



Estratégia
Militares

EXTENSIVO 2022



Ligações Covalentes

Química para ITA



Prof. Thiago Cardoso

AULA 06

08 DE JANEIRO DE 2021

Sumário

Apresentação da Aula	3
Ligações Covalentes nas Provas do ITA	3
1. Formação de uma Ligação Covalente	4
1.1. A Origem do Par de Elétrons	6
1.1.1. Capacidade de Formar Ligações	8
1.1.2. Estados Excitados	9
1.2. O Eixo da Ligação	12
1.2.1. Comprimento e Energia nas Ligações Simples, Dupla e Tripla	14
1.2.2. Ligação Pi Deslocalizada	15
1.3. Exceções à Regra do Octeto	17
1.3.1. Espécies Deficientes de Elétrons	18
1.3.2. Espécies com Elétrons em Orbitais d	20
1.4. Orbitais Moleculares	23
2. Polaridade de Ligação	35
2.1. Carga Formal	37
2.2. Número de Oxidação	40
2.2.1. Soma dos Números de Oxidação	41
2.2.2. Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos	43
2.2.3. Hidrogênio	44
2.2.4. Halogênios	44
2.2.5. Oxigênio	46
3. Geometria Molecular	52
3.1. Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência (VSEPR)	52
3.2. Número Estérico	55
3.3. Hibridização sp^3	60
3.3.1. Polaridade	64
3.4. Hibridização sp^3d	67
3.5. Hibridização sp^3d^2	71
3.6. Questionamentos sobre Compostos Polares e Apolares	73
3.7. Método Prático de Determinar a Geometria Molecular	75
3.7.1. Geometria Linear x Angular	79
4. Forças Intermoleculares	81



4.1. Propriedades Físicas	81
4.1.1. Pressão de Vapor e Temperatura de Ebulição	82
4.1.2. Outras Propriedades Físicas	85
4.2. Forças de Dispersão de London ou Dipolo Instantâneo-Dipolo Instantâneo	87
4.3. Forças Dipolo Permanente-Dipolo Permanente	88
4.4. Forças Dipolo Permanente-Dipolo Induzido	89
4.5. Ligações de Hidrogênio	91
4.6. Forças Íon-Dipolo Permanente	95
4.7. Interação de Substâncias Orgânicas em Solventes Polares e Apolares	97
4.7.1. Efeito Sabão e Detergente	99
5. Lista de Questões Propostas	104
6. Gabarito	136
7. Lista de Questões Comentadas	137

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.

Tamanha 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 Covalentes nas Provas do ITA

Você verá que a prova do ITA têm verdadeira fixação pelo assunto de Ligação Covalente, sendo um dos assuntos mais cobrados. Muitas vezes, é associado a outros temas, principalmente Química Orgânica.



Considero que esse é um dos capítulos mais importantes do curso, não somente pela sua grande incidência em provas, mas também porque serve como base para outros assuntos, como Funções Inorgânicas, que é extremamente importante, e toda a Química Orgânica.

Então, mãos à obra. Vamos começar os nossos estudos.

1. Formação de uma Ligação Covalente

Vamos começar o nosso estudo mais aprofundado sobre as Ligações Covalentes. Abordaremos principalmente a Teoria de Ligações de Valência, que é a mais tradicional, com algumas noções da Teoria do Orbital Molecular.

Antes de tudo, devemos entender: por que os átomos se ligam? Em outras palavras, por que a molécula H_2 é mais estável que os dois átomos de hidrogênio isolados?

Para isso, vamos recorrer a um pequeno experimento mental.

Considere dois átomos de hidrogênio inicialmente afastados por uma distância infinita um do outro. Tomaremos essa situação como o referencial nulo de energia.

É importante notar que os dois átomos **se atraem**, porque o núcleo de um atrai o elétron do outro. Com isso, a energia potencial entre os dois átomos diminui à medida que eles se aproximam.

Um fato que influencia nessa atração é que o hidrogênio é um elemento eletronegativo. Isso significa que o seu núcleo atrai os elétrons externos.

Porém, não se pode aproximar indefinidamente os dois átomos, porque, em algum momento, a repulsão entre os núcleos começará a ser sentida. Essa repulsão faz que os átomos não consigam se aproximar mais.



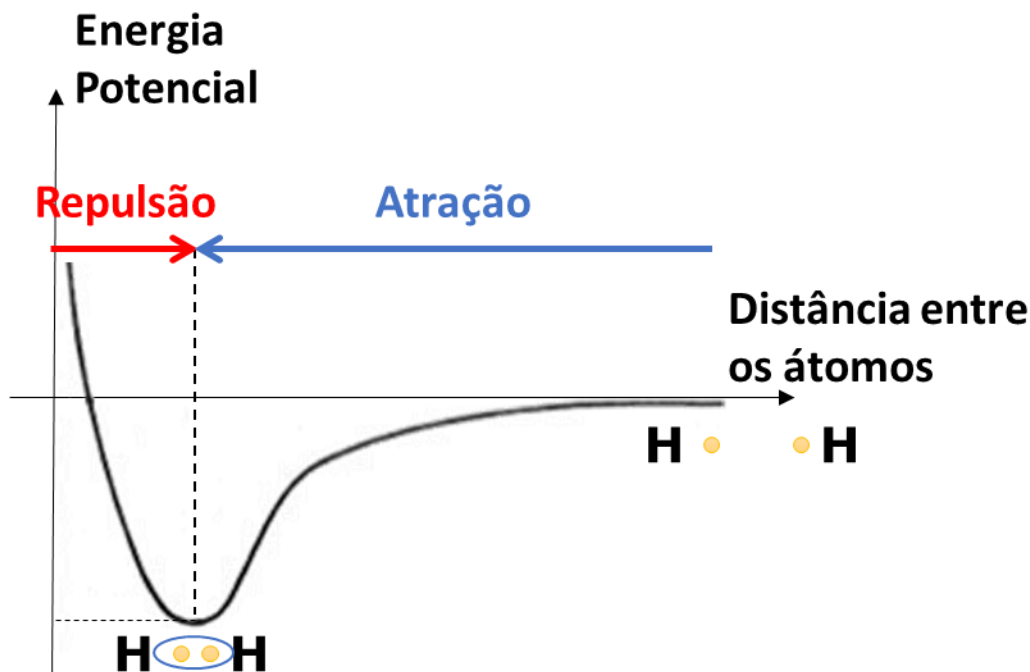


Figura 1: Atração e Repulsão entre dois átomos de Hidrogênio

No diagrama de Energia Potencial, quando tentamos aproximar mais os átomos, a energia entre eles aumenta.

Existe, portanto, uma distância em que a energia entre os dois átomos **é mínima**. Essa distância é conhecida como **distância de ligação ou comprimento de ligação**. Quando os dois átomos estão situados a exatamente essa distância, diz-se que eles **formam uma ligação covalente**.

A distância de ligação é, portanto, a distância entre dois átomos em que as forças de repulsão são iguais às forças de atração. Nessa situação, a atração não consegue mais vencer a repulsão, e os átomos não conseguem mais se aproximar espontaneamente.

A **energia de ligação**, por sua vez, é exatamente a energia necessária para **quebrar** a ligação covalente.

Na Química, quebrar uma ligação significa afastar os dois átomos por uma distância teoricamente infinita. Dizemos teoricamente, porque, em termos práticos, a algumas dezenas de nanômetros de distância, as forças de atração entre dois átomos são muito próximas de zero.

As duas grandezas: comprimento e energia de ligação podem ser visualizadas no Diagrama de Energia Potencial ilustrado na Figura 2.



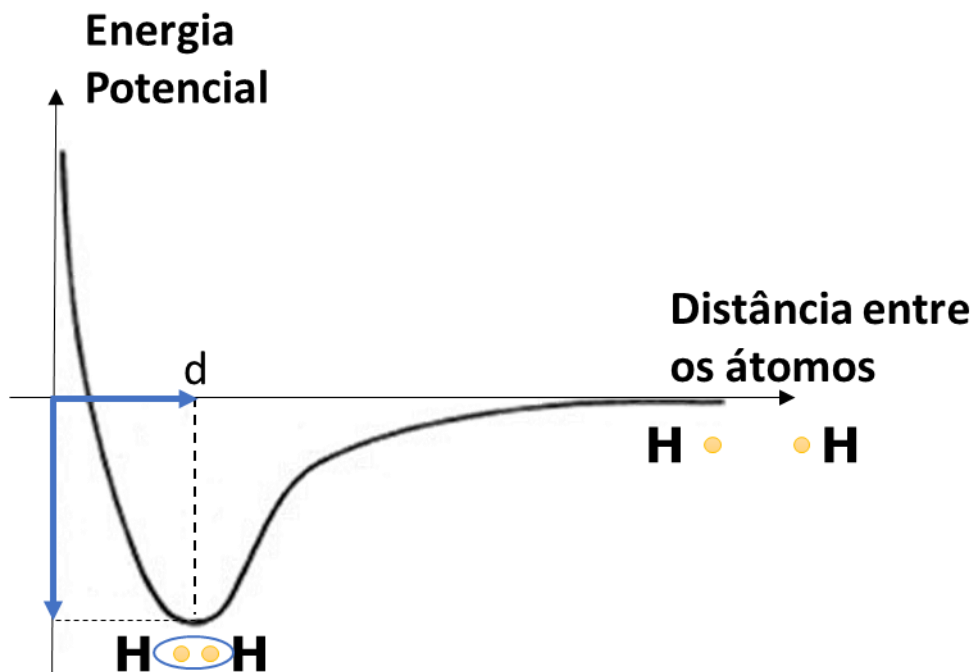


Figura 2: Diagrama de Energia Potencial na Formação de uma Ligação Covalente

É possível construir o mesmo diagrama para diversas moléculas. Cada uma delas terá um comprimento e uma distância de ligação características.



Essas duas grandezas guardam uma íntima relação entre si. De maneira geral, podemos dizer que, quanto mais curta uma ligação, mais energética ela será.

Essa observação é coerente com a Lei de Coulomb, que diz que a energia de atração entre duas cargas é inversamente proporcional à distância entre elas. Portanto, se os dois átomos estão mais próximos, a atração entre eles é mais forte e mais difícil de ser quebrada.

1.1. A Origem do Par de Elétrons

Uma ligação química, de maneira geral, envolve um par de elétrons. A origem desse par pode ser diversa.

- **Ligação Comum:** quando é formada por dois orbitais semipreenchidos, ou seja, cada um contém um elétron emparelhado.

Como exemplo, temos a molécula de água. O hidrogênio possui um elétron desemparelhado, enquanto o oxigênio possui dois elétrons desemparelhados. Por isso, o oxigênio forma duas ligações comuns com dois átomos de hidrogênio.



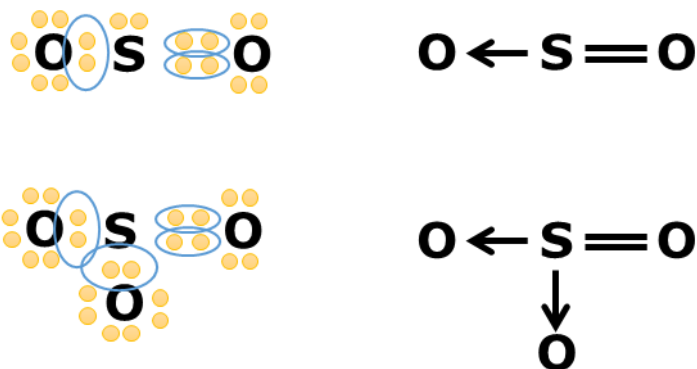
- **Ligação Dativa ou Coordenada:** quando é formada por um orbital completamente preenchido (com dois elétrons emparelhados) e um orbital vazio.

Como exemplo, temos a molécula de dióxido de enxofre (SO₂). O enxofre possui 6 elétrons na camada de valência, dos quais 2 estão desemparelhados. A mesma situação ocorre com o oxigênio, já que ambos são do grupo 16 (ou família VI-A).

Levando em consideração somente os elétrons desemparelhados de ambos os elementos, chegaríamos à conclusão de que eles poderiam formar o composto SO por meio de duas ligações covalentes comuns.



Porém, é fato que o monóxido de enxofre (SO) não existe. O enxofre forma dois compostos com o oxigênio: o dióxido de enxofre (SO₂) e o trióxido de enxofre (SO₃). Ambos são formados por ligações coordenadas.



Essas ligações são possíveis, porque o enxofre, além dos dois elétrons desemparelhados, possui dois pares de elétrons emparelhados, que podem ser utilizados para formar ligações dativas para o oxigênio.



A única diferença entre a ligação covalente comum e a coordenada é a origem do par de elétrons.

Porém, uma vez formadas, a ligação coordenada em nada difere da ligação comum. Em outras palavras, elas possuem exatamente o mesmo comprimento de ligação e exatamente a mesma energia de ligação.

Não é possível, pois, diferenciar uma ligação coordenada de uma ligação comum.

Esse ponto é particularmente importante, pois, em situações diversas, podemos explicar a formação de uma molécula de água ora por uma ligação comum, ora por uma ligação dativa. Vejamos exemplos.

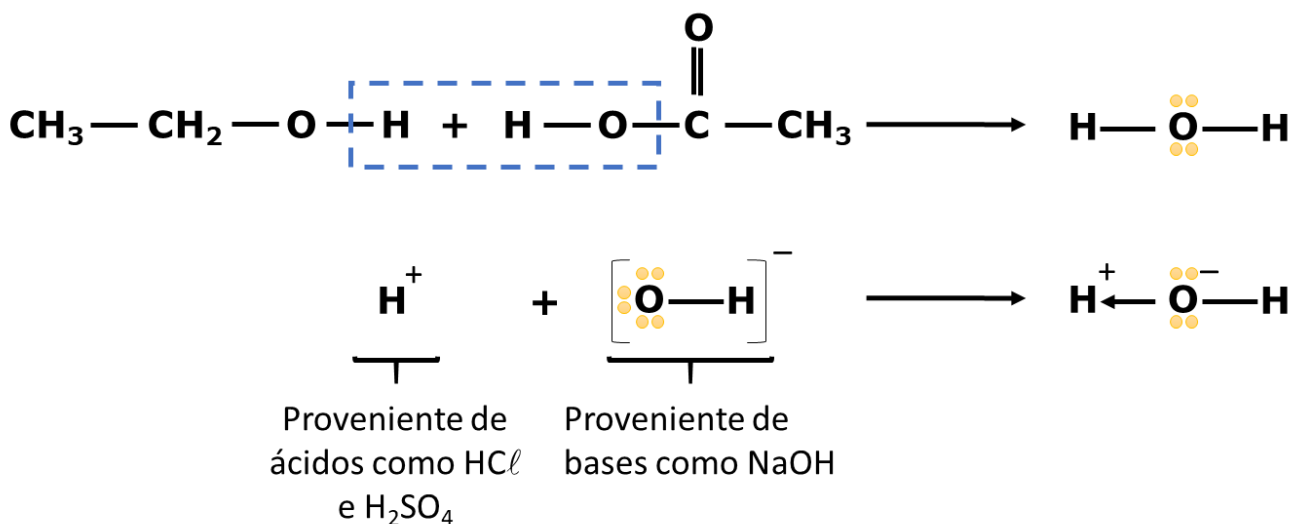


Figura 3: Molécula de Água formada por ligações comuns e dativas

A Figura 3 mostra duas reações bastante comuns que formam uma molécula de água. Na primeira delas, tanto o hidrogênio como o grupo como –OH formavam ligações covalentes. Portanto, se considerarmos a quebra das ligações em que esses grupos estavam e a formação de uma nova ligação para compor a molécula de água (H₂O), teríamos uma molécula de água formada por uma ligação covalente comum.

Por outro lado, em uma reação de um ácido com uma base, o hidrogênio é expelido pelo ácido na forma de cátion H⁺ e o grupo hidroxila é expelido pela base na forma de ânion (OH⁻). A junção entre esses dois íons se dá por uma ligação covalente dativa.

Mas é extremamente importante destacar que as moléculas de água formadas em ambas as situações **são exatamente iguais**.

1.1.1. Capacidade de Formar Ligações

Ao observar a configuração eletrônica de uma espécie química, você deve ser capaz de extrair a quantidade de ligações covalentes que ele pode fazer. Para isso, tenha em mente que:

- Cada orbital semipreenchido indica a capacidade de formar uma ligação covalente comum;
- Cada orbital preenchido indica a capacidade de doar um par de elétrons para uma ligação dativa com outro átomo;
- Cada orbital vazio indica a capacidade de receber um par de elétrons em uma ligação dativa.

Vejamos alguns exemplos.

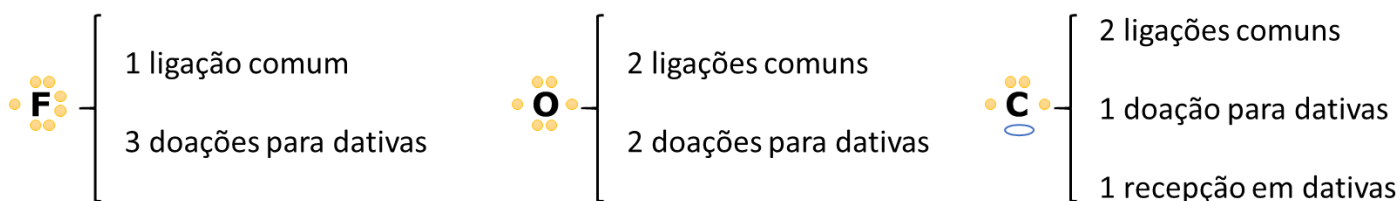
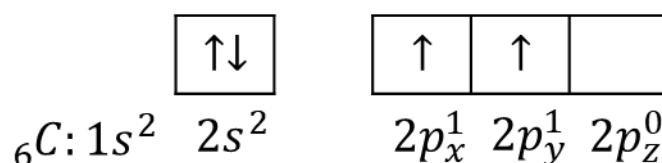


Figura 4: Configurações Eletrônicas no Estado Fundamental de Alguns Elementos

O carbono, no estado fundamental, possui um orbital vazio, já que a sua configuração eletrônica é:



É importante observar que a capacidade de formar ligações dativas não significa que o átomo sempre vai formar aquelas ligações. Apenas que existe a possibilidade.

1.1.2. Estados Excitados

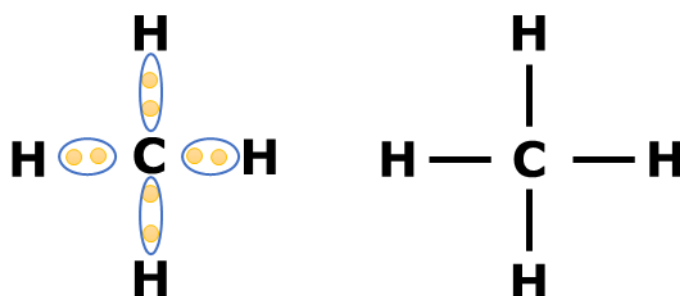
É interessante observar que alguns elementos formam **mais ligações covalentes comuns** do que a sua configuração eletrônica no estado fundamental permitiria.

Por exemplo, a Figura 4 preconiza que o carbono forma somente duas ligações comuns. Um dos raros compostos em que isso acontece é o monóxido de carbono (CO).



No monóxido de carbono (CO), o carbono forma duas ligações comuns e recebe uma dativa. Essa situação pode ser explicada pela sua configuração eletrônica no estado fundamental.

Porém, na grande maioria de seus compostos, o carbono forma quatro ligações comuns. É o caso do metano (CH₄).



Como pode o carbono formar quatro ligações, se, no seu estado fundamental, ele apresenta apenas dois elétrons desemparelhados?

O que acontece, na prática, é que **o carbono forma estados excitados** para poder formar as quatro ligações com o hidrogênio.

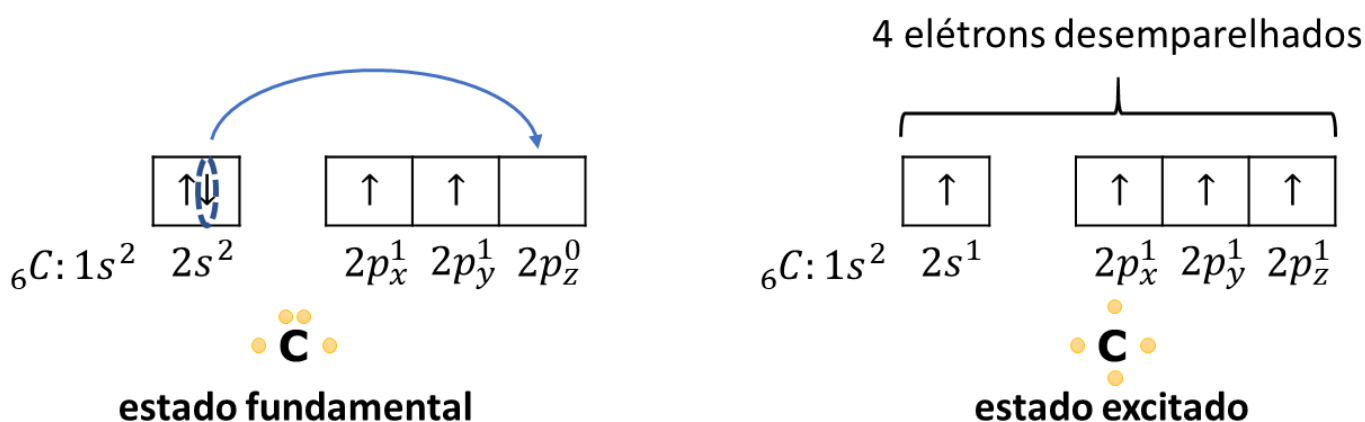


Figura 5: Configurações Eletrônicas do Carbono em seu Estado Fundamental e no Estado Excitado

A configuração à direita mostrada na Figura 5 mostra que o carbono no seu primeiro estado excitado possui quatro elétrons desemparelhados, portanto, pode formar quatro ligações.

Duas perguntas, no entanto, rondam a formação do metano. Vou deixá-las aqui para você. Sugiro que você pense um pouco a respeito delas.



- 1) O estado excitado do carbono é um nível de maior energia do elemento. Portanto, existe um gasto energético para excitar um átomo. Na formação de um composto como o CH_4 , o que compensa esse gasto de energia?
- 2) Se uma das ligações é feita com o orbital $2s$ do carbono e as outras três são feitas com orbitais $2p$, é correto esperar que uma das ligações no metano seja diferente das demais?

Vamos às respostas.

De fato, na molécula de CH_4 , o carbono está em um estado excitado. E houve um gasto de energia para isso. Porém, esse gasto é compensado devido à formação de mais ligações covalentes.

No seu estado fundamental, o carbono só pode formar duas ligações. Portanto, ele formaria a molécula CH_2 com o hidrogênio.

Porém, a ligação $\text{C} - \text{H}$ é tão energética que a formação de quatro ligações compensa de sobra o gasto de energia necessário para levar o carbono ao estado excitado. Isso é tão verdade que não existe a molécula CH_2 , somente a molécula CH_4 .



Em relação à segunda pergunta, podemos observar que, embora o questionamento faça sentido, a análise das ligações do metano com o auxílio de ressonância magnética mostra que **as quatro ligações do metano são exatamente iguais**, ou seja, elas possuem exatamente o mesmo comprimento e a mesma energia de ligação.

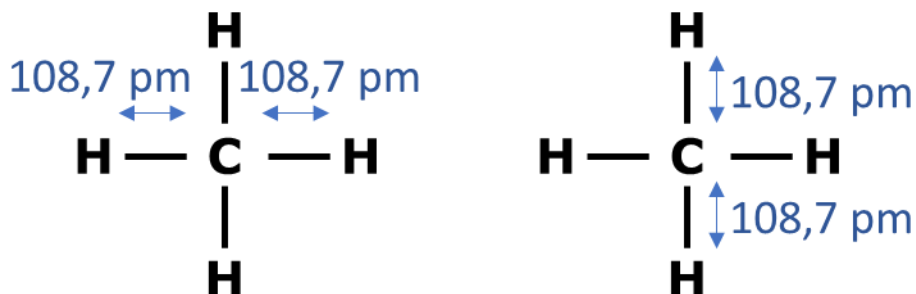


Figura 6: As quatro ligações do metano são todas iguais

O que acontece na molécula de metano (CH_4) é que, além do estado excitado, os quatro orbitais do carbono se misturam, formando **orbitais híbridos**.

No caso da molécula de metano, são quatro orbitais que se fundem: um orbital **2s** e três orbitais **2p** do átomo de carbono, formando o orbital híbrido **sp^3** .

