	328,0
Sublimação (Ca)	200,8
Dissociação (F ₂)	139,0
Energia Reticular (CaF ₂)	2617,3
Energia Reticular (CaF)	779,1

Comentários

Questão bastante instrutiva sobre a formação de ligações iônicas. Devemos montar os Ciclos de Haber-Born de formação tanto do CaF como do CaF₂.

Note que as reações de formação são:

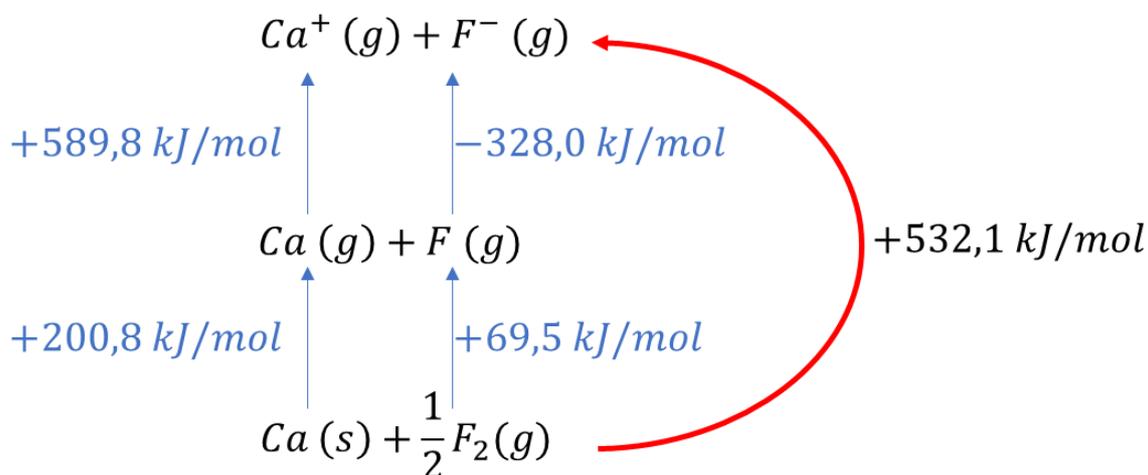


Em um primeiro momento, precisamos considerar em um primeiro momento a quebra das ligações do cálcio metálico Ca (s) e do flúor molecular F₂ (g). Devemos observar que a dissociação de uma molécula de flúor produz dois átomos.



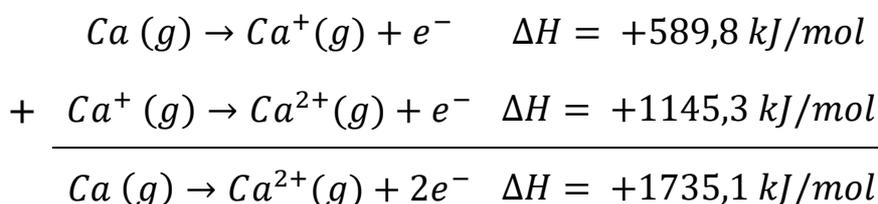
Portanto, para a formação de CaF, devemos considerar somente a quebra de 1/2 molécula de F₂ (g). Além disso, no teórico composto iônico CaF, as cargas formadas seriam Ca⁺ e F⁻. Por fim, não se esqueça que a afinidade eletrônica do flúor é negativa.