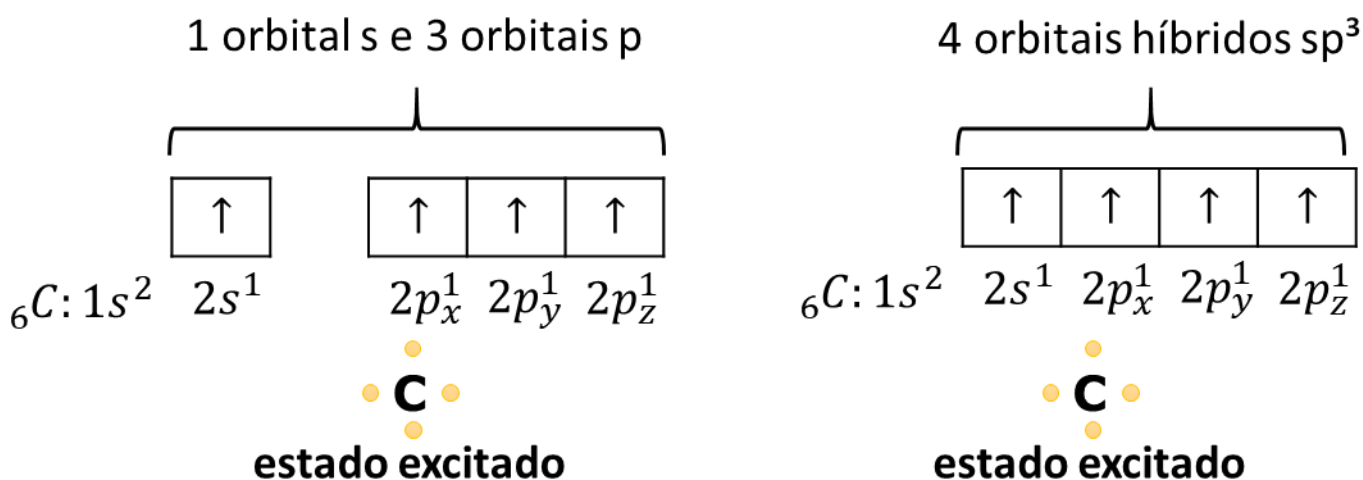


Figura 7: Formação dos Orbitais Híbridos

O orbital híbrido sp^3 é um orbital de energia intermediária entre o orbital **s** puro e o orbital **p** puro. Esse orbital não existe no átomo isolado, somente quando ele forma ligações químicas.

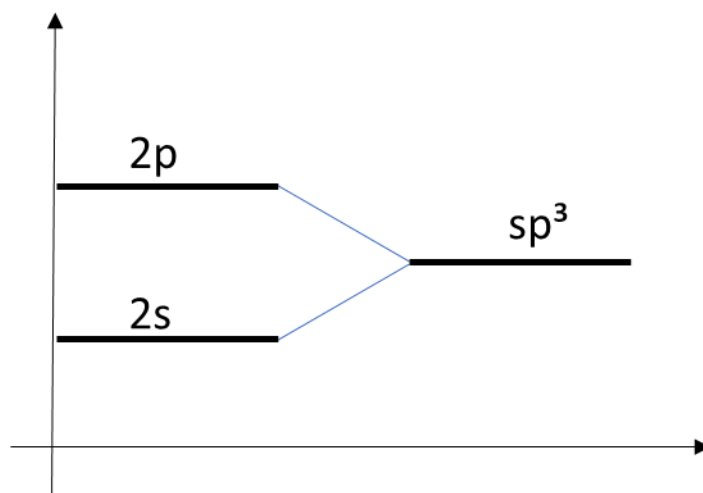


Figura 8: Energia dos Orbitais Híbridos

Na molécula de metano (CH_4), todas as ligações são formadas entre um orbital híbrido sp^3 do átomo de carbono e o orbital s de um átomo de hidrogênio. Todas as ligações são denominadas σ_{sp^3-s} , portanto, são exatamente iguais.

1.2. O Eixo da Ligação

As ligações químicas são também classificadas de acordo com a região de maior probabilidade de encontrar o elétron que elas definem.

- **Ligação Sigma (σ)** : quando a probabilidade de encontrar o elétron é máxima no eixo que une os átomos.

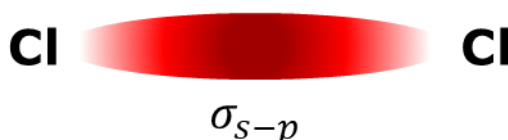


Figura 9: Ilustração de uma Ligação Sigma

O diagrama da Figura 9 mostra que a probabilidade de encontrar o elétron é máxima bem próximo ao centro da ligação (região mais escura). Essa probabilidade diminui à medida que nos afastamos do centro em direção a cada um dos átomos.

Essa é a situação mais natural nas ligações químicas e acontece em todas as ligações simples.

- **Ligação Pi (π)** : quando a probabilidade de encontrar o elétron é máxima em um eixo perpendicular ao eixo que une os átomos.

A ligação pi é uma consequência do fato que os pares de elétrons são cargas de mesmo sinal, portanto, se repelem.

Se uma ligação dupla fosse formada por duas ligações sigma, elas se repeliriam. Considere, por exemplo, uma teórica molécula de oxigênio (O_2), que é formada por uma ligação dupla, sendo formada por duas ligações sigma.



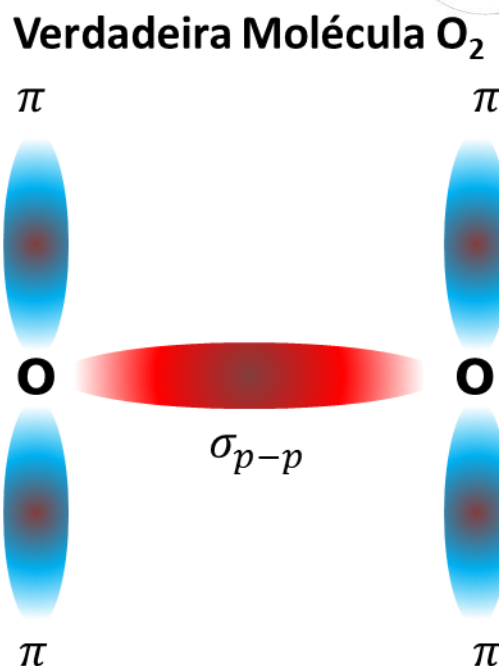
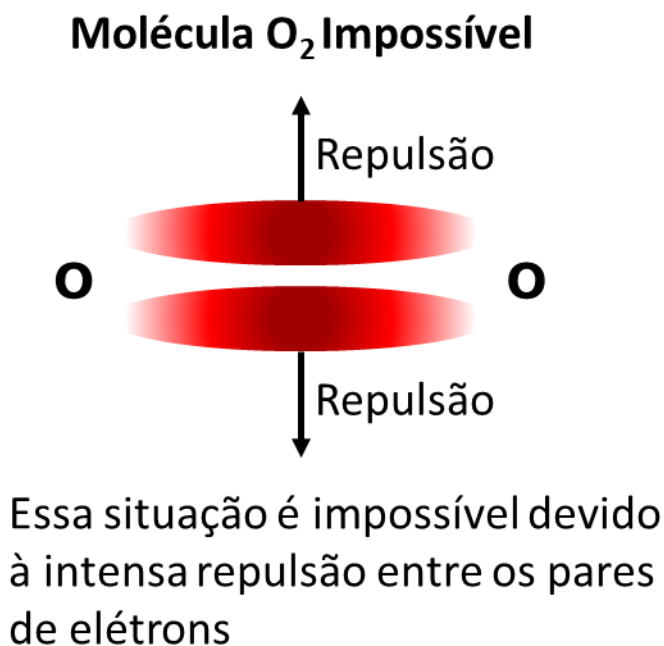


Figura 10: Ilustração da Ligação Dupla na molécula de O₂ com uma Ligação Sigma e outra Pi

Por causa disso, como mostrado na Figura 10, na ligação dupla da molécula de oxigênio (O₂), a primeira ligação é sigma. Porém, a segunda é uma ligação pi, em que se registra a máxima probabilidade de encontrar os elétrons em um eixo perpendicular ao que une os átomos.

Os quatro lóbulos que vemos na Figura 10, na verdade, são representantes de uma única ligação pi.

Quando uma molécula apresenta uma ligação dupla, uma dessas ligações será **sigma** e a outra será **pi**. Não é possível que ambas sejam sigma devido à intensa repulsão que existiria nessa situação, como ilustrado na Figura 10.

Quando a ligação é tripla, como acontece na molécula de nitrogênio (N₂), a primeira ligação é sigma e as duas seguintes são ligações pi, que ocorrem em eixos perpendiculares entre si. Apenas para você ter uma noção espacial, chamamos as ligações de σ_x , π_y e π_z para você perceber que cada uma das ligações está orientada de acordo com um eixo coordenado.

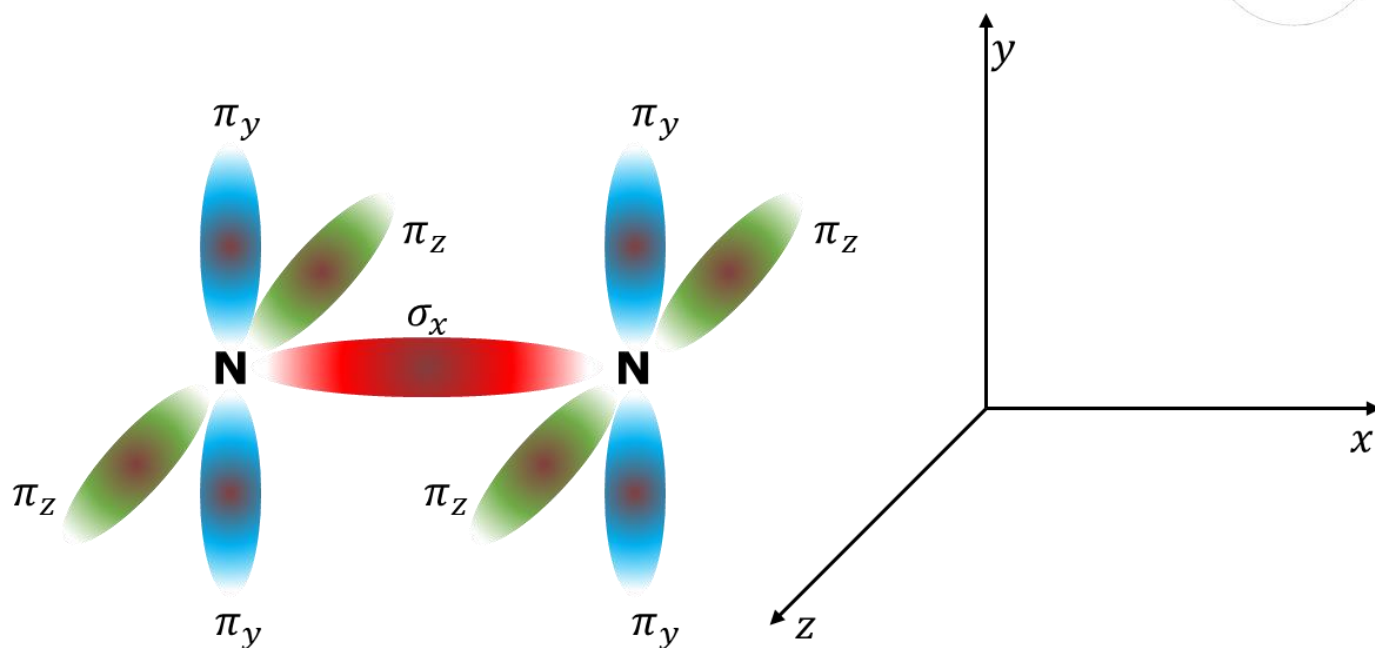


Figura 11: Arranjo Espacial das Ligações Pi na Molécula de Nitrogênio

Agora, vamos a uma pergunta interessante.



É possível existir uma ligação quádrupla. Por exemplo, no caso da molécula C_2 , formada por dois átomos de carbono?

Pensou no desafio?

Vamos à resposta.

A resposta é que não. Não é possível existir uma ligação quádrupla, porque nós vivemos em um universo com apenas três dimensões. Portanto, uma ligação sigma e duas pi já ocupam todas as dimensões existentes no universo.

Como não existe uma quarta dimensão, não existe um eixo coordenado em que podemos localizar a quarta ligação, de modo que ela seja perpendicular a todas as outras, em obediência à ideia de minimizar a repulsão entre os pares de elétrons.

1.2.1. Comprimento e Energia nas Ligações Simples, Dupla e Tripla

A ligação pi é sempre mais fraca que a ligação sigma, porque ela não se dá no eixo que une os átomos.

Porém, é importante registrar que:





TOME NOTA!

A ligação tripla é sempre mais curta que a ligação dupla que é mais curta que a ligação simples.

Por isso mesmo, a ligação tripla é mais energética que a ligação dupla que é mais energética que a ligação simples.

Não se esqueça dessa informação, pois ela é bastante cobrada nas questões de prova.

Vejamos alguns dados a respeito das ligações simples, dupla e tripla entre dois átomos de carbono para corroborar nossa tese.

Tabela 1: Comprimentos e Energia de Ligação entre dois átomos de Carbono

Ligação	Comprimento (pm)	Energia (kJ/mol)
$C - C$	154	82,6
$C = C$	134	145,8
$C \equiv C$	120	199,6

O resultado mostrado na Tabela 1 é bastante razoável de se entender. Quanto mais elétrons dois átomos compartilham, mais intensa será a ligação e mais curta ela será.

Pense, por exemplo, que você tem um amigo e que vocês compartilham figurinhas. Quanto mais figurinhas vocês compartilham, mais intensa será a ligação entre vocês e mais próximos vocês estarão, não é?

Da mesma forma, acontece com os átomos que compartilham elétrons.

Quanto mais pares de elétrons compartilham dois átomos, mais próximos eles se tornam e maior será a energia de ligação entre eles.

1.2.2. Ligação Pi Deslocalizada

Outro ponto importante é que a ligação pi é **deslocalizada**. Por exemplo, considere a molécula de ozônio, cuja estrutura é tradicionalmente representada por uma ligação dupla e uma dativa. Já sabemos que a ligação dativa é igual à ligação comum em todos os aspectos, portanto, podem ser representadas de maneira igual.



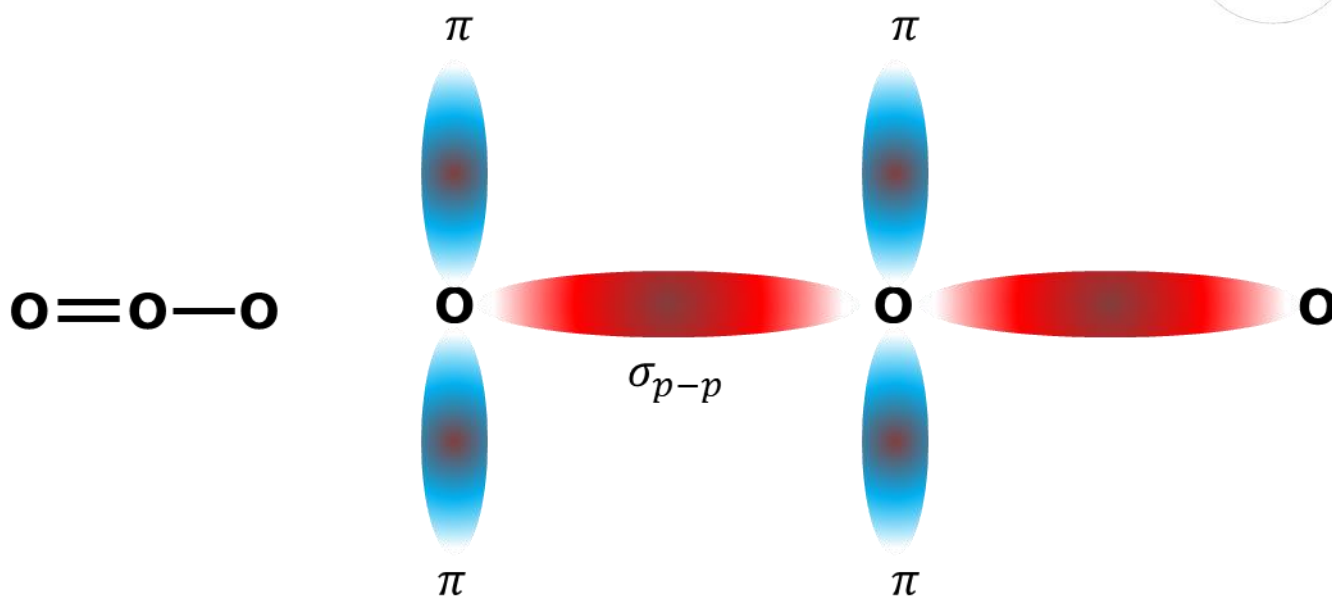


Figura 12: Ligações no Ozônio

Porém, o que diferencia o átomo de oxigênio da esquerda do átomo de oxigênio da direita?

Nada, certo.

Sendo assim, não poderia o átomo de oxigênio da direita erguer também os dois lóbulos da ligação pi?

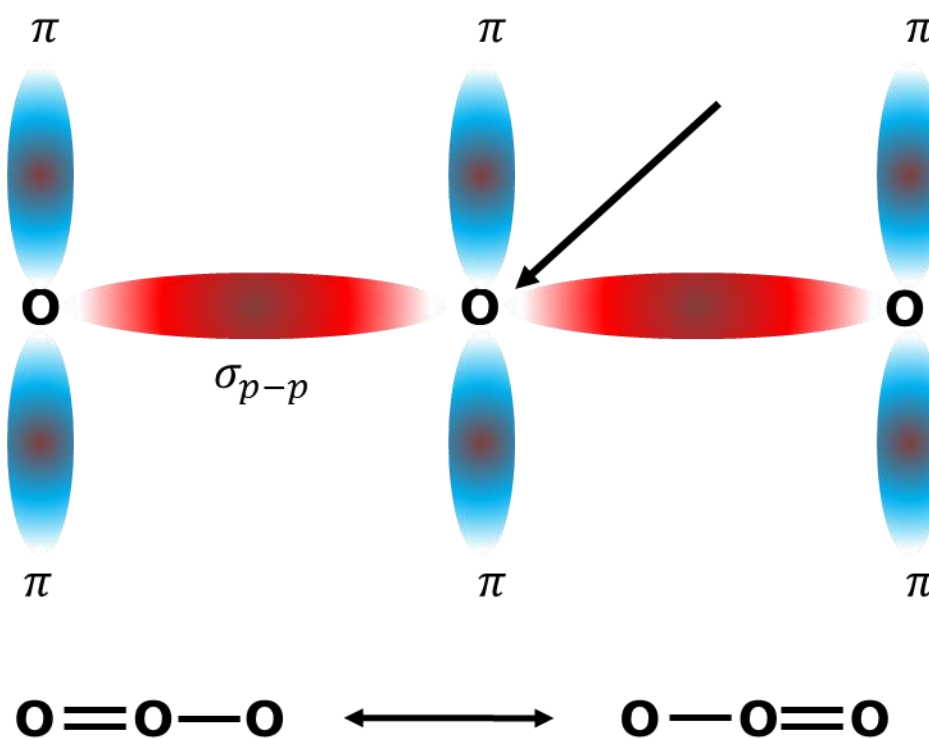


Figura 13: Estruturas de Ressonância do Ozônio



Agora, pense no átomo de oxigênio central da molécula. Ele olha para um lado e “vê” um par de lóbulos de ligação pi; olha para o outro e “vê” um par de lóbulos de ligação pi. A pergunta é: como ele vai saber com qual oxigênio está fazendo dupla e com qual está fazendo a dativa?

A resposta é que não tem como saber, porque nem o átomo central nem os elétrons da ligação pi conseguem diferenciar os dois laterais.

O que acontece, portanto, é que **as duas ligações no ozônio são intermediárias entre simples e dupla**. Sendo assim, o ozônio não pode ser representado adequadamente por nenhuma das duas estruturas a seguir.



Essas duas estruturas são chamadas **estruturas de ressonância**, pois nenhuma delas ilustra exatamente como realmente é a molécula de ozônio. Na verdade, o ozônio é um **intermediário** entre suas estruturas de ressonância.

Quando tal situação acontece, diz-se que a **ligação pi está deslocalizada**. Essa é uma característica das ligações pi, pois elas podem se deslocalizar com relativa facilidade. Esse fato tem inúmeras consequências na Química Orgânica, mas também pode já ser percebido na Química Inorgânica.

Uma das consequências da ressonância é que as ligações do ozônio são exatamente iguais. Elas possuem o mesmo comprimento e a mesma energia de ligação.

A ressonância também pode acontecer envolvendo pares de elétrons não-ligantes em volta dos átomos. Nesse caso, ela pode ser capaz de distribuir cargas. Vejamos um par de estruturas de ressonância para o N₂O (ou NNO), também conhecido como óxido nitroso.



Nessa estrutura uma ligação pi é deslocada do eixo NN para o eixo NO, deixando uma distribuição de cargas entre os átomos de nitrogênio.

Esse efeito é muito importante para a estabilidade dos íons e comentaremos bastante a respeito no Capítulo sobre Funções Inorgânicas e também na Química Orgânica.

1.3. Exceções à Regra do Octeto

No Capítulo sobre Ligações Iônicas, vimos dois casos bem interessantes de exceções à Regra do Octeto: os metais de transição e os metais das famílias IV-A e V-A.

Agora, vamos comentar sobre as exceções que aparecem nos compostos covalentes.



1.3.1. Espécies Deficientes de Elétrons

As espécies deficientes de elétrons são aquelas que possuem um orbital vazio depois de formadas. Essas espécies são muito importantes na Química, pois a sua deficiência de elétrons lhes confere propriedades reacionais muito interessantes.

Normalmente aparecem nos compostos moleculares do berílio (família II-A ou grupo 2) e dos elementos da família III-A ou grupo 3.

O berílio, apesar de ser metal, apresenta energia de ionização muito elevada em relação aos demais metais.

H 1331						He 2372	
Li 520	Be 899	B 801	C 1086	N 1403	O 1410	F 1681	Ne 2080
Na 496	Mg 737	Al 577	Si 786	P 1012	S 999	Cl 1255	Ar 1512
K 419	Ca 590	Ga 579	Ge 760	As 947	Se 941	Br 1142	Kr 1351
Rb 403	Sr 549	In 558	Sn 708	Sb 834	Te 869	I 1191	Xe 1170
Cs 376	Ba 503	Tl 589	Pb 715	Bi 703	Po 813	At 912	Rn 1037

Figura 14: Primeiras Energias de Ionização dos Elementos Representativos (em kJ mol^{-1}) – fonte [1]

Por conta disso, o berílio raramente forma compostos tipicamente iônicos. Um de seus compostos mais famosos é o fluoreto de berílio.

É interessante observar que a configuração do berílio no estado fundamental ($\text{Be: } [\text{He}]2s^2$) não preconiza a formação de nenhum tipo de ligação covalente, porque os dois elétrons estão emparelhados no orbital **2s**.



Porém, considerando o primeiro estado excitado do elemento, em que um dos elétrons do orbital **2s** passa para um orbital **2p** vazio, chega-se ao átomo com dois elétrons desemparelhados.

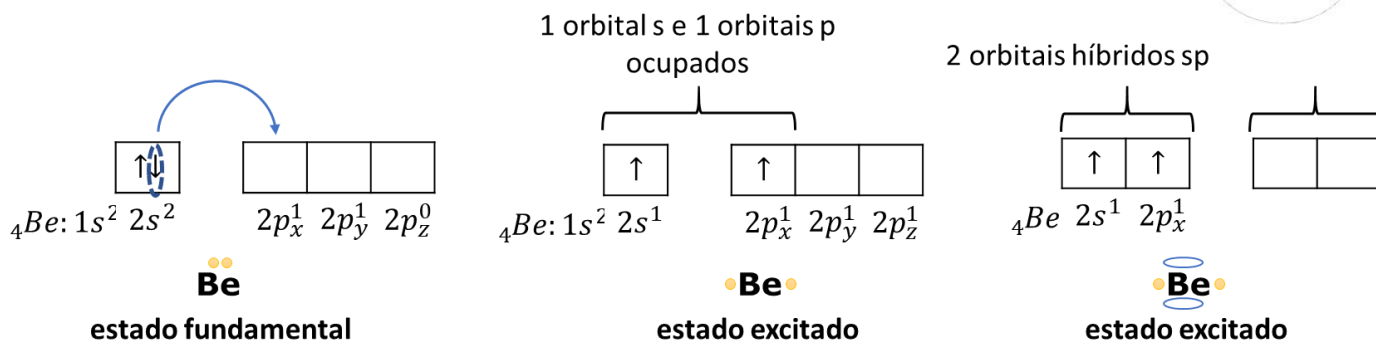


Figura 15: Hibridização sp do Berílio (Be)

No caso do berílio, são hibridizados 1 orbital s e 1 orbital p , por isso, a sua hibridização é denominada sp .

Graças a essa configuração eletrônica no estado excitado, o átomo de berílio é capaz de formar duas ligações covalentes. Por isso, forma uma série de compostos, como BeH_2 , BeCl_2 e BeF_2 . Nesses compostos, é interessante observar que o átomo de berílio preserva dois orbitais $2p$ vazios.



O interessante do fato de essa molécula apresentar orbitais vazios no átomo de berílio é que esse átomo pode receber ligações dativas de outras moléculas, formando uma interessante rede.

O boro, por sua vez, apresenta três elétrons na camada de valência. Sua configuração eletrônica no estado fundamental é B: $[\text{He}]2s^2 2p^1$ que apresenta somente um elétron desemparelhado.

No entanto, a exemplo do berílio, pode-se considerar o primeiro estado excitado do elemento, em que ele passa a apresentar três elétrons desemparelhados.

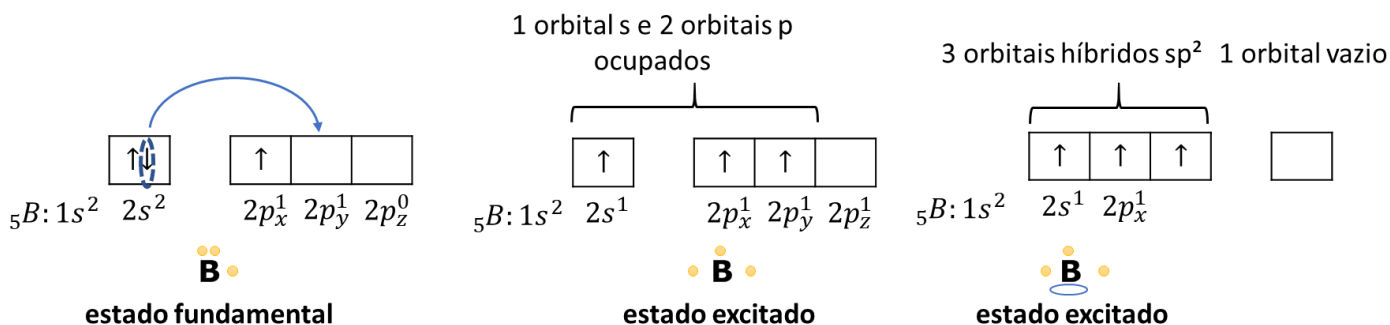
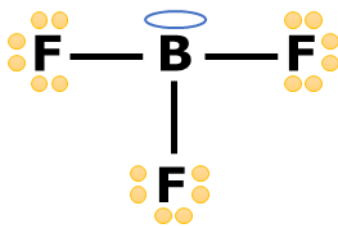


Figura 16: Hibridização sp^2 do Boro (B)

Com base nesse estado excitado, o boro (B) pode formar três ligações. E, por isso, forma compostos como BF_3 .



No trifluoreto de boro, o átomo central apresenta apenas 6 elétrons na sua camada de valência e lhe restou um orbital vazio.

1.3.2. Espécies com Elétrons em Orbitais d

A maioria dos livros se referem a essas moléculas como “octeto expandido”, “expansão da camada de valência” ou ainda “excesso de elétrons”. Porém, eu gostaria de lembrar a você esse conceito fundamental.

As espécies químicas que apresentam o octeto expandido, ou seja, o átomo central possui mais de 8 elétrons **necessariamente utilizam orbitais d**. Portanto, **jamais** isso pode acontecer com átomos de segundo período, já que não existem orbitais 2d.

Tomemos como exemplo o átomo de fósforo, cuja configuração eletrônica no estado fundamental é:

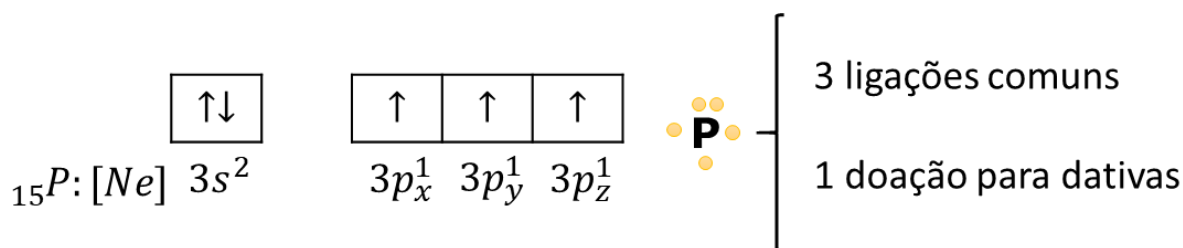


Figura 17: Configuração Eletrônica do Fósforo no seu Estado Fundamental

O estado fundamental do fósforo é suficiente para explicar a maioria de seus compostos, como PCl_3 , PH_3 e até mesmo o ácido fosfórico (H_3PO_4), em que o fósforo faz uma doação de um par de elétrons para uma dativa com o oxigênio.

Porém, além desses, o formato também forma o pentacloreto de fósforo (PCl_5), em que forma cinco ligações.

Esse composto é possível, porque o fósforo possui orbitais **d** disponíveis.

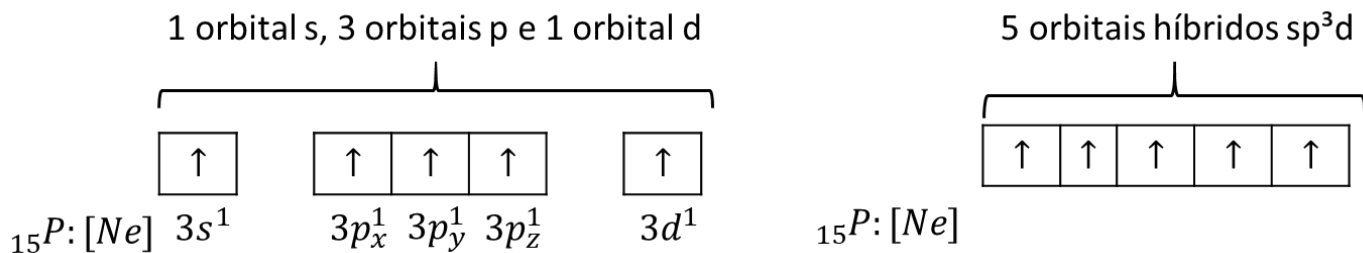
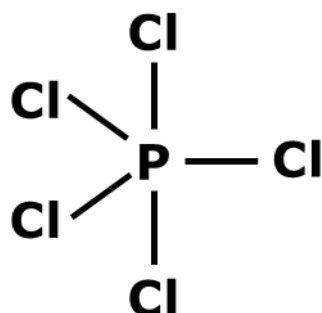


Figura 18: Estado Excitado do Fósforo

O estado excitado da figura anterior mostra que o fósforo é capaz de formar 5 ligações covalentes comuns. Por conta disso, é capaz de formar o pentacloreto de fósforo, cuja geometria será abordada mais adiante nesse capítulo.



Um caso interessante é o do elemento enxofre, que se apresenta na forma de dois estados excitados mais comuns. Esse elemento pertence à família VI-A (ou grupo 16), portanto, apresenta 6 elétrons na sua camada de valência. Sua configuração eletrônica no estado fundamental está ilustrada na Figura 19.

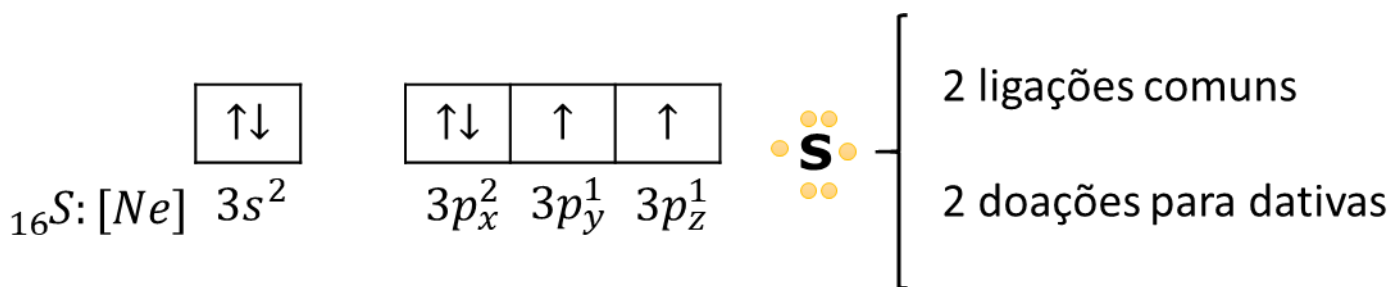


Figura 19: Enxofre no Estado Fundamental

Como o enxofre está no terceiro período, ele pode utilizar orbitais **3d** nas suas ligações químicas. Para isso, pode-se considerar dois estados excitados desse elemento.

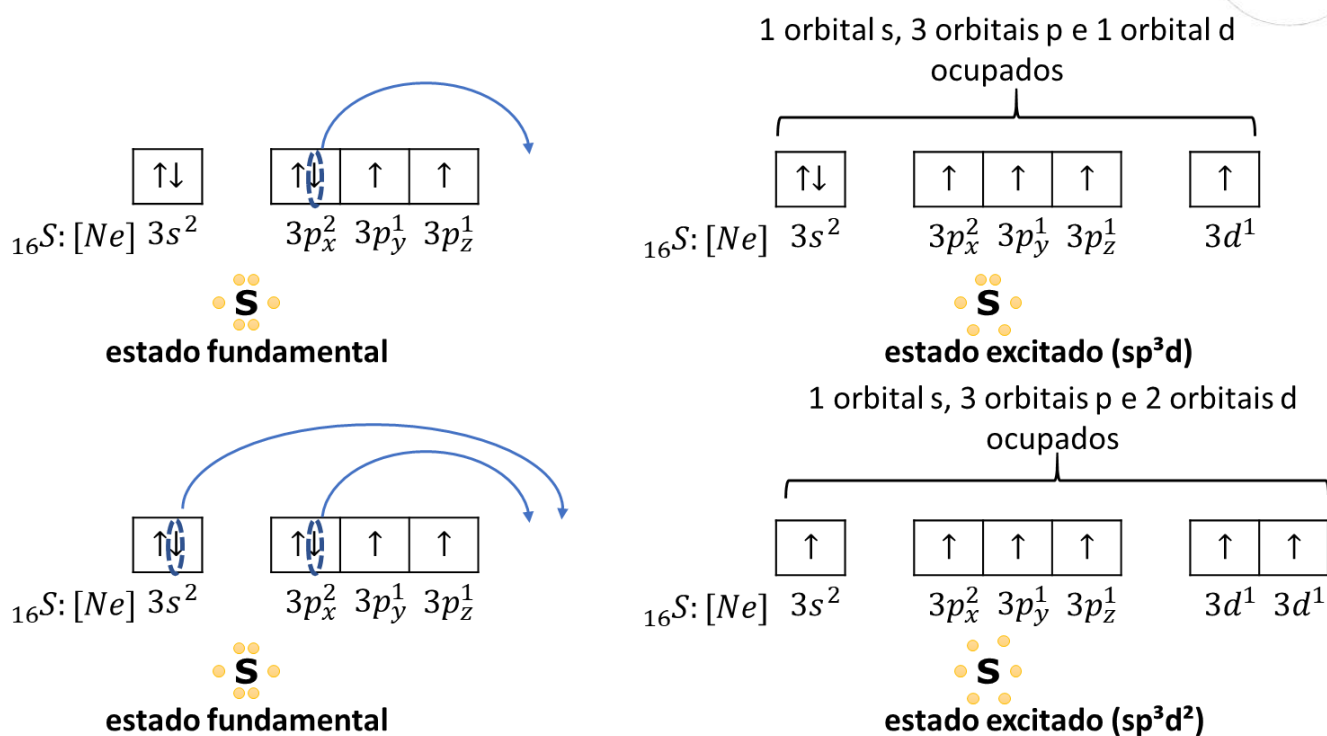


Figura 20: Estados Excitados do Enxofre

Os estados excitados mostrados na Figura 20 são capazes de explicar por que o enxofre pode formar 4 ou 6 ligações.

Quando o enxofre forma quatro ligações, ele se encontra na hibridização sp^3d (os orbitais s com o par de elétrons também participam da hibridização). Essa hibridização deve ser reconhecida pela presença do par de elétrons não-ligante no átomo. O composto mais conhecido do enxofre nessa situação é o tetrafluoreto de enxofre (SF_4). Nessa situação, o enxofre terá 10 elétrons na camada de valência.

Quando forma seis ligações, o enxofre se encontra na hibridização sp^3d^2 . O composto mais famoso nessa situação é o hexafluoreto de enxofre (SF_6). Nessa situação, o elemento apresenta 12 elétrons na sua camada de valência. Vejamos exemplos.

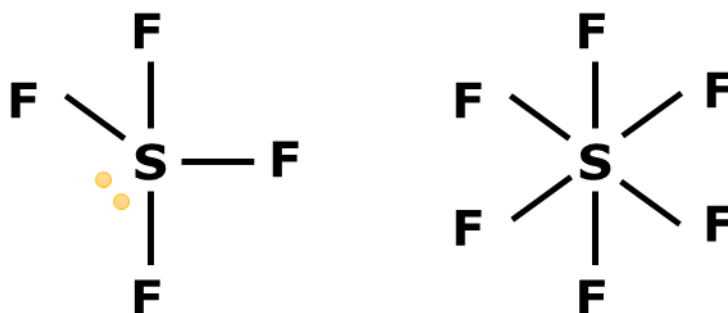


Figura 21: Compostos do Enxofre com 10 e 12 elétrons na Camada de Valência

Por fim, os gases nobres também podem formar compostos, principalmente o criptônio e o xenônio. O xenônio forma vários fluoretos: XeF_2 , XeF_4 e XeF_6 , em que utiliza seus elétrons dos orbitais $5d$.



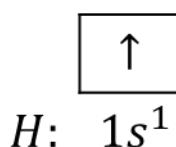
Veremos esses compostos quando falarmos de Geometria Molecular, apenas para não ficar cansativa essa seção.

1.4. Orbitais Moleculares

À luz da Teoria do Orbital Molecular (TOM), uma ligação química é formada entre dois ou mais **orbitais**. Os orbitais atômicos se transformam em orbitais moleculares.

Nessa seção, não estudaremos com grande profundidade. Por enquanto, nós nos limitaremos a tratar os orbitais moleculares em moléculas diatômicas. Também não lidaremos com as complexas equações envolvendo esse modelo. Focaremos no que pode ser cobrado na sua prova.

Por exemplo, considere a molécula de H_2 , que é formada por uma única ligação covalente. Nessa molécula, as configurações eletrônicas dos elementos são:



Tanto o hidrogênio como o flúor possuem um orbital semipreenchido, ou seja, que possui um único elétron.

Quando eles se aproximam, os dois orbitais atômicos dão lugar a um par de orbitais moleculares, um orbital ligante (σ_{s-p}) e um orbital antiligante (σ_{s-p}^*).

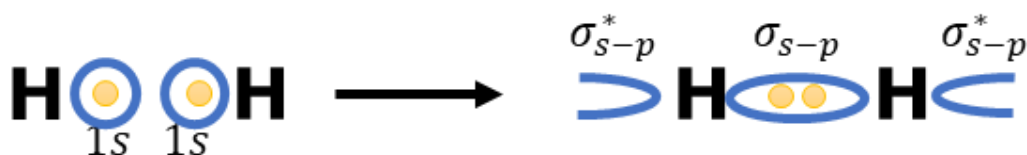


Figura 22: Orbitais Moleculares na Molécula H_2

Existe um **gap de energia** entre os orbitais ligantes e antiligantes. O orbital ligante é sempre menos energético do que o orbital antiligante. Por isso, os elétrons se alojam nos orbitais ligantes, mantendo a molécula estável.



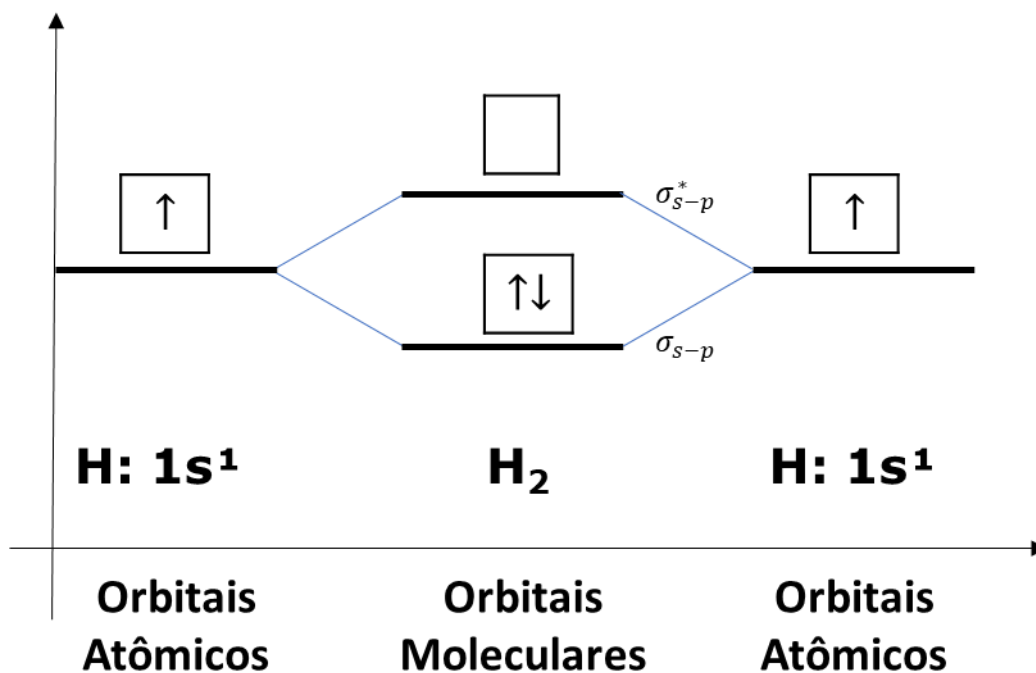


Figura 23: Configuração de Energia dos Orbitais Moleculares no H₂

Como mostrado na Figura 23, os elétrons na molécula de hidrogênio (H₂) ocupam orbitais de energia menor que os elétrons nos átomos isolados. Sendo assim, a molécula corresponde a uma situação **mais estável** que os átomos isolados.

Um conceito interessante a respeito da Teoria do Orbital Molecular é a **ordem de ligação**, que é calculada pela semidiferença entre o número de elétrons ligantes e número de elétrons em orbitais antiligantes.

$$OL = \frac{\text{Elétrons em Orbitais Ligantes} - \text{Elétrons em Orbitais Antiligantes}}{2}$$

Há certa correlação entre a ordem de ligação e os conceitos de ligação simples, dupla e tripla. Em geral,

No caso da molécula de hidrogênio (H₂), temos:

$$OM = \frac{2 - 0}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

A ordem de ligação guarda muita similaridade com os conceitos de ligação simples, dupla e tripla, porém, é mais abrangente.

Vejamos o que aconteceria em uma teórica molécula He₂.

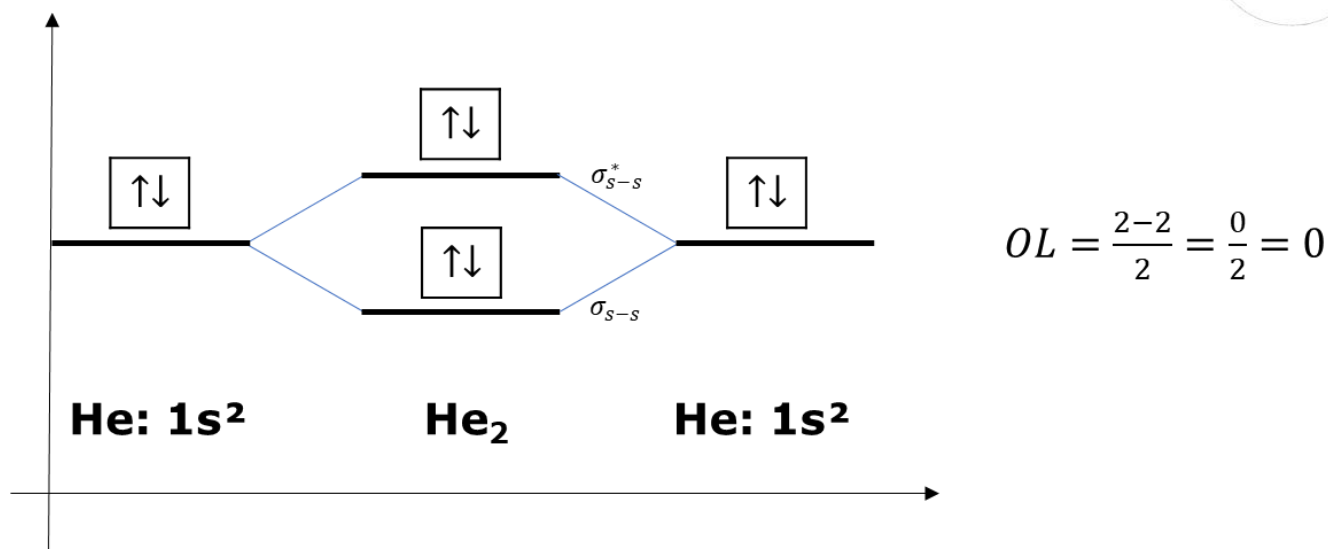


Figura 24: Orbitais Moleculares em He₂

A teórica molécula diatômica do hélio (He₂) possui ordem de ligação nula. Perceba que há os elétrons não ocupam somente os orbitais ligantes, de menor energia, mas também ocupam os orbitais antiligantes, o que diminui a estabilidade da molécula. No caso, esse efeito é tão grande que a molécula diatômica (He₂) não existe.

Quando falamos de elementos que possuem orbitais **p** na sua composição, devemos separar as ligações entre orbitais **s** e entre orbitais **p**.

- **Orbitais s:** podem formar apenas ligações sigma;
- **Orbitais p:** podem formar uma ligação sigma e duas ligações pi.

O orbital **s** somente pode formar ligações sigma, porque ele é esférico. Por conta de sua geometria, uma esfera não pode ficar em paralelo com outra figura geométrica.

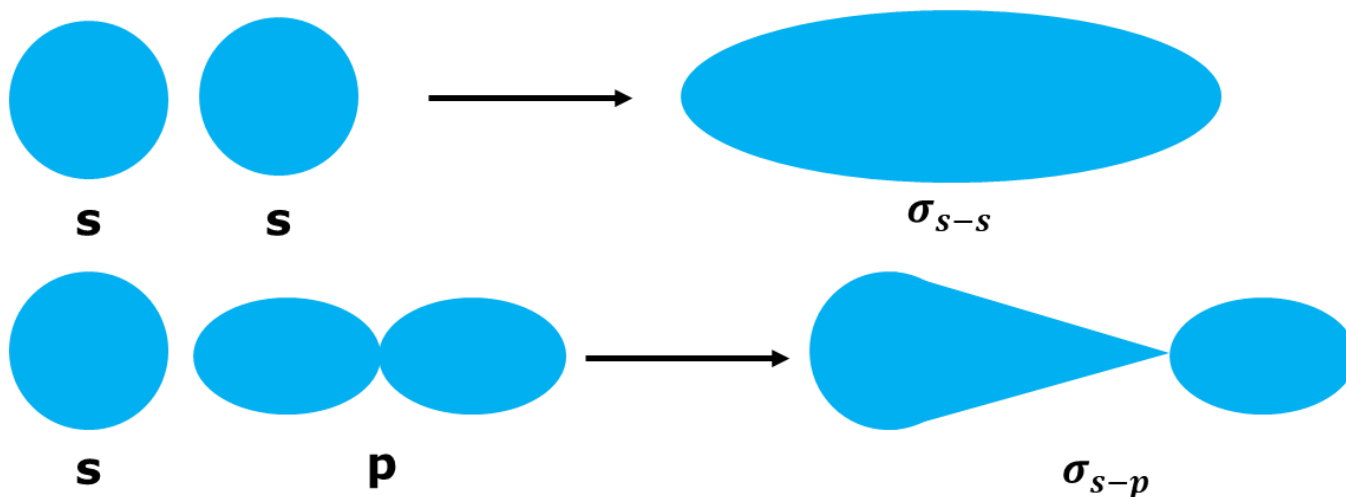
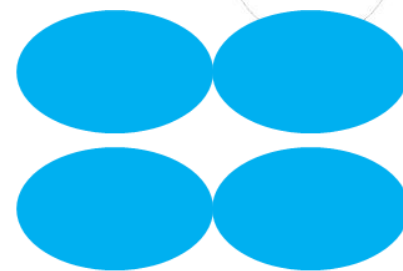


Figura 25: Ligações Sigma envolvendo orbitais s

No caso dos orbitais **p**, eles podem formar tanto as ligações sigma como as ligações pi, já que eles podem ficar tanto alinhados (formando uma ligação sigma) como em paralelo (formando uma ligação pi).