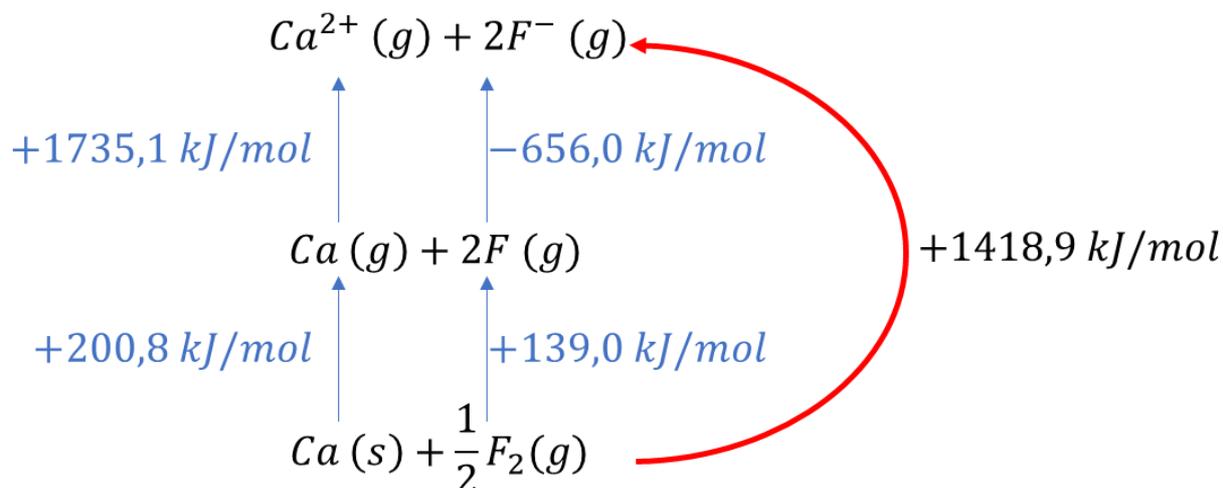


Portanto, para a formação dos íons $\text{Ca}^+ (g)$ e $\text{F}^- (g)$, foi necessário o consumo de $+532,1 \text{ kJ/mol}$.

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.



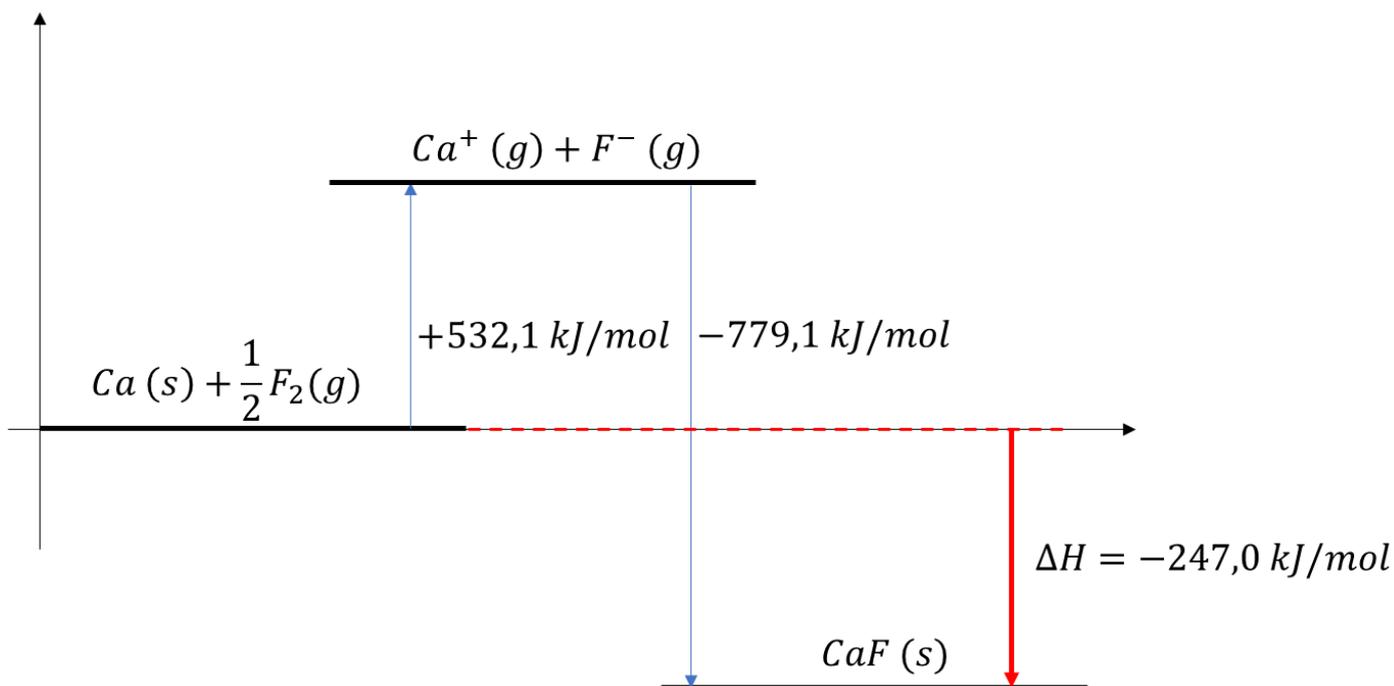
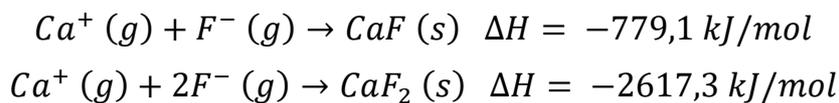
Com isso, podemos montar o Diagrama.