Ligação Sigma



Ligação Pi

Figura 26: Ligações Sigma e pi envolvendo orbitais p

Outra regra importante é que a ligação sigma é sempre mais energética do que as ligações pi. Sendo assim, devemos construir os orbitais sigma ligante (σ) sempre abaixo dos dois orbitais pi ligantes (π). Analogamente, os orbitais sigma antiligante (σ^*) devem se situar acima dos dois orbitais pi antiligantes (π^*).

Com base em tudo isso, podemos construir os interessantes diagramas para as moléculas N_2 , O_2 e F_2 .

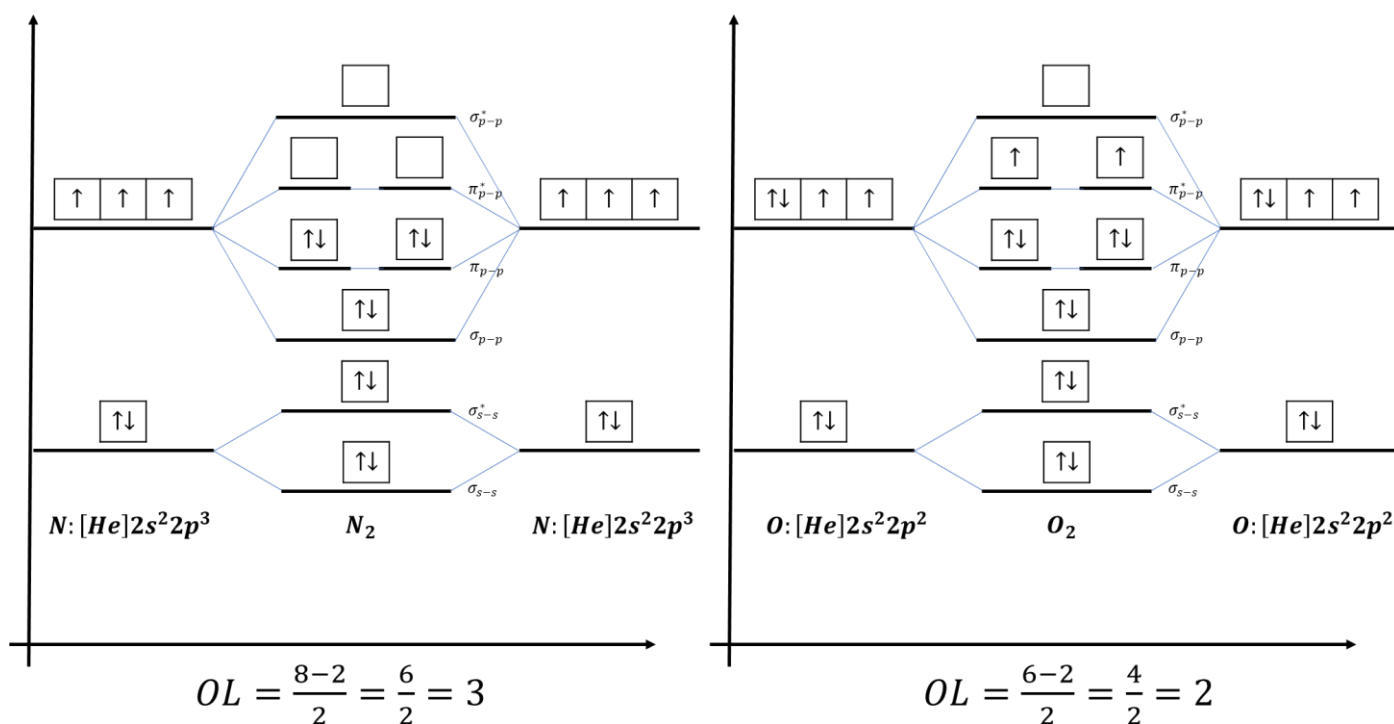


Figura 27: Moléculas de N_2 e O_2 à luz da Teoria do Orbital Molecular

A molécula de nitrogênio possui 4 elétrons em orbitais em s, sendo dois provenientes de cada um dos átomos que compõem a molécula. Ao se organizarem nos orbitais σ_{s-s} e σ_{s-s}^* , eles preenchem todas as quatro posições nesses orbitais. O mesmo acontece com a molécula de nitrogênio, que também possui 4 elétrons em orbitais s.

No caso dos elétrons em orbitais p, há um total de 6 elétrons a serem arranjados na molécula N_2 , sendo 3 elétrons provenientes de cada um dos átomos de nitrogênio, devido à sua configuração p^3 . Esses 6 elétrons preenchem o orbital σ_{p-p} e, depois, preenchem os dois orbitais π_{p-p} .



Na molécula de oxigênio (O_2), há dois elétrons a mais para serem arranjos nos orbitais p . Portanto, esses elétrons devem ir para os orbitais antiligantes π_{p-p}^* . Devido à Regra de Hund, esses elétrons devem ficar desemparelhados com spins opostos.

Esse é um resultado bastante interessante. De acordo com a Teoria do Orbital Molecular, a molécula O_2 é **paramagnética**. Lembre-se que, quando uma espécie química possui elétrons desemparelhados, ela pode interagir com campos magnéticos.

Porém, a Estrutura de Lewis referente a essa molécula não preconiza nenhum elétron desemparelhado.



Esse foi um dos grandes sucessos da Teoria do Orbital Molecular, pois ela foi capaz de prever e explicar o **paramagnetismo** do oxigênio. As propriedades paramagnéticas do oxigênio podem ser facilmente comprovadas em laboratório.

CURIOSIDADE



Existe uma forma relativamente simples de mostrar o paramagnetismo do oxigênio.

Tudo o que você precisa é um tubo de oxigênio puro, que é muito comum em lojas de aquarismo, detergente e um pequeno ímã, de preferência, de neodímio, como os que podem ser encontrados em fones de ouvido.

Leve uma tija com água da torneira e detergente. Sobre ar atmosférico comum nessa água com o auxílio de um canudinho ou de um oxigenador a pilha – que você poderá comprar na própria loja. Após formar as primeiras bolhas, você poderá aproximar delas o ímã. Você não notará quase nenhuma atração.

Porém, quando você soprar oxigênio puro e aproximar o ímã das bolhas, você notará que elas são atraídas.

Podemos, ainda, finalizar mostrando as configurações eletrônicas das moléculas F_2 e Ne_2 .



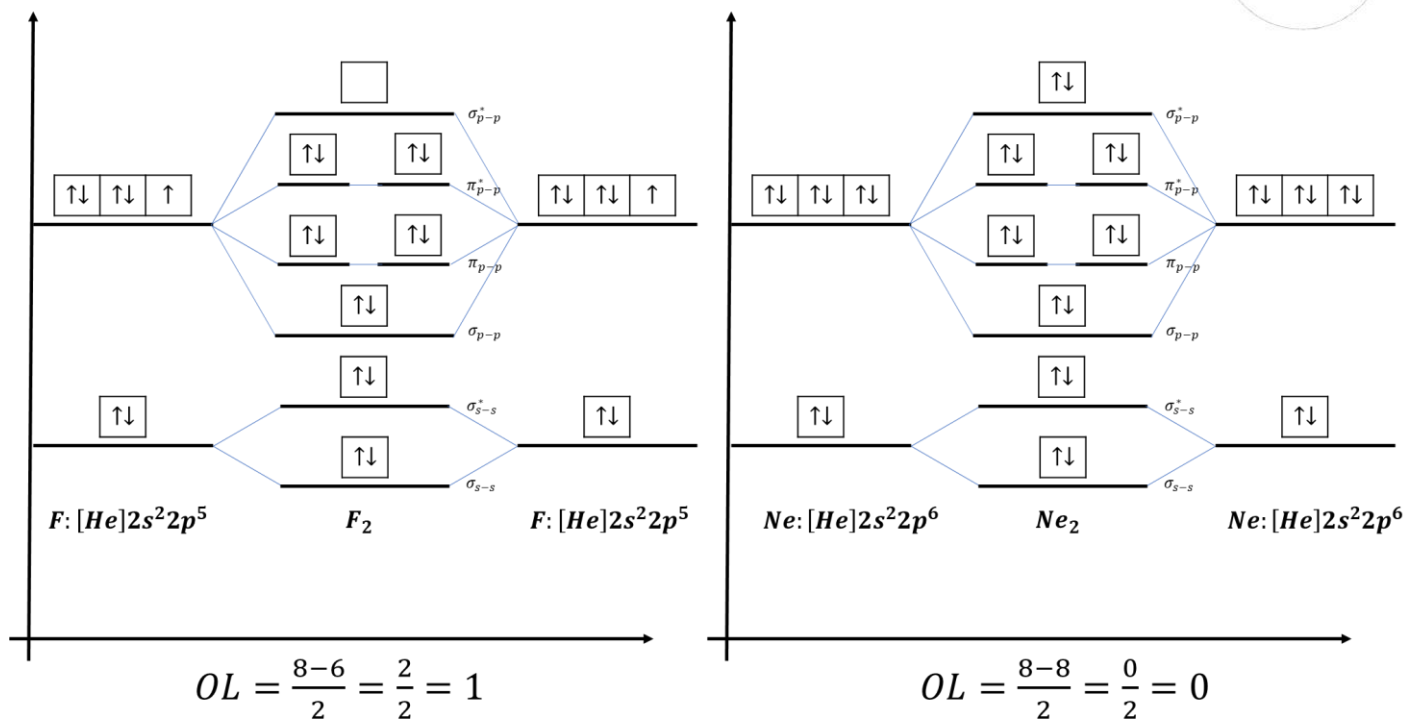
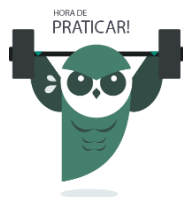


Figura 28: Configurações Eletrônicas das Moléculas F_2 e Ne_2

A ordem de ligação nula que seria verificada na molécula diatômica do neônio (Ne_2) é um indicativo de que tal molécula não existiria.



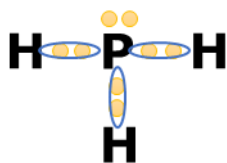
1. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Escreva as fórmulas de Lewis dos compostos formados pelos seguintes elementos:

- a) Fósforo e hidrogênio;
- b) Enxofre e hidrogênio;
- c) Flúor e carbono;

Comentários

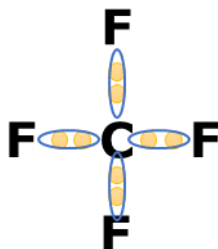
O fósforo pertence à família V-A, portanto, possui 5 elétrons na camada de valência, logo, precisa de 3 ligações para formar o octeto. Já o hidrogênio forma somente uma ligação.



O enxofre, por sua vez, pertence à família VI-A, portanto, possui 6 elétrons na camada de valência, logo, precisa de 2 ligações para formar o octeto.



Por fim, o carbono pertence à família IV-A, logo, possui 4 elétrons na camada de valência. Portanto, precisa formar 4 ligações para formar o octeto. O flúor é um halogênio (família VII-A), possui 7 elétrons na camada de valência e precisa de apenas mais 1 ligação para formar o octeto.



Gabarito: discursiva

2. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Se não fosse possível a formação de estados excitados, determine as fórmulas moleculares dos compostos formados pelos seguintes elementos:

- a) Carbono e hidrogênio;
- b) Fósforo e cloro;
- c) Boro e flúor;

Comentários

Se não houvesse a possibilidade de formação de estados excitados, deveríamos utilizar somente as configurações eletrônicas no estado fundamental para formar as ligações químicas. No estado fundamental, o carbono, o fósforo e o boro se apresentam nas seguintes configurações eletrônicas.



Portanto, o carbono pode formar 2 ligações, logo formaria a molécula CH₂.



O fósforo pode formar 3 ligações, portanto, formaria a molécula PCl_3 .

Já o boro só poderia formar 1 ligação, portanto, formaria a molécula BF .

Dessas moléculas, somente o PCl_3 existe. O carbono forma o metano (CH_4) e o boro forma o trifluoreto de boro (BF_3) com o flúor. É importante ressaltar que o fósforo também forma o pentacloreto de fósforo (PCl_5) com o cloro, em que o fósforo também se apresenta no estado excitado.

Essas moléculas explicadas por estados excitados são mais vantajosas, porque a liberação de energia na formação de mais ligações químicas é mais do que suficiente para compensar o gasto energético para a excitação dos átomos centrais.

Gabarito: discursiva

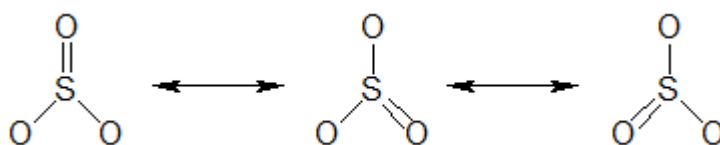
3. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Escreva as fórmulas de Lewis dos seguintes compostos, incluindo as possíveis estruturas de ressonância, que podem ser indicadas:

- a) SO_3
- b) H_2SO_4
- c) SO_3^{2-}
- d) I_3^-
- e) NH_3
- f) NH_4^+
- g) H_2O_2
- h) N_2F_2

Comentários

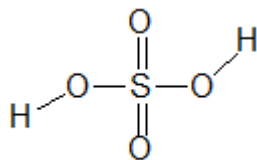
Tanto o oxigênio como o enxofre formam duas ligações. Além disso, existe a possibilidade de o enxofre doar um par de elétrons para a dativa com o oxigênio.



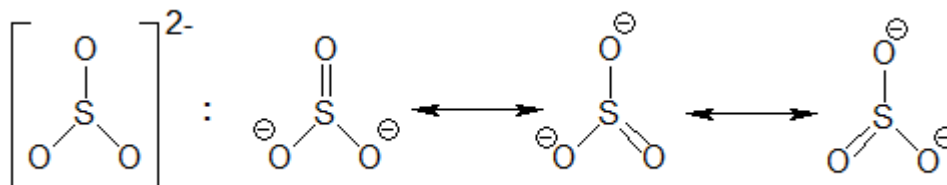
Lembre-se que a ligação dativa é igual à comum em todos os aspectos, por isso, representamos com um único traço.

Para desenhar a estrutura do H_2SO_4 , convém colocar o átomo que forma mais ligações no meio, no caso, o enxofre (S). O enxofre pode formar duas ligações, portanto, podemos colocar grupos $-\text{OH}$, em que o oxigênio forma uma ligação com o enxofre e outra com o hidrogênio. Faltaram posicionar apenas dois átomos de oxigênio, que podem receber dativas do enxofre.



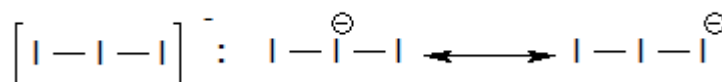


O sulfito (SO_3^{2-}), por sua vez, é parecido com o SO_3 . Porém, em vez de formar duas dativas, o oxigênio forma duas ligações comuns com o enxofre.



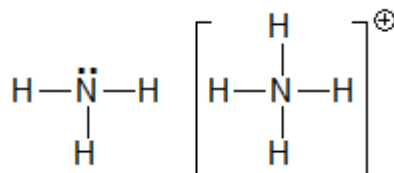
O íon sulfito pode ser genericamente representado pela estrutura da esquerda. Convém ressaltar que todas as três ligações são intermediários entre simples e dupla.

O íon tri-iodeto (I_3^-) pode ser representado por estruturas de ressonância.

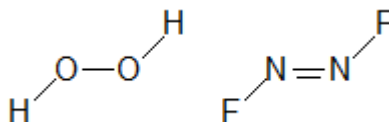


Na primeira estrutura, o átomo central adquire 10 elétrons na camada de valência. Nas demais, ele recebe uma ligação dativa do átomo periférico.

A amônia (NH_3) se baseia no fato de que o nitrogênio tem 5 elétrons na camada de valência, portanto, pode fazer 3 ligações e ainda sobra um par de elétrons. Esse par de elétrons pode ser doado a um íon H^+ , formando o NH_4^+ .



Por fim, as moléculas H_2O_2 e N_2F_2 são bem semelhantes. O oxigênio precisa formar duas ligações. Como só há dois hidrogênios na molécula, cada átomo de oxigênio fica com um e os dois átomos de oxigênio formam uma ligação simples para completar o octeto. O mesmo acontece em N_2F_2 .



Gabarito: discursiva

4. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Dadas as seguintes substâncias:



I – Brometo de Hidrogênio (HBr)

II – Cloreto de Chumbo (PbCl₂)

III – Sulfato de cálcio (CaSO₄)

Possuem pelo menos uma ligação covalente em sua estrutura:

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e III.
- d) Todas as substâncias.
- e) Nenhuma das substâncias.

Comentários

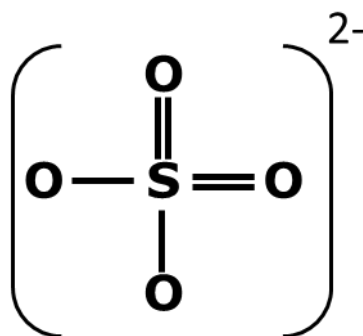
O brometo de hidrogênio (HBr) é formado por uma ligação covalente entre o hidrogênio e o bromo.



O cloreto de chumbo (PbCl₂) é formado por duas ligações iônicas. Não possui nenhuma ligação covalente em sua estrutura.



Por fim, o sulfato de cálcio é sim um composto iônico, porém, o íon sulfato (SO₄²⁻) é formado por ligações covalentes entre o enxofre e o oxigênio.



Sendo assim, os compostos I e III apresentam ligações covalentes na sua estrutura.

É interessante observar que um composto iônico pode ter ligações covalentes na sua estrutura, mas um composto molecular ou covalente jamais pode ter ligações iônicas.



Gabarito: C

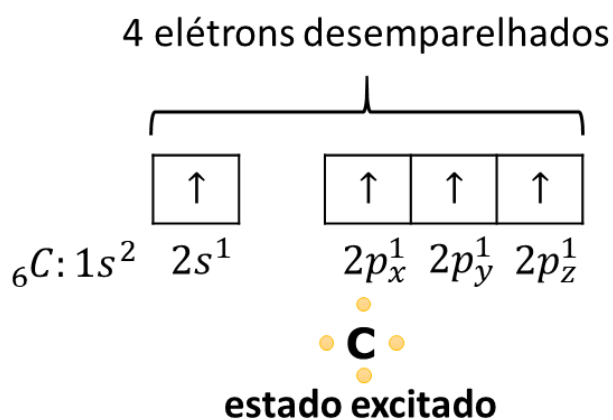
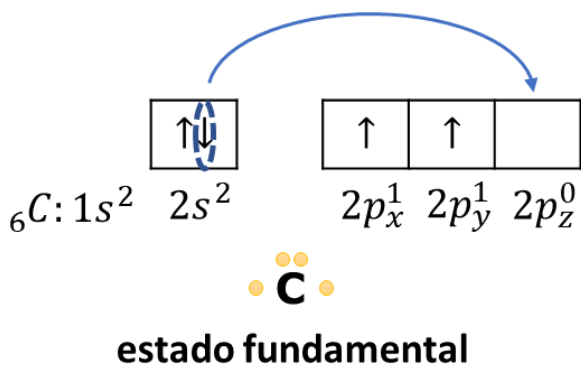
5. (ITA – 1996)

A(s) ligação(ões) carbono-hidrogênio existente(s) na molécula de metano (CH_4) pode(m) ser interpretada(s) como sendo formada(s) pela interpretação frontal dos orbitais atômicos s do átomo de hidrogênio, com os seguintes orbitais atômicos do átomo de carbono:

- a) Quatro orbitais p.
- b) Quatro orbitais híbridos sp^3 .
- c) Um orbital híbrido sp^3 .
- d) Um orbital s e três orbitais p.
- e) Um orbital p e três orbitais sp^2 .

Comentários

No seu estado fundamental, o carbono pode formar apenas duas ligações. No entanto, é possível considerar o seguinte estado excitado em que o átomo apresenta 4 elétrons desemparelhados em 1 orbital s e 3 orbitais p.



Como são utilizados 1 orbital s e 3 orbitais p, o orbital híbrido do carbono é sp^3 .

Convém ressaltar que a resposta não pode ser a letra D, pois, nesse caso, não seria possível que as quatro ligações do carbono fossem todas iguais.

Gabarito: C

6. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes moléculas:

I – NO



II – NO₂

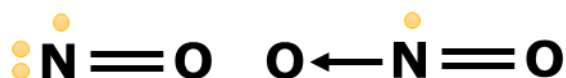
III – O₂

São paramagnéticas:

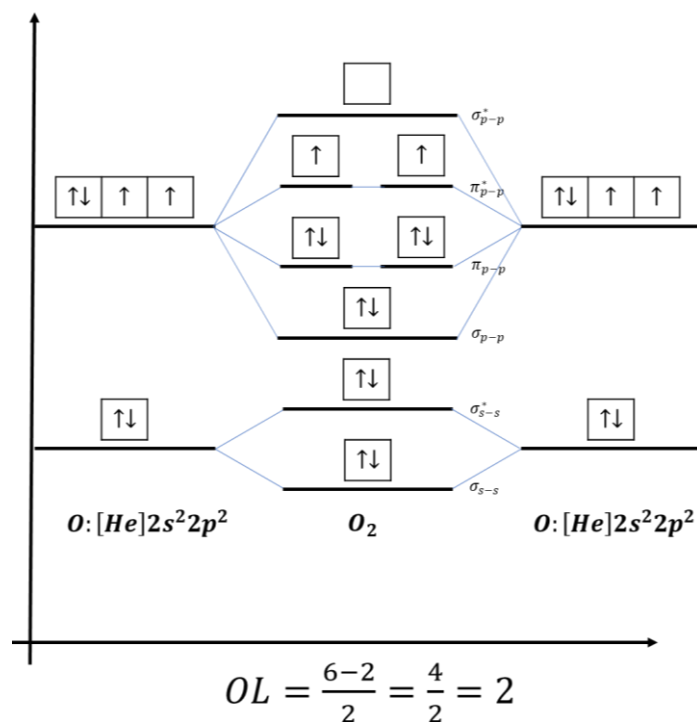
- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas III.
- e) I, II e III.

Comentários

As moléculas NO e NO₂ são raros exemplos de moléculas que se estabilizam com um número ímpar de elétrons. Elas apresentam 15 e 21 elétrons, respectivamente, (7 do nitrogênio e 8 de cada oxigênio). Se a molécula apresenta um número ímpar de elétrons, não é possível construir uma estrutura de Lewis com todos os elétrons desemparelhados.



No caso da molécula de oxigênio, o paramagnetismo pode ser explicado pela Teoria do Orbital Molecular.



Sendo assim, os três compostos são paramagnéticos.



Gabarito: E

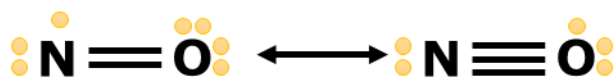
7. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Qual das ligações NO é mais longa: na molécula de óxido nítrico (NO) ou na molécula de dióxido de nitrogênio (NO₂)?

Comentários

Nessa questão, o aluno deve se lembrar do fato que uma ligação simples é mais longa que uma dupla que é mais longa que uma ligação tripla.

O óxido nítrico ou monóxido de nitrogênio (NO) é formado por uma ligação intermediária entre dupla e tripla.



Por outro, o NO₂ é formado por uma ligação intermediária entre simples e dupla.



Sendo assim, a ligação do NO₂ é mais longa que as ligações do NO.

Interessante que a diferença de comprimentos de ligação é menor que o esperado. A ligação do NO tem comprimento de 115 pm, enquanto que a do NO₂ tem comprimento de 119,7 pm.

Gabarito: NO₂

2. Polaridade de Ligação

Duas cargas de mesma intensidade se atraem. Porém, quando elas são forçadas a manter uma determinada distância, é definida uma grandeza física, denominada **momento dipolar**. Essa grandeza física é definida pelo produto de



Figura 29: Vetor Momento Dipolar

A unidade mais utilizada na Química para medir o momento dipolar é o **Debye (D)**, que corresponde ao momento dipolar produzido por duas cargas de $3,3 \cdot 10^{-30}$ C distanciadas por 100 pm.

A polaridade de uma ligação química decorre da diferença de eletronegatividade entre dois elementos químicos que estão ligados entre si por uma ligação covalente.



Quando existe uma diferença de eletronegatividade na molécula, um dos átomos puxa mais os elétrons da ligação do que o outro.