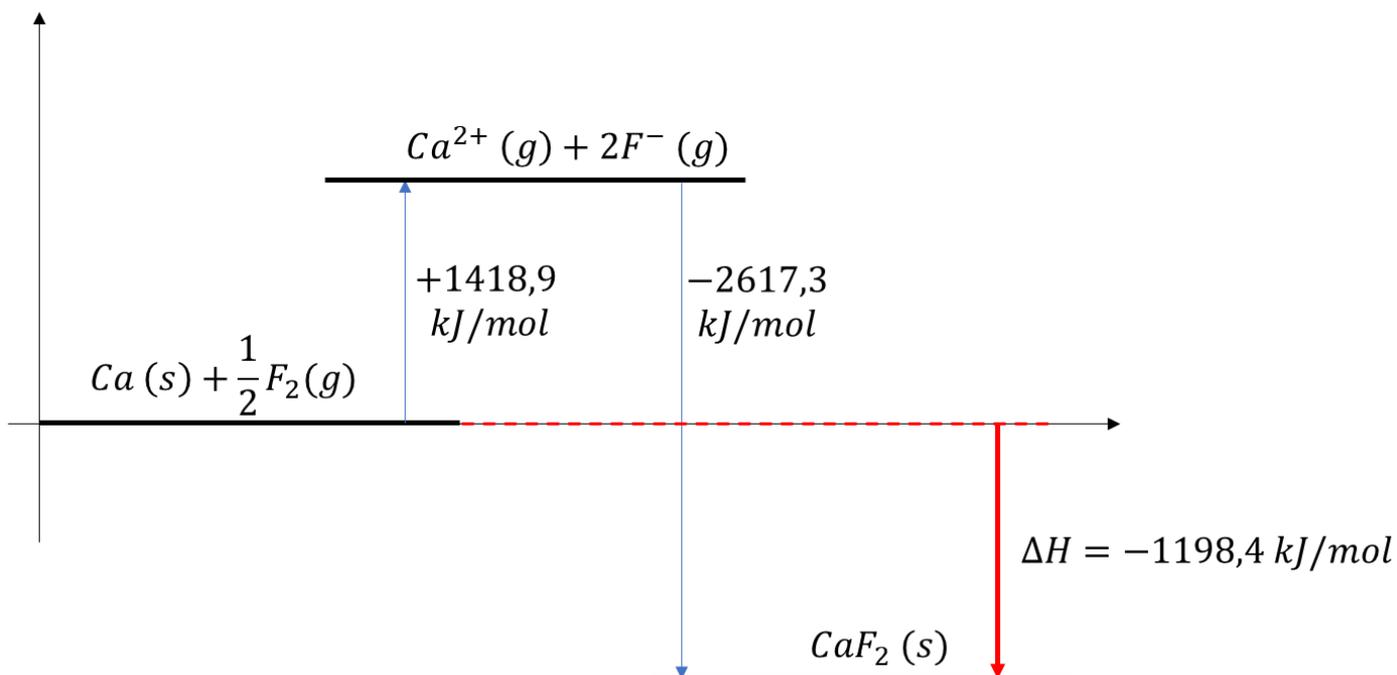
Chegamos à conclusão de que, para formar os íons Ca^{2+} e 2F^- , foi necessário o consumo de $+1418,9 \text{ kJ/mol}$. Sendo assim, é mais difícil de formar esses íons do que o que acontece no primeiro caso. Porém, agora, devemos considerar a formação dos retículos cristalinos correspondentes a cada 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 CaF₂.



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

25. (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

26. (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: $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$



27. (TFC – Inédita)

A respeito dos compostos do alumínio.

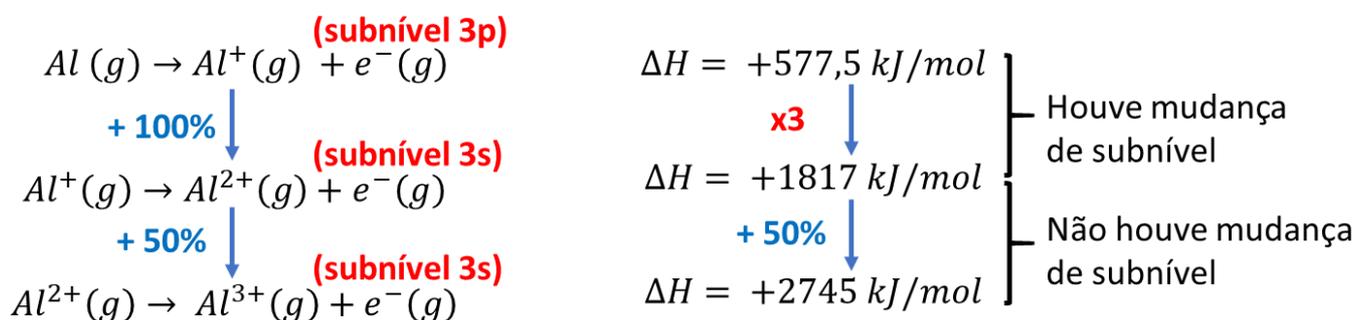
- a) Explique por que o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) é molecular, enquanto o fluoreto de alumínio (AlF_3) é iônico.
- b) Explique por que o monocloreto de alumínio ($AlCl$) é iônico, enquanto o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) é molecular.

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

28. (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



8. Considerações Finais



Chegamos ao final de mais uma aula.

Estudamos os Compostos Iônicos e os Metálicos.

Não hesite em entrar em contato pelo Fórum de Dúvidas. Suas dúvidas são muito importantes não só para você, mas também para mim, pois elas me ajudam a melhorar esse material.

Também se sinta livre para falar sobre o que você gostou desse curso e o que você não gostou, pois nós buscaremos melhorar.

Bons estudos para você e até a nossa próxima aula.

Continue devorando esse material. Seu esforço valerá a pena.



Referências

- [1] A. Torrms, “Shutterstock,” [Online]. Available: <https://www.shutterstock.com/pt/image-illustration/diamond-crystal-structure-model-3d-112316123>. [Acesso em 09 Abril 2019].
- [2] Vasilyev, “Shutterstock,” [Online]. Available: <https://www.shutterstock.com/pt/image-illustration/isolated-3d-model-crystal-lattice-salt-24510631>. [Acesso em 09 Abril 2019].
- [3] Magnetix, “Shutterstock,” [Online]. Available: <https://www.shutterstock.com/pt/image-illustration/bodycentered-cubic-unit-cell-crystal-lattice-347363216>. [Acesso em 21 Março 2019].
- [4] Magnetix, “Shutterstock,” [Online]. Available: <https://www.shutterstock.com/pt/image-illustration/dissolution-process-salt-lattice-structure-658964410>. [Acesso em 20 Março 2019].
- [5] J. B. Russell, Química Geral, vol. 1, Pearson, 1994.