Diferença de eletronegatividades

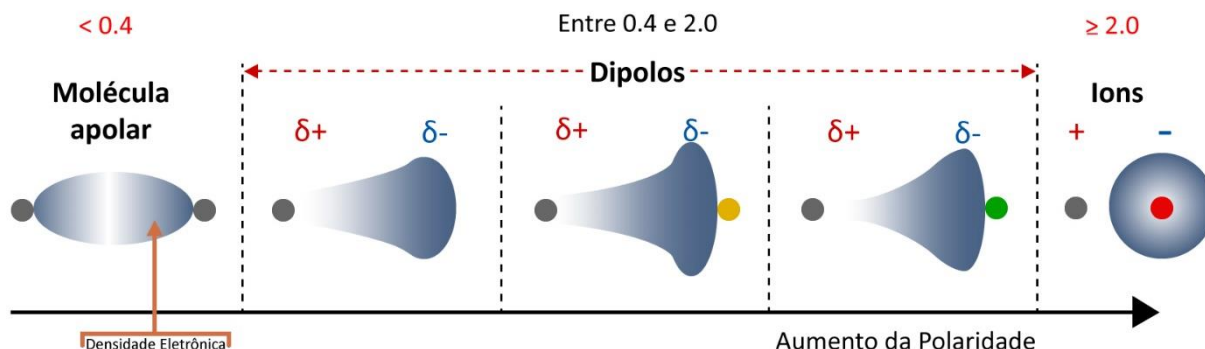
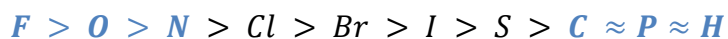


Figura 30: Densidade Eletrônica em Função do Aumento da Polaridade (fonte: [2])

Como resultado, o átomo mais eletronegativo adquire fração de carga negativa, enquanto que o átomo menos eletronegativo adquire fração de carga positiva. As frações de carga são representadas, respectivamente, por δ^- e δ^+ .

Dizemos uma fração de carga, porque uma carga inteira somente é adquirida nas ligações tipicamente iônicas.

Para você descobrir se uma ligação é polar ou não, você precisa lembrar a fila de eletronegatividade.



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

Fui **O**ntem No **C**lube **B**rasileiro | **S**ó Comi **P**ão **H**olandês
Fui **O**ntem No **C**lube **B**riguei | **S**ai **C**orrendo **P**ro **H**ospital

Com base no conceito de Polaridade, existem duas formas muito famosas de distribuir a carga em uma molécula.

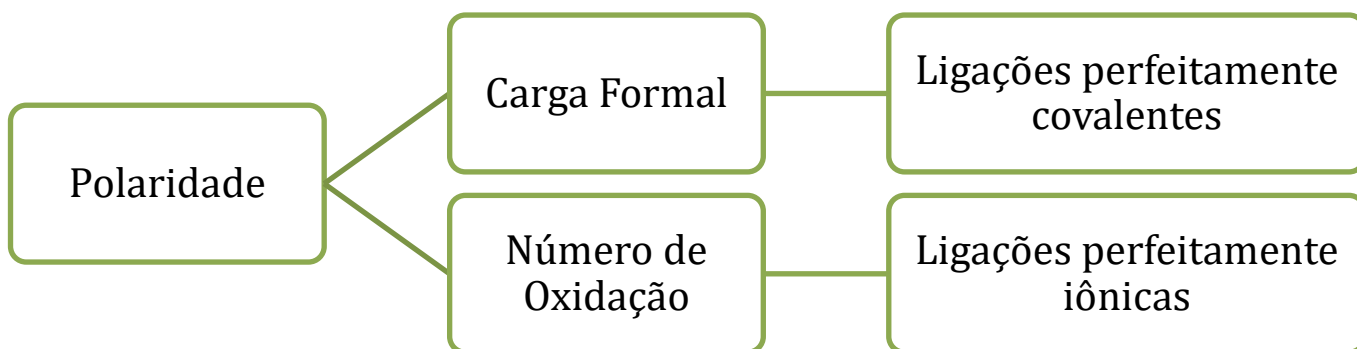


Figura 31: Quadro sobre Carga Formal e Número de Oxidação

Vamos estudar cada uma delas.

2.1. Carga Formal

A carga formal exagera o caráter covalente de uma ligação. Para o cálculo da carga formal de um átomo, considera-se que todas as ligações que ele faz são divididas igualmente entre os átomos participantes da ligação.



Figura 32: Exemplo de Carga Formal na Molécula de HF

A carga formal do hidrogênio é zero, pois o átomo possui originalmente 1 elétron na camada de valência e continuou com 1 elétron na camada de valência após a divisão dos elétrons. A carga formal do flúor também é zero, porque o átomo possuía originalmente 7 elétrons na camada de valência e continuou com 7 elétrons após a divisão.

Em uma ligação covalente comum, as cargas formais são sempre nulas. As cargas formais aparecem nas ligações dativas. Vejamos as moléculas de SO_2 e SO_3 .



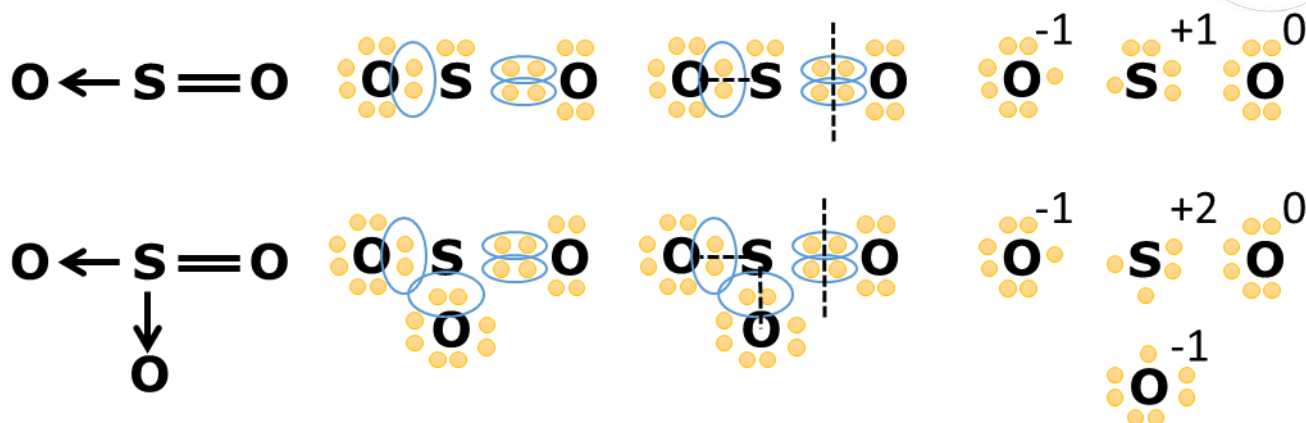


Figura 33: Cargas Formais nas Moléculas SO_2 e SO_3

A Figura 33 nos mostra que os átomos de oxigênio que receberam ligações dativas ficaram com 7 elétrons na camada de valência, ganhando, portanto a carga formal -1 . Já o enxofre terminou com 5 elétrons na camada de valência em SO_2 e 4 elétrons na camada de valência em SO_3 .

Quando se tem vários átomos de um mesmo elemento químico, é comum considerar a carga formal média, até porque, nós sabemos que as moléculas de SO_2 e SO_3 apresentam estruturas de ressonância, em que as ligações são verdadeiramente intermediárias entre simples e dupla.

No dióxido de enxofre (SO_2), tem-se uma carga negativa a ser distribuída para 2 átomos de oxigênio, portanto, cada átomo de oxigênio tem carga formal $-1/2$. No trióxido de enxofre (SO_3), tem-se duas cargas negativas a serem distribuídas para 3 átomos de oxigênio, portanto, cada átomo tem carga formal $-2/3$.

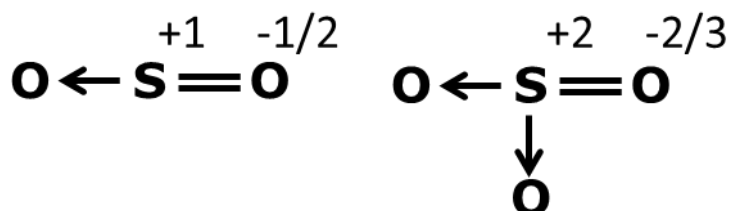


Figura 34: Carga Formais Médias em SO_2 e SO_3

Uma maneira prática de calcular as cargas formais é mostrada na Figura 35.

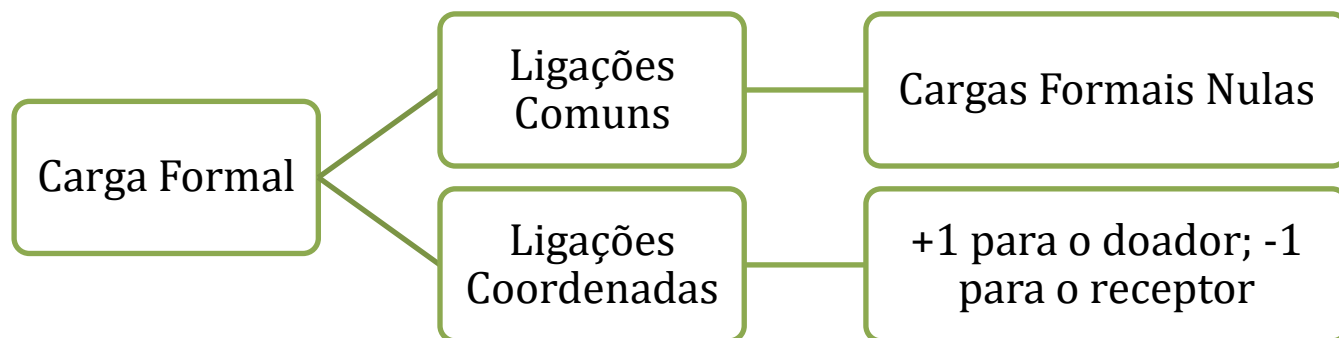


Figura 35: Método Prático de Calcular a Carga Formal

Vejamos mais um exemplo para fixarmos o método da Figura 35.



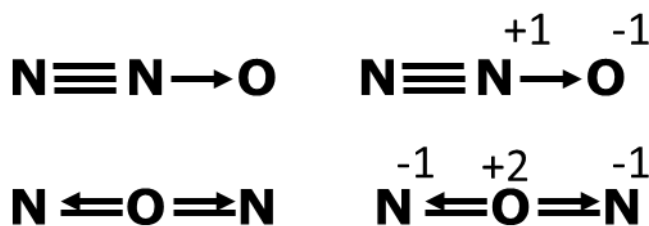
Figura 36: Cargas Formais no CO

O monóxido de carbono (CO) é um dos raros casos em que um elemento mais eletronegativo doa um par de elétrons para uma ligação dativa com um elemento menos eletronegativo. Esse fato é refletido nas cargas formais, em que o oxigênio adquire carga formal +1.

Existe um princípio bem interessante que traz a importância do conceito de Carga Formal.

Uma espécie química qualquer terá a Estrutura de Lewis que minimiza as cargas formais presentes nos seus átomos.

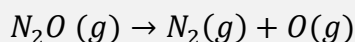
Tomemos, como exemplo, a molécula de óxido nitroso (N₂O), em que damos duas sugestões para o arranjo dos átomos e ligações químicas na molécula.



Qual das duas moléculas é a verdadeira representação da Estrutura de Lewis para o N₂O?

A resposta é que, na primeira molécula, as cargas formais estão mais próximas de zero. Por isso, essa é a que deve ser a verdadeira estrutura o óxido nitroso. Portanto, o óxido nitroso é NNO, e não NON.

Uma das consequências dessa Estrutura de Lewis é que o óxido nitroso é um poderoso alimentador de combustões, pois se decompõe com facilidade liberando o átomo de oxigênio.



O átomo de oxigênio, na forma O (g), é chamado de oxigênio nascente e é muito mais reativo do que o oxigênio molecular, que aparece na forma O₂ (g).

Um dos usos mais famosos do óxido nítrico é como aditivo de combustíveis, nos quais é chamado de **nitro**. O nitro aumenta significativamente o rendimento do motor, pois aumenta bastante a quantidade de oxigênio disponível para a combustão da gasolina.

2.2. Número de Oxidação

O número de oxidação (ou simplesmente nox), por sua vez, exagera o caráter iônico de uma ligação. Para o seu cálculo, deve-se considerar que os elétrons de uma ligação foram integralmente transferidos para o átomo mais eletronegativo. Vejamos, primeiramente, o caso da molécula de fluoreto de hidrogênio (HF).

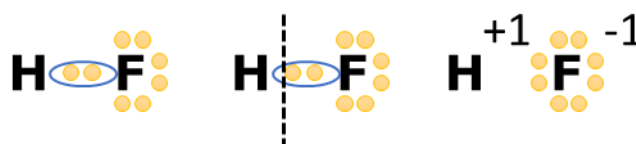


Figura 37: Números de Oxidação nas Moléculas de HF

Façamos o mesmo raciocínio para as moléculas anteriormente estudadas SO₂ e SO₃.

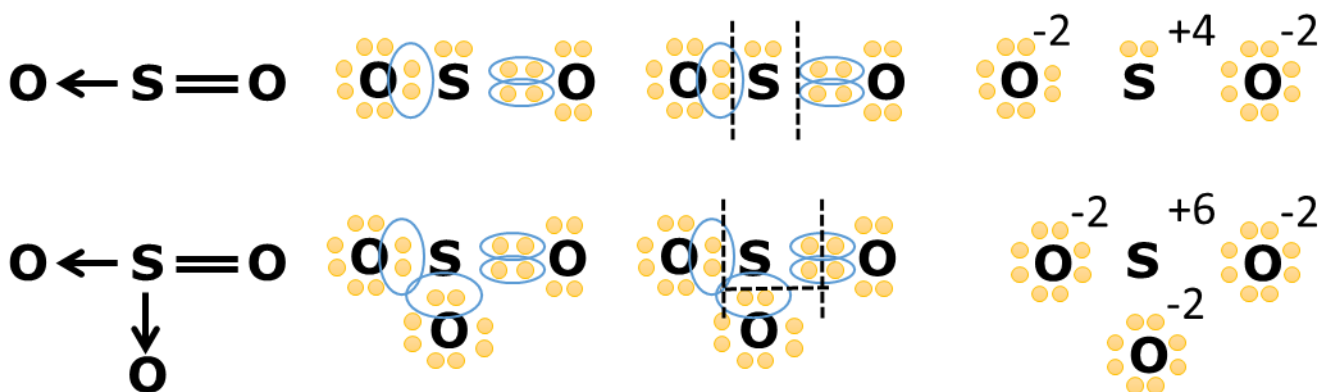


Figura 38: Número de Oxidação no SO₂ e no SO₃

O número de oxidação exagera o caráter iônico de um composto. Ele seria a carga que cada átomo presente no composto teria, se todas as ligações fossem perfeitamente iônicas.

Para calculá-lo, devemos ter em mente a Fila de Eletronegatividade, que é a seguinte:

Fila de Eletronegatividade: $F > O > N > Cl > Br > I > S > C > P > H$

Sempre que uma ligação química é formada entre dois átomos, considera-se que:

- O elemento mais eletronegativo ganhou um elétron;
- O elemento menos eletronegativo perdeu um elétron;
- Se os dois átomos forem de elementos iguais, eles permanecem com carga nula.



Vejam os alguns exemplos:



Nessas moléculas, podemos dizer que:

- **HF:** O flúor é mais eletronegativo que o hidrogênio, portanto, na ligação H – F, o flúor ganha um elétron (nox -1) e o hidrogênio perde um elétron (nox +1);
- **H₂O:** o oxigênio é mais eletronegativo que o hidrogênio. Portanto, nas duas ligações, o oxigênio ganha um elétron, portanto, ele ganha dois elétrons (nox -2), e o hidrogênio perde um elétron também (nox +1);
- **CO₂:** o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono. Como as ligações duplas, nas duas ligações duplas, o oxigênio ganha dois elétrons. O carbono, portanto, perde 4 elétrons, pois está formando quatro ligações com um elemento mais eletronegativo;
- **HCN:** é uma molécula mais complicada. O nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono, portanto, ele ganha os 3 elétrons da ligação, ficando com nox -3. O carbono, por sua vez, perde 3 elétrons para o nitrogênio, mas ganha um elétron do hidrogênio, portanto, o seu nox final é +2. O hidrogênio, por sua vez, perde apenas um elétron para o carbono, portanto, o seu nox é +1.

A definição rigorosa do número de oxidação requer, portanto, um conhecimento avançado de Ligações Químicas. Porém, na realidade, veremos algumas regras que serão bem mais úteis na prática.

2.2.1. Soma dos Números de Oxidação

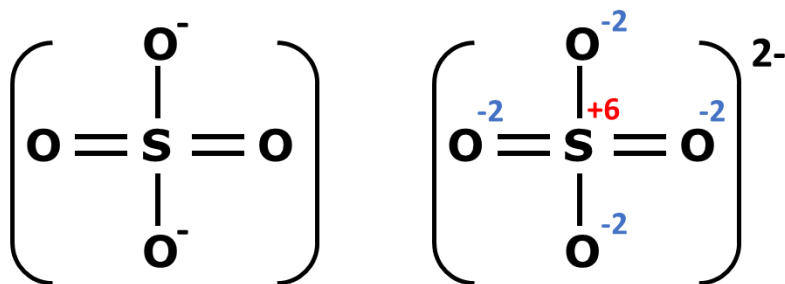
Regra nº 1: A soma dos números de oxidação de todos os compostos em uma espécie química é sempre igual à carga da espécie química.

Ou seja, em uma molécula neutra, a soma das cargas é sempre igual a zero. É o que vimos nos exemplos.



$$S_{\text{HF}} = 1 - 1 = 0 \quad S_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1 - 2 = 0 \quad S_{\text{CO}_2} = 4 - 2 \cdot 2 = 0 \quad S_{\text{HCN}} = 1 + 2 - 3 = 0$$

Por outro lado, em um íon, a soma das cargas é igual à própria carga do íon. Vejamos como exemplo o íon sulfato (SO_4^{2-}):



No sulfato, o enxofre forma 6 ligações com o oxigênio. E, por isso, ele perde 6 elétrons, logo apresenta nox +6.

Os átomos de oxigênio, por sua vez, todos apresentam nox -2. Dois deles formam uma ligação dupla com o enxofre e dois formam uma ligação simples, mas possuem também uma carga negativa adicional acumulada, o que justifica a carga global -2 do íon.

Portanto, a soma dos números de oxidação é:

$$S = 6 - 4 \cdot 2 = -2$$

Obs.: Se você está acostumado com a representação do íon sulfato com duas ligações dativas em vez de ligações duplas, veremos no Capítulo de Ligações Químicas que, na realidade, a estrutura correta é com ligações duplas. Aguarde.

Essa regra é muito útil também para prever o número de oxidação em íons formados por um único elemento químico. Nesse caso, basta dividir a carga do íon pela sua atomicidade.

Nome	Íon	Número de Oxidação
Óxido	O^{2-}	-2
Peróxido	O_2^{2-}	$-\frac{2}{2} = -1$
Potássio	K^+	+1
Azoteto	N_3^-	$-\frac{1}{3}$

Observe que não há problema nenhum em haver nox fracionário. É o caso do íon azoteto. O número de oxidação $-1/3$ significa que 3 átomos de nitrogênio compartilham uma única carga negativa.

Em particular, no caso de uma substância simples, qualquer que seja, o número de oxidação é sempre nulo.

Nome	Íon	Número de Oxidação
Hidrogênio	H_2	0
Sódio	Na	0



Nome	Íon	Número de Oxidação
Oxigênio	O_2	0
Nitrogênio	N_2	0

2.2.2. Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos

Regra nº 2: O número de oxidação de metais alcalinos é sempre igual a +1 e dos metais alcalino-terrosos é sempre igual a +2, exceto quando eles estão na forma de substância simples.

Se, por acaso, você não se recorda quem são os metais alcalinos e alcalino-terrosos, vamos relembrar por meio de alguns frases.

Período	Metais Alcalinos	Metais Alcalino-Terrosos
2º	Lítio (Li)	Berílio (Be)
3º	Sódio (Na)	Magnésio (Mg)
4º	Potássio (K)	Cálcio (Ca)
5º	Rubídio (Rb)	Estrôncio (Sr)
6º	Frâncio (Fr)	Rádio (Ra)

Metais Alcalinos: Li Na Karas que Roberto Carlos está na França
Metais Alcalino-Terrosos: Be Margarida Casou com o Sr Barão do Rádio.

Vejamos alguns exemplos de número de oxidação.



Podemos, ainda, aproveitar para calcular o número de oxidação do carbono em CaCO_3 . Para isso, devemos lembrar que a soma dos números de oxidação deve ser igual a 0 no composto.

$$+2 + x + 3 \cdot (-2) = 0$$

$$+2 + x - 6 = 0$$

$$\therefore x = 6 - 2 = +4$$

Portanto, o número de oxidação do carbono no carbonato de cálcio (CaCO_3) é igual a +4.

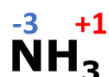




2.2.3. Hidrogênio

Regra nº 3: O número de oxidação dos hidrogênios é sempre igual a +1, exceto quando ele está na forma de substância simples ou quando ele está associado a metais alcalinos (hidretos metálicos).

Vejamos alguns exemplos.



Podemos calcular o número de oxidação do enxofre em H_2SO_4 e do nitrogênio em HNO_3 usando a regra da soma dos números de oxidação.

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{SO}_4: 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) &= 0 \\ 2 + x - 8 &= 0 \\ \therefore x &= 8 - 2 = +6\end{aligned}$$

Agora vamos para o número de oxidação do nitrogênio em HNO_3 .

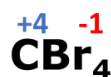
$$\begin{aligned}\text{HNO}_3: 1 \cdot (+1) + x + 3 \cdot (-2) &= 0 \\ 1 + x - 6 &= 0 \\ \therefore x &= 6 - 1 = +5\end{aligned}$$



2.2.4. Halogênios

Regra nº 4: O número de oxidação dos halogênios é igual a -1, quando eles forem o elemento mais eletronegativo do composto.

Vejamos alguns exemplos.



Observe que usamos essa regra para calcular o número de oxidação do nitrogênio e do carbono nos compostos NF_3 e CBr_4 .

O número de oxidação do nitrogênio em NF_3 é igual a +3, porque a soma dos números de oxidação de todas os átomos deve ser igual a zero. Como são 3 átomos de flúor com nox -1, temos:

$$\text{NF}_3: x + 3 \cdot (-1) = 0 \therefore x = 3$$



Analogamente, calculamos o nox do carbono em CBr_4 .

$$CBr_4: x + 4 \cdot (-1) = 0 \therefore x = 4$$

É importante observar que, quando o halogênio não for o elemento mais eletronegativo do composto, eles apresentam outros números de oxidação. Essa situação é possível com o cloro, bromo e iodo quando eles estão ligados a **FON** (flúor, oxigênio e nitrogênio).

Fila de Eletronegatividade: $F > O > N > Cl > Br > I > S > C > P > H$

Vejamos alguns exemplos.



Nesses casos, podemos dizer que:

- O bromo é menos eletronegativo que o flúor;
- O cloro é menos eletronegativo que o oxigênio;
- O iodo é menos eletronegativo que o cloro.

Portanto, nos compostos citados, **não** podemos aplicar a regra geral de que o número de oxidação dos halogênios é igual a -1 . Porém, podemos calcular os números de oxidação dos halogênios usando as regras anteriores:

- O número de oxidação do flúor é sempre igual a -1 ;
- O número de oxidação do oxigênio é igual a -2 (veremos mais adiante essa regra);
- O número de oxidação do hidrogênio é igual a $+1$;
- A soma dos números de oxidação de todos os átomos numa molécula neutra é sempre igual a 0.



Vamos calcular o nox do bromo em BrF_3 .

$$BrF_3: x + 3 \cdot (-1) = 0 \therefore x = 3$$

Vamos calcular o nox do cloro em $HClO_4$.

$$HClO_4: 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0$$

$$1 + x - 8 = 0 \therefore x = 8 - 1 = 7$$

Por fim, vamos calcular o nox do iodo em ICl .

$$ICl: x - 1 = 0 \therefore x = +1$$



2.2.5. Oxigênio

Regra nº 5: O número de oxidação do oxigênio é normalmente igual a -2 , exceto nos peróxidos, superóxidos e quando está ligado a elementos mais eletronegativos.

Vejam alguns exemplos.



Podemos calcular o número de oxidação dos elementos centrais dos compostos. Vamos ao nox do enxofre em H_2SO_4 .

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4: 2 \cdot 1 + x + 4 \cdot (-2) &= 0 \\ 2 + x - 8 &= 0 \\ \therefore x &= 8 - 2 = +6 \end{aligned}$$

Vamos calcular o nox do nitrogênio em HNO_3 .

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3: 1 + x + 3 \cdot (-2) &= 0 \\ 1 + x - 6 &= 0 \\ \therefore x &= 6 - 1 = +5 \end{aligned}$$

Vamos calcular o nox do cromo no dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Nesse caso, a soma dos números de oxidação é igual a -2 , pois é igual à carga do íon.

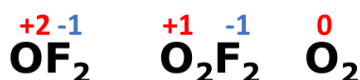
$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}: 2x + 7 \cdot (-2) &= -2 \\ 2x - 14 &= -2 \\ 2x &= 14 - 2 = 12 \\ \therefore x &= \frac{12}{2} = 6 \end{aligned}$$

Portanto, temos os números de oxidação de todos os elementos nos compostos.

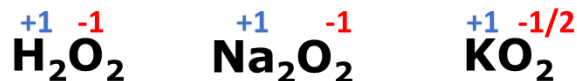


Algumas exceções importantes para o número de oxidação do oxigênio são:

- **Compostos com o Flúor:** como o flúor é mais eletronegativo, será o flúor que apresentará o nox negativo;



- **Peróxidos (O_2^{2-}) e Superóxidos (O_2^-):** nos peróxidos, o nox do oxigênio é -1 e, nos superóxidos, é igual a $-1/2$. O composto mais conhecido dessa categoria é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), principal constituinte da água oxigenada. Mas também existem os peróxidos de metais.



HORA DE
PRATICAR!

8. (TFC – Inédita)

Determine o número de oxidação dos elementos destacados:

- $C_2H_4O_2$ (ácido acético – carbono);
- Na_2SO_4 ;
- $CrCl_3$;
- $CuSCN$;
- IO_3^- ;

Comentários

a) No ácido acético, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, portanto, apresenta nox -2 e o hidrogênio apresenta nox $+1$. Sendo x o nox do carbono, podemos impor que a soma dos números de oxidação de todos os elementos é igual a zero.

$$\begin{aligned} 2x + 4(+1) + 2(-2) &= 0 \\ 2x + 4 - 4 &= 0 \\ 2x &= 0 \\ \therefore x &= 0 \end{aligned}$$

b) Em Na_2SO_4 , o sódio apresenta número de oxidação $+1$, seguindo a regra geral. Já o oxigênio apresenta nox -2 , porque é o elemento mais eletronegativo. Assim, podemos calcular o nox do enxofre.

$$\begin{aligned} 2(1) + x + 4(-2) &= 0 \\ 2 + x - 8 &= 0 \\ \therefore x &= 8 - 2 = 6 \end{aligned}$$

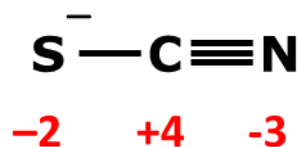
c) Como o cloro é o elemento mais eletronegativo do composto, ele apresenta nox -1 . Agora, basta usar a propriedade de soma dos números de oxidação.



$$\begin{aligned}x + 3 \cdot (-1) &= 0 \\x - 3 &= 0 \\\therefore x &= 3\end{aligned}$$

d) Nesse caso, fica mais fácil determinar o número de oxidação desenhando a fórmula estrutural do ânion.

O nitrogênio precisa formar 3 ligações, portanto, forma uma ligação tripla com o carbono. Já o enxofre precisa de duas ligações. Ele pode formar uma com o carbono, fechando o octeto do carbono. Para fechar o octeto do enxofre, ele precisará de uma carga negativa.



Como o carbono é o elemento menos eletronegativo, ele terá número de oxidação +4, pois perde elétrons nas 4 ligações que ele realiza. O enxofre terá nox -2 e o nitrogênio terá nox -3.

Agora, devemos usar que a soma dos números de oxidação do composto CuSCN será igual a zero. Seja x o nox do cobre, temos:

$$\begin{aligned}x - 2 + 4 - 3 &= 0 \\x - 5 + 4 &= 0 \\\therefore x &= 5 - 4 = 1\end{aligned}$$

Gabarito: a) 0; b) 6; c) 3; d) 1

9. (TFC – Inédita)

Determine o número de oxidação dos elementos destacados nos seguintes íons:

- a) **I**O₃⁻;
- b) **Cl**O₄⁻;
- c) **Pt**F₆⁴⁻;
- d) [**Fe**(CN)₆]³⁻;

Comentários



a) Como o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, ele apresenta nox -2. Sendo x o nox do carbono, podemos impor que a soma dos números de oxidação de todos os elementos é igual à carga do íon.

$$\begin{aligned}1. x + 3. (-2) &= -1 \\x - 6 &= -1 \\\therefore x &= 6 - 1 = +5\end{aligned}$$

b) Analogamente, o oxigênio apresenta nox -2 e a soma dos números de oxidação de todos os elementos deve ser igual à carga do íon.

$$\begin{aligned}x + 4. (-2) &= -1 \\x - 8 &= -1 \\\therefore x &= 8 - 1 = +7\end{aligned}$$

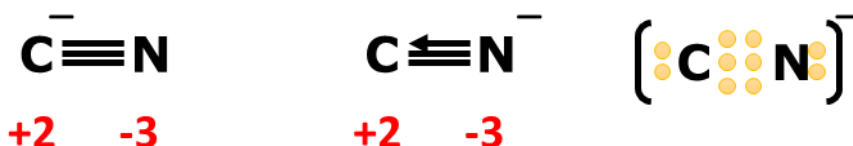
c) Nesse caso, o flúor é o elemento mais eletronegativo e apresenta nox -1. A soma dos números de oxidação deve ser igual à carga do íon, que é -4.

$$\begin{aligned}x + 6. (-1) &= -4 \\x - 6 &= -4 \\\therefore x &= 6 - 4 = +2\end{aligned}$$

d) Nesse caso, vale a pena, investigar a estrutura do ânion para que possamos entendê-lo melhor.

O nitrogênio precisa formar 3 ligações, portanto, forma uma ligação tripla com o carbono. Mas o carbono precisa de quatro ligações. Portanto, ele precisaria absorver também uma carga negativa.

Outra forma de explicar a ligação CN^- é considerar que o nitrogênio absorveu a carga negativa e fez uma ligação dativa para o carbono.



Porém, perceba que a ligação dativa é igual à ligação comum. Portanto, tanto faz a forma como você considerou que a ligação é formada. Em ambos os casos, será um íon com uma ligação tripla e uma carga negativa.

Como o nitrogênio ganhar 3 elétrons do carbono, ele terá nox -3 e o carbono terá nox +2, pois tem uma carga negativa. Agora, podemos calcular o número de oxidação do ferro.

$$\begin{aligned}x + 6. (+2 - 3) &= -3 \\x + 6. (-1) &= -3 \\x - 6 &= -3 \\\therefore x &= 6 - 3 = +3\end{aligned}$$

Gabarito: a) 5; b) 7; c) 2; d) 3

Para facilitar o estudo dos números de oxidação, podemos recorrer a algumas regras de elementos que possuem número de oxidação fixo.

Elementos com Número de Oxidação Fixos

- I. Metais alcalinos apresentam número de oxidação +1; Ex.: $NaCl, KO_2$
- II. Metais alcalinos-terrosos apresentam número de oxidação -2. Ex.: CaO .
- III. Flúor apresenta sempre número de oxidação -1, pois é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica. Ex.: NaF, HF .
- IV. Os demais halogênios também apresentam número de oxidação -1, quando são os elementos mais eletronegativos do composto em que estão situados. Ex.: $NaCl, HI$.
- V. O hidrogênio geralmente apresenta número de oxidação +1.
Exceção: hidretos de metais alcalinos. Ex.: $NaH, LiAlH_4$. Nesse caso, o nox é -1
- VI. Quando for o elemento mais eletronegativo do composto, o **oxigênio** apresenta número de oxidação -2.
Exceção: nos peróxidos, o oxigênio apresenta nox -1 (Ex.: H_2O_2) e, nos superóxidos, apresenta nox -1/2 (Ex.: KO_2).
Quando estiver ligado ao flúor, apresenta nox positivo. Ex.: OF_2, O_2F_2 , em que apresenta nox +2 e +1, respectivamente.
- VII. Quando forem os elementos mais eletronegativos do composto, os halogênios apresentam nox -1 e os calcogênios apresentam nox -2. Ex.: HCl, H_2S .
Quando ligados a elementos mais eletronegativos, apresentam nox positivo. Um caso importante são os oxiácidos. Ex.: $HClO, H_2SO_4$.



Exemplos: Determine o número de oxidação do carbono em $CaCO_3$ e C_2H_5OH ; do enxofre em H_2SO_4 , do cobalto em $CoCl_4^{2-}$ e da prata em $[Ag(NH_3)_2]^+$.

$CaCO_3$: nesse composto, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, portanto, apresenta nox -2 e o cálcio é um metal alcalino-terroso, portanto, apresenta nox +2. Como o composto é eletricamente neutro, a soma dos números de oxidação deve ser igual a 0.

$$\begin{aligned}Ca &\rightarrow +2; O \rightarrow -2; C \rightarrow x \\+2 + x - 2 \cdot 3 &= 0 \\x &= +4\end{aligned}$$

C_2H_5OH : nesse composto, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, portanto, apresenta nox igual a -2. O hidrogênio, por sua vez, apresenta nox igual a +1. Como o composto é eletricamente neutro, a soma dos números de oxidação deve ser igual a 0.



$$\begin{aligned}H &\rightarrow +1; O \rightarrow -2; C \rightarrow x \\2x + 5 - 2 + 1 &= 0 \\2x + 4 &= 0 \\x &= -2\end{aligned}$$

H_2SO_4 : nesse composto, o oxigênio é o elemento mais eletronegativo, portanto, apresenta nox igual a -2. O hidrogênio, por sua vez, apresenta nox igual a +1. Como o composto é eletricamente neutro, a soma dos números de oxidação deve ser igual a 0.

$$\begin{aligned}H &\rightarrow +1; S \rightarrow x; O \rightarrow -2 \\2.1 + x + (-2).4 &= 0 \\x &= +6\end{aligned}$$

$CoCl_4^{2-}$: nesse composto, o cloro apresenta nox -1, porque é o elemento mais eletronegativo. A soma dos números de oxidação deve ser igual a -2, que é a carga do íon.

$$\begin{aligned}Co &\rightarrow x; Cl \rightarrow -1 \\x + (-1).4 &= -2 \\x &= +2\end{aligned}$$

$[Ag(NH_3)_2]^+$: o trabalho pode ser facilitado se o aluno utilizar o fato que esse cátion contém moléculas de amônia, que são neutras.

$$\begin{aligned}Ag &\rightarrow x; NH_3 \rightarrow 0 \\x + 0 &= 1\end{aligned}$$

10. (ITA-2014)

Assinale a opção que contém o número de oxidação do crômio no composto $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$:

- a) Zero
- b) +1
- c) +2
- d) +3
- e) +4

Comentários

No íon citado, o cloro é o elemento mais eletronegativo, portanto, apresenta nox igual a -1. Já a molécula de amônia (NH_3) é eletricamente neutra, portanto, apresenta número de oxidação total igual a zero.

$$\begin{aligned}Cr &\rightarrow x; NH_3 \rightarrow 0; Cl \rightarrow -1 \\x + 4.0 + (-1).2 &= +1\end{aligned}$$



$$x = +3$$

Gabarito: D.

3. Geometria Molecular

A geometria molecular estuda o arranjo espacial dos átomos em uma molécula. É fundamental para compreender a polaridade de uma molécula, que será vista na Seção seguinte, e para entender a estabilidade de compostos orgânicos, que estudaremos em Química Orgânica.

Sendo assim, é um tema básico da Química e é muito importante que você aprenda os conceitos que aqui vamos trabalhar.

3.1. Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência (VSEPR)

O princípio central da Geometria Molecular é a **Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência (VSEPR)**. Segundo essa teoria, os pares de elétrons são cargas negativas, portanto, elas se repelem.

Existem duas formas básicas de aumentar a distância entre eles pares de elétrons em volta de um mesmo átomo central:

- Aumentar o comprimento de ligação;
- Aumentar o ângulo de ligação.

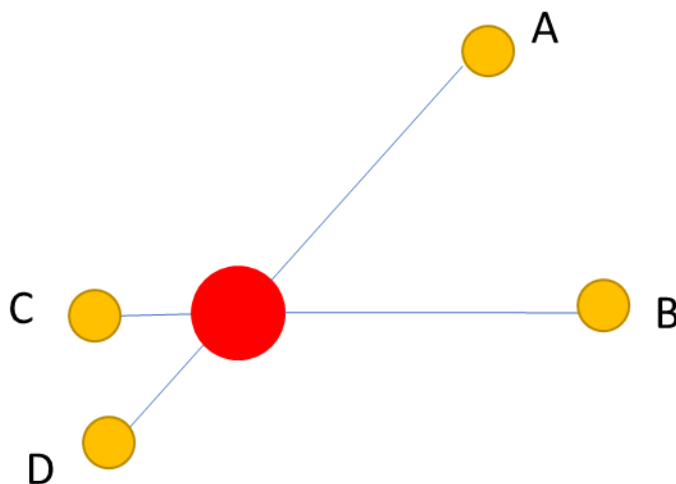


Figura 39: Efeito do Comprimento de Ligação sobre a Repulsão dos Pares Eletrônicos

Os pares de elétrons nas ligações representadas por A e B estão muito mais distantes entre si do que pares representados pelas ligações C e D.



De fato, o maior comprimento de ligação suaviza as repulsões entre pares de elétrons. Porém, de maneira geral, também diminui a energia de ligação da molécula. Sendo assim, na hora de escolher a geometria adequada, não devemos recorrer a aumentar arbitrariamente as distâncias entre os átomos.

É por isso que o principal fator com que a VSEPR se preocupa é com as **distâncias angulares** entre os pares de elétrons.

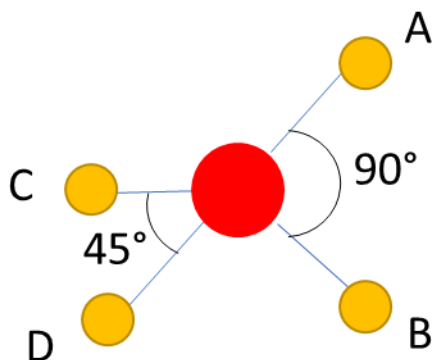


Figura 40: Efeito do Ângulo de Ligação sobre a Repulsão dos Pares Eletrônicos

Na Figura 40, podemos perceber que, devido ao maior ângulo entre as ligações A e B, os pares de elétrons dessas ligações estão mais afastados um dos do outro, do que os pares de elétrons das ligações C e D.

Portanto, ao aumentar o ângulo de ligação, somos capazes de minimizar as repulsões entre os pares de elétrons da camada de valência, sem diminuir a energia de ligação da molécula. Trata-se, portanto, do recurso que mais vamos trabalhar ao estudar a Geometria Molecular.

Porém, é importante também prestar atenção ao comprimento de ligação. É o caso dos pares de elétrons não-ligantes (ou isolados), que são aqueles que não participam de ligações químicas.

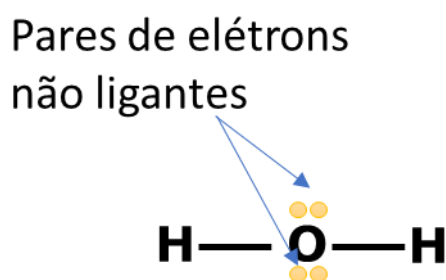


Figura 41: Pares de Elétrons não-Ligantes na Molécula de Água

Como os pares de elétrons não-ligantes estão bem **mais próximos** do átomo central, eles requerem **maior espaço angular** do que os pares ligantes. Esse fato será bastante utilizado para aprendermos os ângulos de ligação em diversas moléculas.

Na Química, classificamos as repulsões de acordo com o espaço angular entre dois pares de elétrons, que é também conhecido como **ângulo de ligação**.



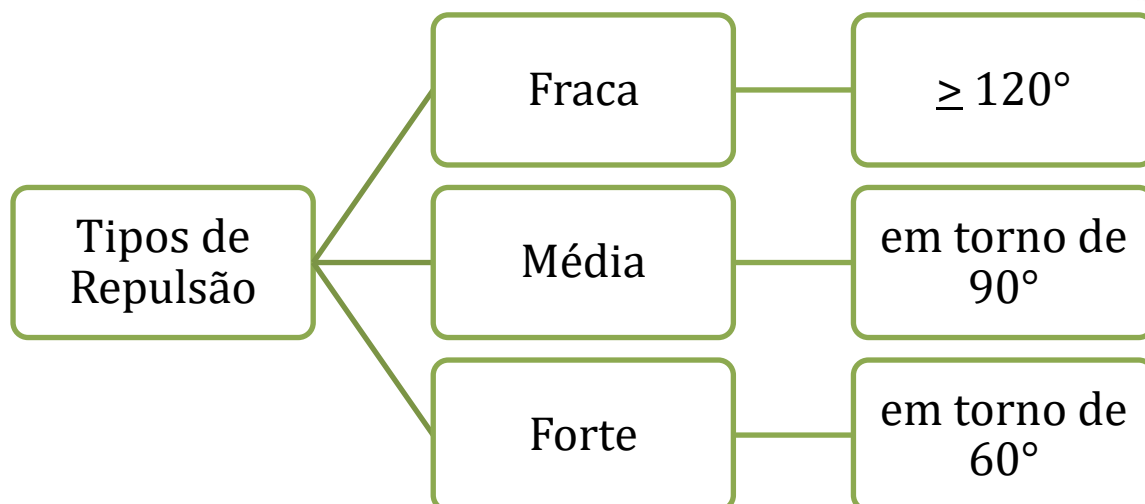


Figura 42: Tipos de Repulsão na Teoria VSEPR

A presença de repulsões fortes em uma molécula faz que ela seja bastante reativa. É o caso da interessante molécula de fósforo branco (P_4). O fósforo branco é formado por um tetraedro, cujos vértices são ocupados por átomos de fósforo. Todos eles são ligados entre si.

Não confunda esse arranjo com o arranjo tetraédrico típico da geometria sp^3 , em que o um átomo ocupa o centro do tetraedro, enquanto que quatro átomos ocupam os vértices. Todas as ligações

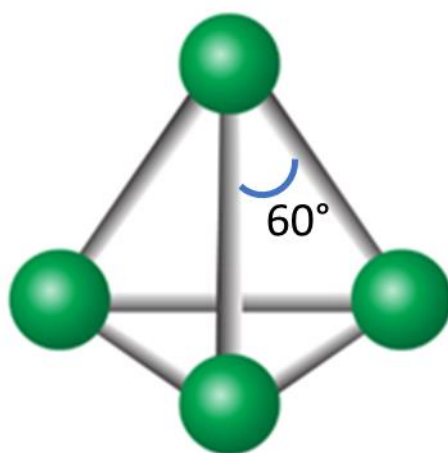
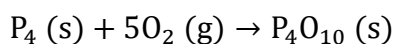


Figura 43: Molécula de Fósforo Branco (P_4)

O fósforo reage violentamente com o oxigênio do ar.



Essa reação é tão explosiva que é até difícil de controlar.



CURIOSIDADE



Caixa de Fósforo

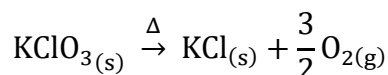
O palito de fósforo foi criado em 1826 pelo químico inglês John Walker, aproveitando as propriedades combustíveis do fósforo.

No entanto, esses palitos apresentavam um grande problema de segurança: todas as substâncias necessárias para o início da combustão estavam localizadas na cabeça do palito. Como o fósforo é altamente explosivo, qualquer agitação que eles sofressem poderia dar início ao processo de combustão.

O fósforo que conhecemos hoje, também chamado de **fósforos de segurança**, foram introduzidos por Carl Lundstrom em 1855. A grande novidade desse palito era que parte das substâncias inflamáveis passaram a ser colocadas na caixa, separadas do palito. Portanto, seria necessário riscar o fósforo na caixa para que se desse início à queima.

Basicamente, o palito de fósforo é composto por:

- **Clorato de Potássio:** presente na cabeça do palito, é a substância que dá a coloração vermelha característica. Libera bastante oxigênio para manter a chama acesa; A reação envolvida se processa mediante aquecimento:



- **Parafina:** reveste a cabeça do palito e serve como combustível para a chama;
- **Areia e pó de vidro:** presentes na caixa para gerar atrito;
- **Fósforo:** também está presente na caixa.

Com a fricção do palito na caixa, o fósforo produz uma faísca que inicia a queima da parafina na cabeça do palito. A queima da parafina atinge elevadas temperaturas, suficientes para iniciar a decomposição térmica do clorato de potássio, o que fornece oxigênio para que a queima se alastre e seja capaz de perdurar por mais tempo.

Podemos sintetizar a Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos como a teoria que visa a prever o arranjo espacial dos átomos de uma molécula, utilizando como regras gerais:

- O arranjo mais estável é aquele com a menor quantidade de repulsões médias e fortes envolvendo dois pares de elétrons;
- Os pares de elétrons não-ligantes requerem maior espaço angular que os pares ligantes.

3.2. Número Estérico

Primeiramente é preciso calcular o número estérico do átomo central, que é dado pela seguinte expressão:

$$NE = n_{\sigma} + n_{PNL}$$



Na expressão anterior, n_{σ} representa o número de ligações sigma que o átomo central faz. É importante observar que as ligações pi não contribuem para o número estérico.

Já n_{PNL} representa o número de pares não-ligantes (ou pares isolados) em volta do átomo central.

O número estérico representa o número de orbitais híbridos do átomo central. E disso decorre também o tipo de hibridização.

Tabela 2: Hibridização do átomo central em função do número estérico

Número Estérico	Hibridização
2	sp
3	sp ²
4	sp ³
5	sp ³ d
6	sp ³ d ²

É relativamente simples entender a Tabela 2. Vejamos, se o átomo central apresenta 2 orbitais híbridos, ele precisará de um orbital s e um orbital p, portanto, hibridização sp. Se o átomo central possui 3 orbitais híbridos, ele precisará de um orbital s e dois orbitais p, portanto, hibridização sp². E, assim, por diante.

O arranjo dos orbitais híbridos é feito de **modo a maximizar a distância angular entre os pares de elétrons**, tanto ligantes como não-ligantes. Esse princípio deve ser sempre seguido, porque os pares de elétrons apresentam cargas de mesmo sinal, portanto, se repelem.

Sendo assim, para minimizar a repulsão entre eles, devemos criar um arranjo espacial, de modo a afastar o máximo possível os pares de elétrons em torno do átomo central. O principal fator que influencia esse arranjo é o **número estérico do átomo central**.

Vejamos. Se o átomo central possui número estérico igual a 2, são dois orbitais híbridos **sp** para serem arranjados em sua volta. O arranjo que maximiza a distância entre esses dois orbitais é **linear**, em que o ângulo de ligação entre os dois pares de elétrons é igual a 180°.



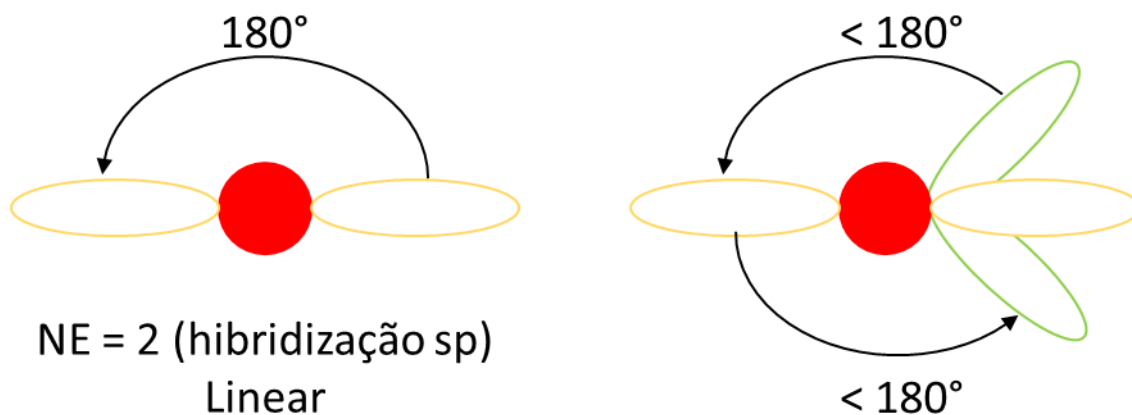
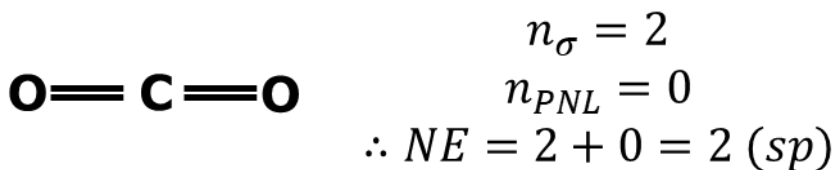


Figura 44: Ilustração de que a Geometria Linear garante o maior afastamento entre os pares de elétrons na hibridização sp

Na Figura 44, em verde, temos um deslocamento angular dos pares de elétrons, a fim de buscar uma posição diferente. Em todos os casos, obtemos o ângulo de ligação inferior a 180° . Com isso, qualquer arranjo diferente do linear terá mais repulsão. Logo, o arranjo linear é a configuração que permite a maior distância angular possível.

Um dos principais exemplos da hibridização sp é o dióxido de carbono (CO_2). Nessa molécula, o átomo central é o carbono (C) forma duas ligações sigma e não apresenta nenhuma par não-ligante. Portanto, a geometria do CO_2 é linear.



Uma das consequências de sua geometria é que, embora, o CO_2 seja formado por duas ligações polares, a molécula como um todo é **apolar**, porque os vetores de momento dipolar se equilibram.



Figura 45: Molécula de CO_2 é apolar

Veremos cada uma das hibridizações detalhadamente. Por enquanto, vamos deixar uma tabela de resumo com os arranjos dos orbitais híbridos.

Tabela 3: Arranjo dos Orbitais Híbridos para Diversos Números Estéricos

Número Estérico	Hibridização	Arranjo dos Orbitais Híbridos	Distância angular numa molécula simétrica	Exemplos
2	sp	Linear	180°	BeF_2
3	sp^2	Trigonal	120°	$BF_3, AlCl_3$



Número Estérico	Hibridização	Arranjo dos Orbitais Híbridos	Distância angular numa molécula simétrica	Exemplos
4	sp^3	Tetraédrica	$109,5^\circ$	CH_4, NH_3
5	sp^3d	Bipiramidal de base trigonal	No plano: 120° Plano e eixo: 90°	PCl_5, SF_4
6	sp^3d^2	Octaédrica	90°	SF_6, UF_6, XeF_4
7	sp^3d^3	Bipiramidal de Base Pentagonal	No plano: 72° Plano e eixo: 90°	IF_7

Outro caso simples de hibridização é a sp^2 , em que o átomo central possui número estérico igual a 3. Podemos citar o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) e o metanal (CH_2O). Nesse caso, o ângulo de ligação é de aproximadamente 120° – só será exatamente no caso de moléculas, como o $AlCl_3$ em que as três ligações são exatamente iguais.

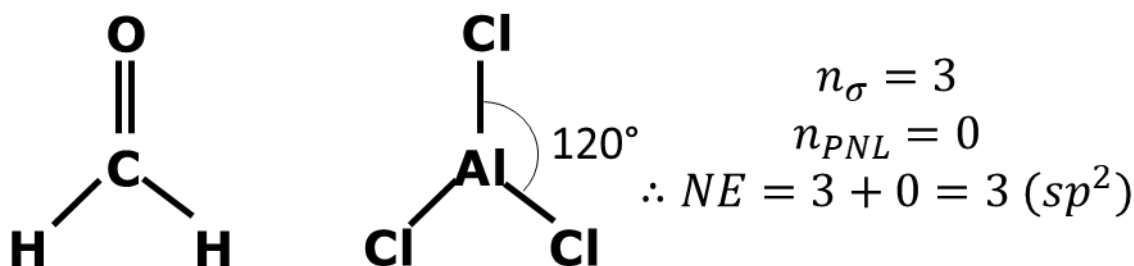


Figura 46: Geometria Trigonal

A molécula $AlCl_3$ é apolar, porque todas as suas ligações são iguais e formam um triângulo plano, que é um polígono regular. Já a molécula CH_2O é polar, já que a ligação $C=O$ é bastante polar, mas as ligações $C-H$ são bem menos polares.

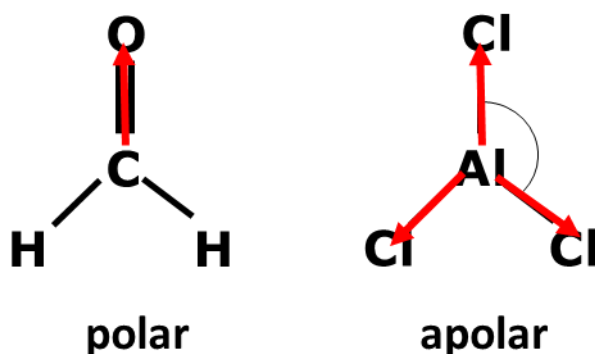


Figura 47: Polaridade na Geometria Trigonal (sp^2)



É possível também que uma molécula com hibridização sp^2 tenha pares de elétrons não-ligantes em torno do átomo central. Vamos citar dois casos interessantes: o dióxido de enxofre (SO_2) e o dióxido de nitrogênio (NO_2).

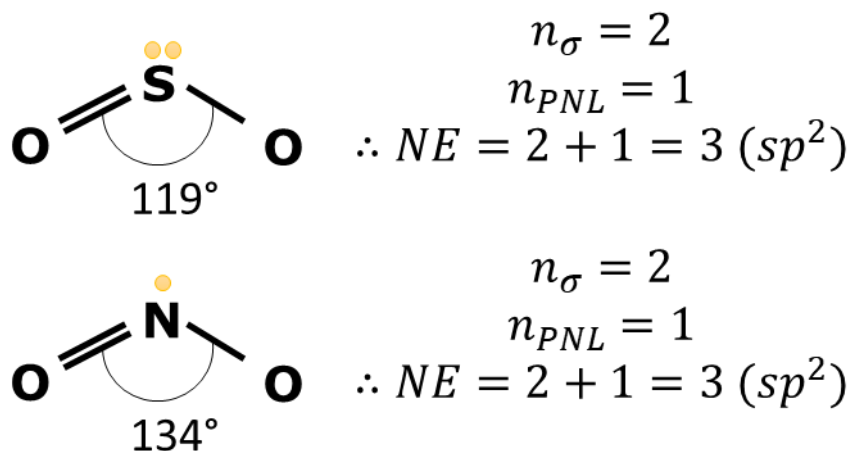


Figura 48: Geometria Angular do SO_2 e NO_2

Ambas as moléculas são ditas **angulares**. É interessante notar que o arranjo dos orbitais híbridos em ambos os casos é trigonal, já que o seu átomo central possui hibridização sp^2 .

Porém, uma das posições é ocupada por um par de elétrons, que é muito menor do que a distância de ligação S–O ou N–O.

Outro fato importante é que o ângulo de ligação no SO_2 é **menor** que 120° , enquanto que o ângulo de ligação no NO_2 é **maior** que 120° . Por que isso acontece?

No caso do SO_2 , os pares de elétrons não-ligantes requerem um maior espaço angular do que os pares ligantes. Por isso, eles vão ocupar maior espaço, diminuindo o ângulo de ligação.

Porém, no caso do NO_2 , a molécula não apresenta um par de elétrons não-ligantes, mas somente um elétron. Um único elétron terá menor repulsão e, portanto, precisará de menos espaço angular. E, por isso, o ângulo de ligação aumenta.

A fim de exterminar suas dúvidas a respeito do espaço angular que ocupam os elétrons nas moléculas de SO_2 e NO_2 , examine a Figura 49.

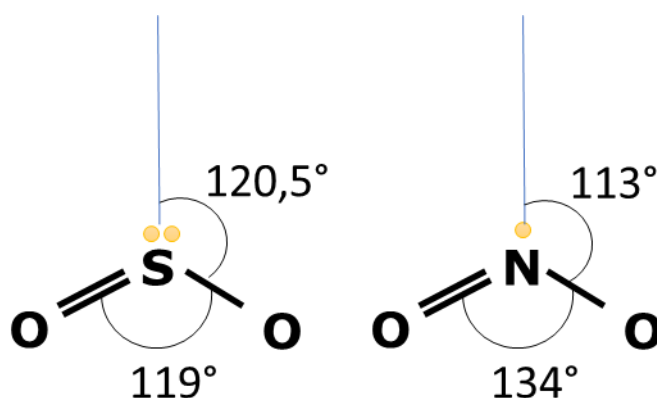


Figura 49: Ângulos de Ligação no SO_2 e NO_2

O par de elétrons do enxofre desfruta de maior espaço angular que os pares de elétrons ligantes. Porém, no caso do NO_2 , o espaço angular do único elétron isolado é menor, tornando possível que o ângulo de ligação seja de 134° .

Em termos de polaridade, ambas as moléculas são polares, pois os vetores não estão alinhados e sobra uma resultante, que está marcada em verde.

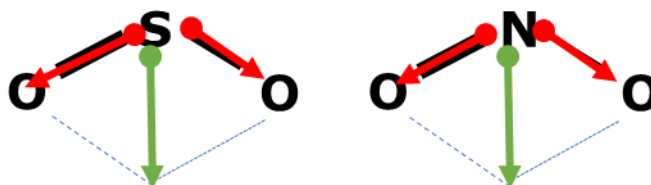


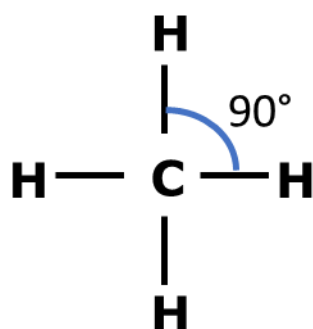
Figura 50: Vetor Resultante Momento de Dipolo nas Moléculas SO_2 e NO_2

3.3. Hibridização sp^3

Vamos estudar agora uma das hibridizações mais importantes, que é a hibridização sp^3 .

Nessa hibridização, existem 4 orbitais híbridos em torno do átomo central. Tendo em mente a Teoria VSEPR, precisamos encontrar o arranjo geométrico regular que garanta o maior espaçamento angular entre esses orbitais.

O primeiro pensamento da maioria dos alunos é a geometria quadrada, em que é possível assegurar um ângulo de ligação de 90° .



Porém, é possível, por meio de um arranjo espacial, aumentar esse ângulo de ligação. Pode-se mostrar que o tetraedro é o arranjo espacial que garante maior espaçamento angular entre os orbitais híbridos, no qual o ângulo é de aproximadamente $109,5^\circ$.



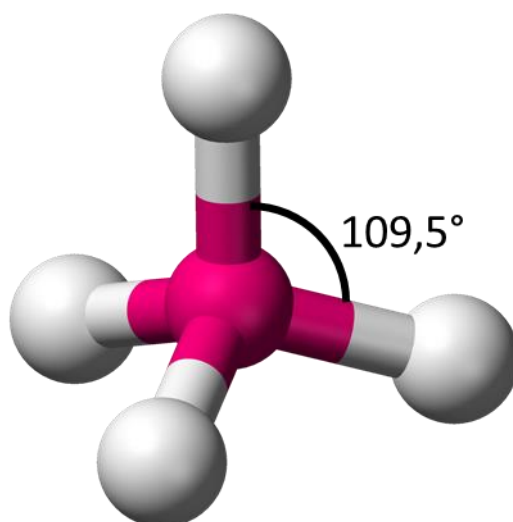
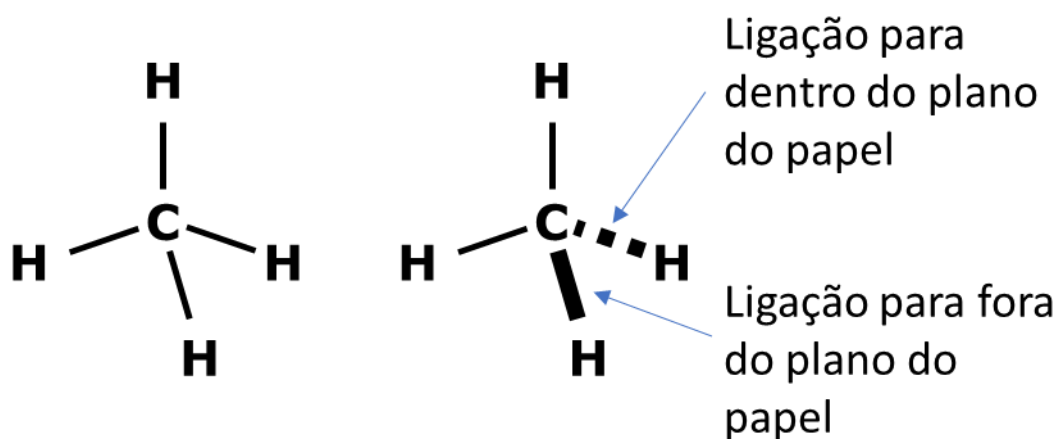


Figura 51: Arranjo Espacial do Metano (CH_4)

Uma maneira prática de representar esse arranjo espacial é como o uso dos símbolos **cunha fechada** e **cunha vazada** para representar, respectivamente, as ligações para fora do plano do papel e as ligações para dentro do plano do papel.



Essa hibridização ocorre com o número estérico igual a 4, que pode ser verificado em várias situações.

Tabela 4: Cálculo do número estérico das moléculas de água, amônia e metano

Molécula	Ligações Sigma	Pares não-ligantes	Número estérico
CH_4	4	0	4
NH_3	3	1	4
H_2O	2	2	4
HCl	1	3	4



Com o número estérico igual a 4, o arranjo dos orbitais híbridos será **tetraédrico**. Isso acontecerá com todas as moléculas descritas na Tabela 4.

Porém, à exceção do metano, as demais moléculas apresentam pares de elétrons não-ligantes em torno do átomo central. Portanto, é preciso saber posicioná-los.

Uma regra prática que precisamos ter em mente é que **os pares de elétrons não-ligantes requerem maior espaço angular** do que os pares de elétrons ligantes. Com isso, devemos sempre escolher as posições que permitem maior espaçamento angular dentro das posições possíveis na geometria para o par não ligante.

No caso da geometria tetraédrica, o tetraedro é um **poliedro regular**, o que significa que **todas as posições são iguais**.

Portanto, no caso da hibridização sp^3 ou de apenas 4 orbitais híbridos, o primeiro par de elétrons pode ocupar qualquer uma das posições. Esse é o caso da amônia, cuja geometria é **piramidal**.

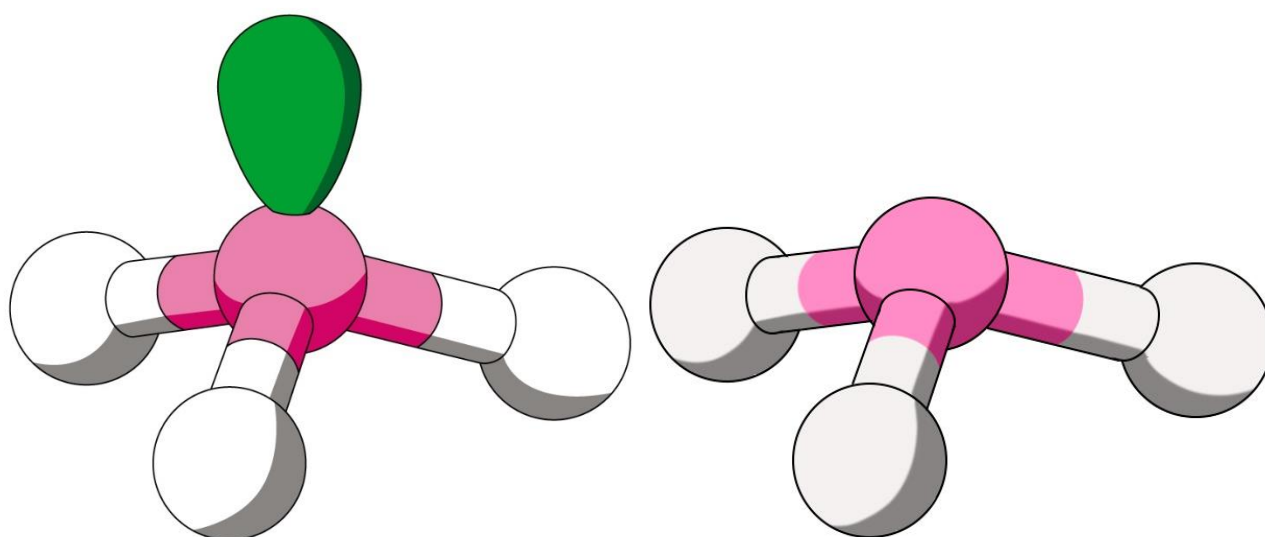


Figura 52: Geometria Piramidal da Amônia com 3 ligações sigma e 1 par não-ligante

Não se deve confundir dois fatos a respeito da geometria da amônia:

- O nitrogênio da amônia possui hibridização sp^3 e o arranjo dos seus orbitais híbridos é tetraédrico;
- A molécula possui geometria piramidal, porque um dos vértices do tetraedro é ocupado por um par de elétrons.

No caso da molécula de água (H_2O), são dois pares de elétrons não-ligantes. Portanto, devemos escolher mais uma posição no tetraedro para ocupar com um par de elétrons não-ligantes.

Devido à simetria do tetraedro, as três posições restantes na amônia (NH_3) são idênticas. Portanto, podemos escolher qualquer uma delas para ocupar com o par de elétrons não-ligantes.



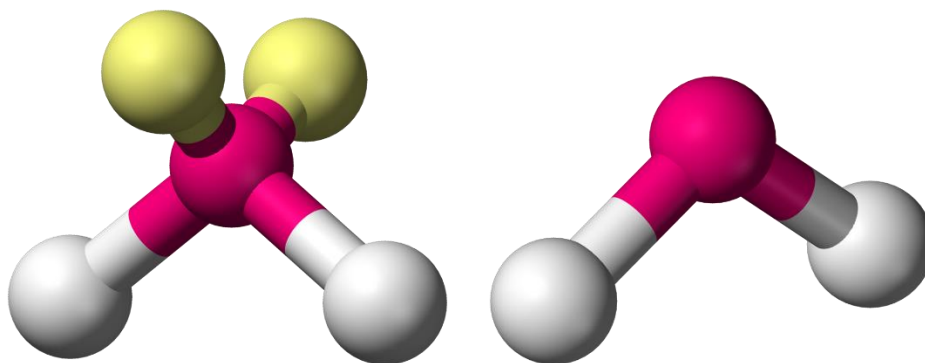


Figura 53: Geometria Angular da Água (H₂O) com 2 ligações sigma e 2 pares não-ligantes [2]

Um ponto interessante a se comentar é a questão dos ângulos de ligação. Embora o ângulo central do tetraedro seja de 109,5°, os pares de elétrons não-ligantes requerem maior espaçamento angular. Por conta disso, o ângulo de ligação diminui.

Tabela 5: Ângulo de Ligação em torno de moléculas sp³

Molécula	Número de Pares não-Ligantes	Ângulo de Ligação
CH ₄	0	109,5°
NH ₃	1	107°
H ₂ O	2	104,5°

A Tabela 5 mostra que a presença de pares não-ligantes diminui o espaço angular entre as duas ligações químicas. Note que é exatamente o mesmo efeito tratado na Figura 49.

No caso de outros compostos semelhantes como fosfina (PH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), tem-se a mesma geometria, porém com átomos centrais maiores e menos eletronegativos. Portanto, as ligações nesses compostos são menos polares que as ligações na amônia e na água, respectivamente.

Ligações menos polares tendem a ser mais longas. Em ligações mais longas, o ângulo de ligação pode se reduzir, de modo a garantir um maior espaço angular para os pares não-ligantes.

Sendo assim, quanto menor a diferença de eletronegatividade entre o átomo central, menor será o ângulo de ligação, de modo que os pares de elétrons não ligantes tenham mais espaço. Essa tendência é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6: Ângulos de ligação

Redução da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e os periféricos			
Aumento do número de pares de elétrons não-ligantes	1 par	$\ddot{N}H_3$: 107,8°	$\ddot{P}H_3$: 93,5°
	2 pares	H ₂ O: 104,5°	H ₂ S: 92°



Uma tendência semelhante pode ser verificada na Tabela 7, que compara a amônia com seus semelhantes halogenados: tricloreto de nitrogênio e trifluoreto de nitrogênio. Vale observar na tabela a seguir que a diferença de eletronegatividade entre flúor e nitrogênio é pequena.

Tabela 7: Ângulos de Ligação dos Haletos de Nitrogênio

Composto	Distância de Ligação (pm)	Momento dipolar (D)	Ângulo de Ligação
NH_3	102	1,42	107,8°
NCl_3	176	0,60	107,0°
NF_3	137	0,23	102,5°

Dos três compostos acima, o trifluoreto de nitrogênio é pouco polar e apresenta baixíssimos pontos de fusão (-207,15°C) e ebulição (-129,6°C) devido à pequena diferença de eletronegatividade entre nitrogênio e flúor. A amônia é muito mais polar que o tricloreto de nitrogênio e, por causa das pontes de hidrogênio, apresenta pontos de fusão e ebulição bem superiores.

3.3.1. Polaridade

Em relação à polaridade, o comportamento na hibridização sp^3 é bastante interessante.

Para isso, vamos analisar as moléculas CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4 .

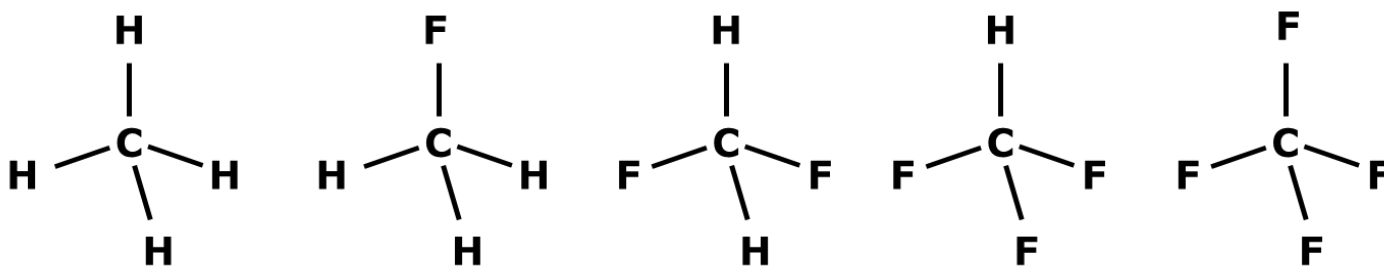


Figura 54: Moléculas CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4

É notável que o metano e o tetrafluorometano (CF_4) são apolares, porém, as demais são todas polares.

Para que você entenda melhor o equacionamento que desenvolveremos aqui, considere que o vetor momento dipolar da ligação C – F tenha magnitude igual a 1.

Como o tetrafluorometano (CF_4) é apolar, podemos concluir que a soma de três vetores é igual ao quarto, só que em sentido contrário. Em outras palavras, a soma de três vetores também tem magnitude igual a 1.

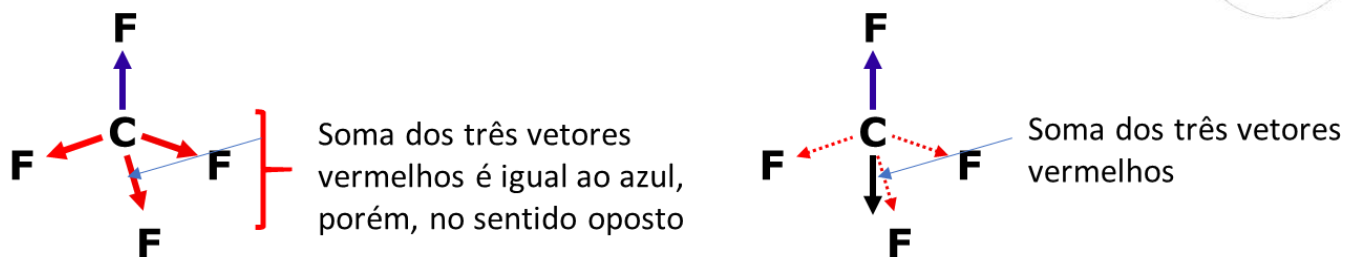


Figura 55: Vetor Momento Dipolar no CF_4

Com isso, podemos concluir que o fluorometano (CH_3F) e o trifluorometano (CHF_3) possuem polaridades aproximadamente iguais. Porém, como o CHF_3 é mais pesado, ele deve apresentar um ponto de ebulição ligeiramente maior.



Figura 56: Polaridade no CH_3F e no CH_2F_2

Tanto o fluorometano (CH_3F) como o trifluorometano (CHF_3) são mais polares que o metano (CH_4) e o tetrafluorometano (CF_4), portanto, os dois polares (CH_3F e CHF_3) devem apresentar pontos de ebulição maiores que os dois apolares (CH_4 e CF_4).

O último caso que devemos analisar é o difluorometano (CH_2F_2), cujas ligações formam um ângulo de cerca de $109,5^\circ$. Como esse ângulo é menor que 120° , a soma dos dois vetores terá magnitude superior a 1. O valor aproximado da magnitude é dado pela Lei dos Cossenos, que é estudada em Soma Vetorial na Física.

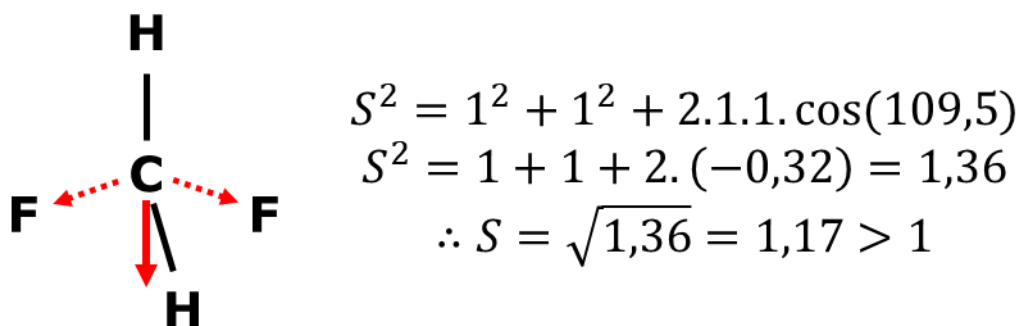


Figura 57: Polaridade no CH_2F_2

Portanto, o difluorometano (CH_2F_2) é mais polar que o CH_3F e que o CHF_3 . Portanto, é de se esperar que ele tenha o maior ponto de ebulição entre os cinco compostos citados.

Vejamos dados reais na Tabela 8 a fim de verificar a tese desenvolvida nessa Seção.

Tabela 8: Temperaturas de Ebulição dos Compostos Fluorados derivados do Metano

Molécula	Polaridade	Temperatura de Ebulição (°C)
CH_4	0	-161,5
CH_3F	1	-78,2
CH_2F_2	1,17	-51,6
CHF_3	1	-82,1
CF_4	0	-128

De fato, a Tabela 8 confirma que o CH_2F_2 , que é o mais polar, possui a mais alta temperatura de ebulição entre os compostos citados.

Porém, é importante citar que nem sempre a polaridade é o único fator que deve ser levado em consideração na análise da Temperatura de Ebulição. Veremos adiante que a massa molar também é um fator importante.

Se fizermos uma análise semelhante, porém, com os compostos clorados. Ou seja, utilizando, a série CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CF_4 , o fator **massa** é mais importante do que o fator polaridade. Com isso, o CF_4 , que é apolar, apresenta a maior temperatura de ebulição entre todos.

Tabela 9: Temperaturas de Ebulição dos Compostos Clorados derivados do Metano

Molécula	Polaridade	Massa	Temperatura de Ebulição (°C)
CH_4	0	16	-161,5
CH_3Cl	1	50,5	-24,2
CH_2Cl_2	1,17	85	39,6
$CHCl_3$	1	119,5	61,2
CCl_4	0	154	76,7

É importante citar que a variação de massa no caso dos compostos clorados é bem maior, tendo em vista que a massa do cloro (35,5 u) é bem maior que a massa do flúor (19 u).

3.4. Hibridização sp^3d

Na hibridização sp^3d , os 5 orbitais híbridos em torno do átomo central se organizam em uma bipirâmide de base triangular. É bom se fosse uma pirâmide virada para cima e outra virada para baixo. As duas compartilham a base triangular.

É importante observar que, no caso de uma molécula formada por 5 ligações iguais, como o PCl_5 , o plano do triângulo é perpendicular às outras duas ligações.

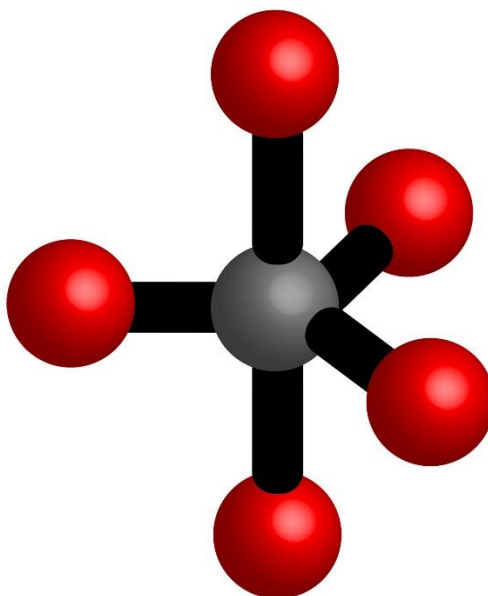


Figura 58: Geometria Bipiramidal de Base Trigonal (fonte: [3])

No caso da hibridização sp^3d , tem-se o caso mais complicado. É importante observar que os cinco orbitais híbridos não formam um poliedro regular, portanto existem duas posições diferentes: a axial e a equatorial, mostradas na Figura 58.

As posições axial e equatorial representam situações diferentes. É importante saber qual dessas posições é mais confortável para localizar um par de elétrons. Para isso, devemos utilizar o conceito de que a Teoria VSEPR visa a minimizar as repulsões fortes e médias em um arranjo molecular.

Não existem repulsões fortes (60°) em nenhuma das duas configurações.

Nas posições axiais, podemos observar três repulsões em 90° em relação a cada uma das ligações que compõem o plano triangular.

Por outro lado, nas posições equatoriais, podemos observar apenas duas repulsões em 90°

Posição	Repulsões em 60° (Fortes)	Repulsões em 90° (Médias)
Equatorial	0	2
Axial	0	3



Sendo assim, na hibridização sp^3d , as posições equatoriais são **mais confortáveis** para os pares de elétrons do que as posições axiais.

Por causa disso, na molécula de pentacloreto de fósforo, as ligações não são exatamente iguais. As ligações equatoriais são fortes, por consequência, mais curtas que as ligações axiais

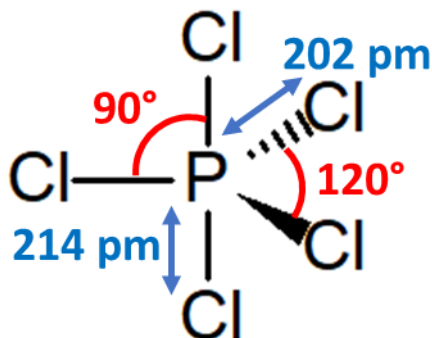


Figura 59: Molécula de Pentacloreto de Fósforo (PCl_5)

É importante registrar que o PCl_5 é sim apolar, tendo em vista que os momentos dipolares das três ligações do plano triangular se equilibram, assim como os dois momentos das ligações axiais.

Um par não-ligante

Considere primeiramente a molécula SF_4 , que apresenta um par de elétrons não-ligante na camada de valência. Nesse caso, tem-se duas possibilidades para a geometria da molécula: o par pode ficar na posição axial ou equatorial, como mostrado na Figura 60.

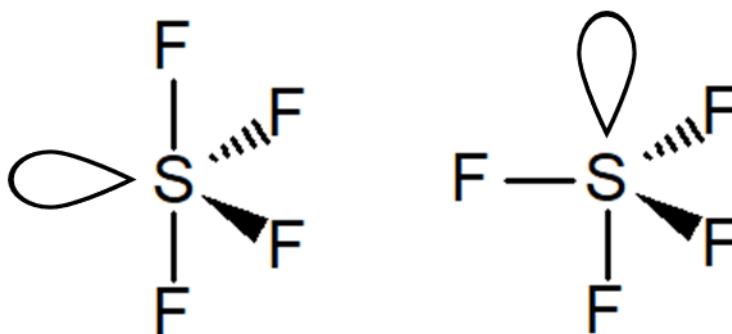
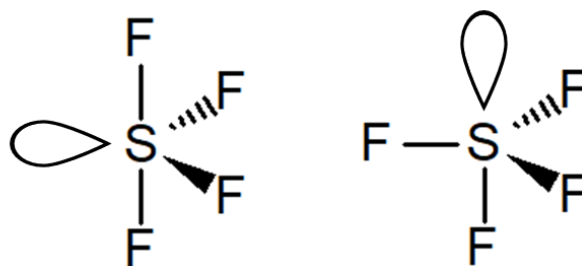


Figura 60: Diferentes Possibilidades para a Geometria de SF_4

Como não existem repulsões fortes (60°) em nenhuma dessas estruturas, para decidir entre elas, devemos contar as repulsões médias (90°). Além disso, precisamos classificá-las se elas ocorrem entre dois pares não-ligantes (pior caso), entre um par não-ligante e um ligante ou entre dois pares ligantes.





Repulsões em 90°		
PNL-PNL	0	0
PNL-PL	2	3

Sendo assim, a forma da esquerda deve ser a melhor, pois garante maior espaço angular ao par de elétrons. Essa forma é denominada “gangorra”. Com base nessa geometria, o tetrafluoreto de enxofre é polar. Essa forma é mostrada na Figura 61.

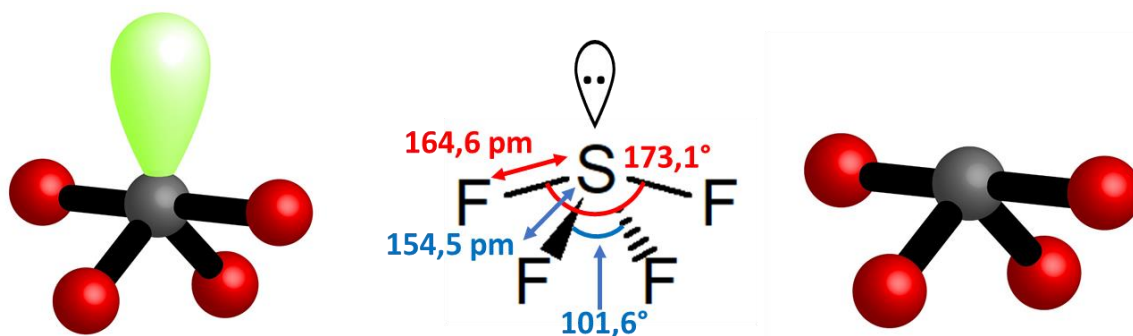


Figura 61: Geometria de Gangorra do Tetrafluoreto de Enxofre

O ângulo de ligação F–S–F entre os átomos de flúor axiais é menor que 180°, porque o par de elétrons não-ligantes requer mais espaço angular, portanto desloca os dois átomos de flúor para dentro.

Assim como no pentacloreto de fósforo, as ligações S–F equatoriais são mais curtas, portanto, mais fortes, que as ligações S–F axiais. Esse fato evidencia que realmente a posição equatorial é mais estável que a posição axial na hibridização sp^3d .

Uma maneira mais fácil de prever a geometria do Tetrafluoreto de Enxofre é lembrar que **os pares de elétrons não-ligantes devem ficar na posição com menor tensão angular**. Sendo assim, eles devem ficar na posição equatorial, que, como estudada anteriormente, é a situação de menor tensão angular.

Dois pares não-ligantes

Um exemplo desse caso é o tricloreto de iodo (ICl_3). O iodo, no estado fundamental, apresenta apenas um orbital semipreenchido, mas pode-se considerar o estado excitado mostrado na Figura 63.

Figura 62: Geometria de Gangorra no SF_4 (fonte: [3])

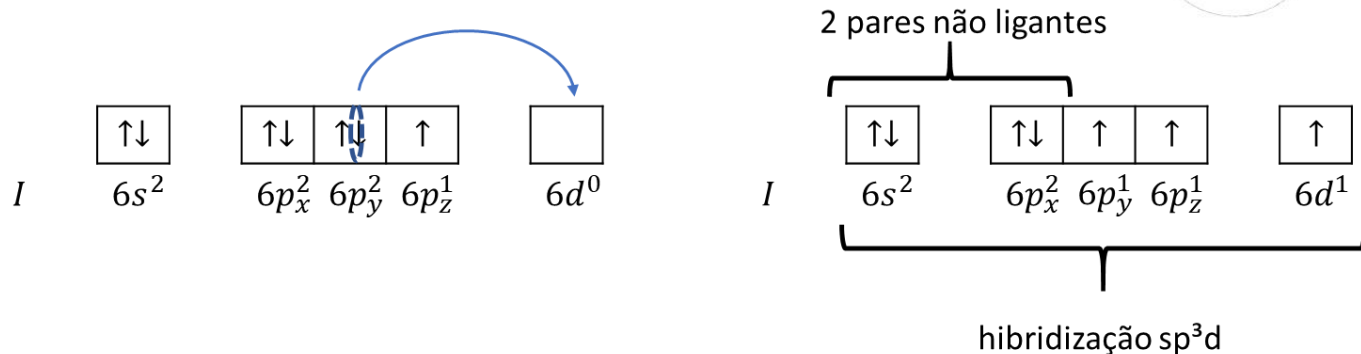


Figura 63: Estado Excitado do Iodo na Molécula ICl_3

A Figura 63 mostra que o iodo precisa adquirir a hibridização sp^3 para formar 3 ligações na molécula ICl_3 . De fato, a molécula sp^3 forma 3 ligações sigma e 2 pares de elétrons não-ligantes.

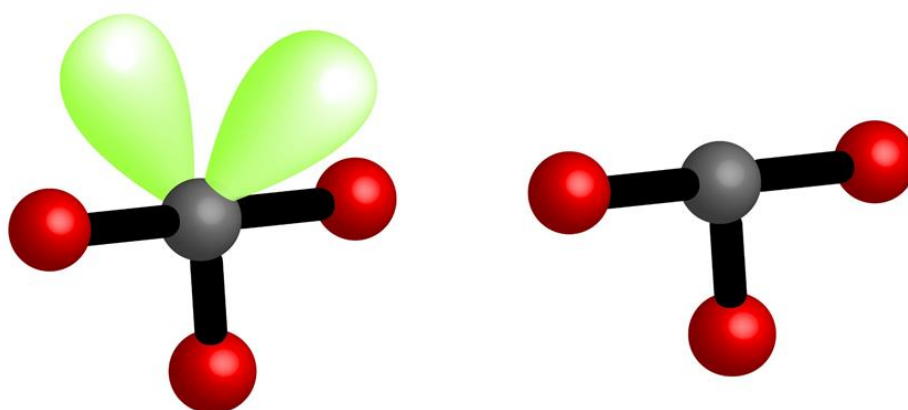


Figura 64: Geometria de Formas de T no ICl_3 (fonte: [3])

Os pares não-ligantes devem se acomodar nas posições equatoriais, tendo em vista que essas são mais confortáveis do ponto de vista de repulsão eletrônica. Por isso, a molécula ClF_3 é polar e apresenta a geometria de forma de T.

Três pares não-ligantes

Esse é o caso da molécula de difluoreto de xenônio. O xenônio apresenta 8 elétrons na camada de valência. Portanto, ao formar duas ligações com o flúor, completa 10 elétrons. Os dez elétrons estão distribuídos em 2 ligações sigma e 3 pares não-ligantes. Portanto, a hibridização do xenônio é sp^3d^2 .

Assim como nos casos anteriores, os pares não-ligantes ocupam as posições equatoriais, por serem mais confortáveis do ponto de vista da repulsão eletrônica. Portanto, a geometria dessa molécula é linear.



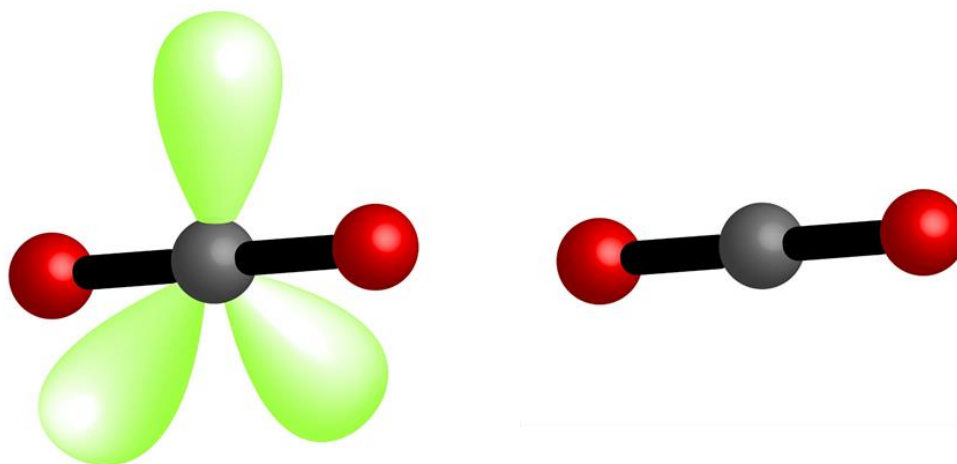


Figura 65: Geometria da Molécula XeF_2 (fonte: [3])

3.5. Hibridização sp^3d^2

Na hibridização sp^3d^2 , os 6 orbitais híbridos em torno do átomo central se organizam em uma bipirâmide de base quadrangular, também conhecida como **octaédrica**.

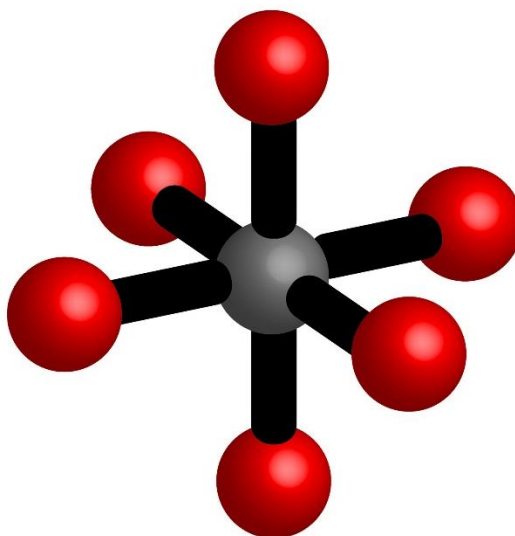


Figura 66: Geometria Bipiramidal de Base Quadrada ou Octaédrica (fonte: [5])

Como o octaedro é **um poliedro regular**, todas as seis posições são iguais. Portanto, é bastante fácil posicionar adequadamente os pares de elétrons não-ligantes.

Consideremos os casos do pentafluoreto de iodo (IF_5) e do tetrafluoreto de xenônio (XeF_4). Primeiramente, mostraremos que as hibridizações do átomo central são, de fato, sp^3d^2 . Para isso, devemos mostrar os estados excitados do iodo e do xenônio que permitem que eles façam, respectivamente 5 e 4 ligações.



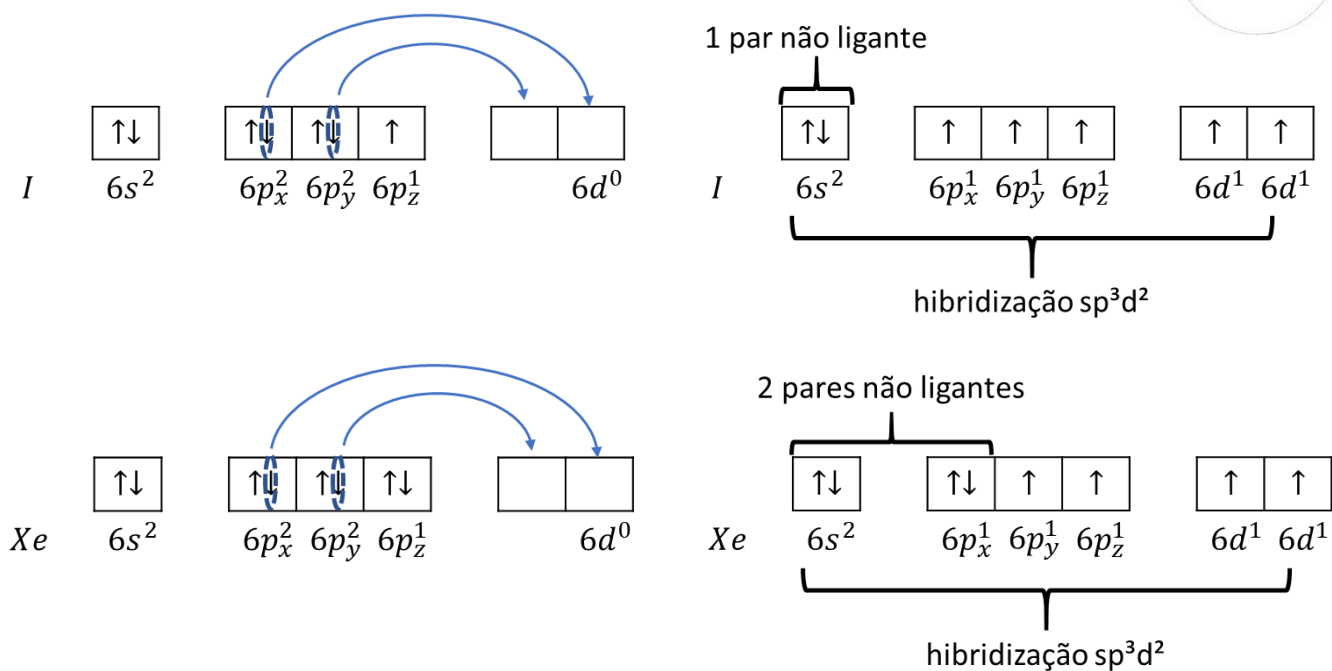
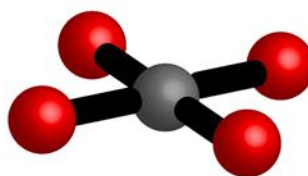
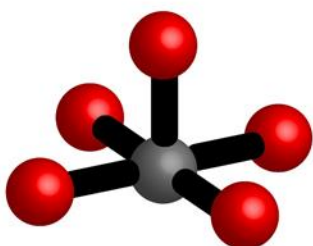
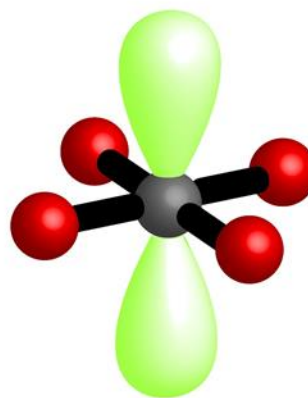
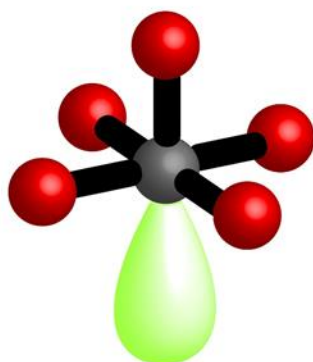


Figura 67: Estados Excitados do Iodo em IF₅ e do Xenônio em XeF₄

A Figura 67 mostra que o iodo permanece com um par não ligante e que o xenônio permanece com 2 pares não ligantes. Com isso, temos as seguintes geometrias para as moléculas IF₅ e XeF₄.



**piramidal de base
quadrada**

quadrada plana

Figura 68: Geometria Piramidal de Base Quadrada e Quadrada Plana (fonte: [5])

3.6. Questionamentos sobre Compostos Polares e Apolares

O objetivo dessa seção é trazer três questionamentos à tona.



- 1) É possível que um composto apolar seja formado por ligações polares?
- 2) É possível que um composto polar seja formado por ligações apolares?
- 3) É possível que uma substância simples seja polar?

A primeira pergunta já foi respondida nesse material. A resposta é sim. Por exemplo, o CO_2 é uma molécula apolar, mas todas as suas ligações são polares.



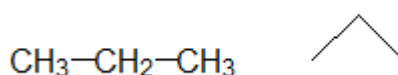
A resposta para a segunda pergunta é um sonoro não. Se todas as ligações são apolares, todos os seus momentos dipolares são nulos. E não é possível somar coisas nulas e obter um resultado diferente de zero. $0 + 0$ é sempre igual a zero. É o caso das cadeias carbônicas que são formadas exclusivamente por ligações apolares.



Os casos mais importantes de substâncias apolares são as substâncias orgânicas, que são formadas por cadeias carbônicas. Essas cadeias são sequências de átomos de carbono ligados entre si e a átomos de hidrogênio.

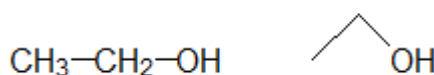
Como a diferença de eletronegatividade entre o carbono e o hidrogênio é pequena, conclui-se que os trechos de moléculas que são formados somente por cadeias carbônicas são apolares.

É útil você aprender a representação genérica por meio de linhas poligonais, em que os carbonos ocupam os vértices e os hidrogênios são omitidos. Vejamos o exemplo do propano.



O propano é um composto apolar, porque é formado exclusivamente por ligações apolares (as ligações C – C e C – H).

Quando um composto orgânico possui outros átomos na sua estrutura, eles devem ser escritos. Por exemplo, o etanol.



Por fim, a terceira pergunta é interessante. Em geral, consideramos que as ligações de dois átomos de um mesmo elemento são apolares. Porém, o principal exemplo de que é possível sim que uma substância simples seja polar é o **ozônio**, cuja molécula está representada na Figura 69.

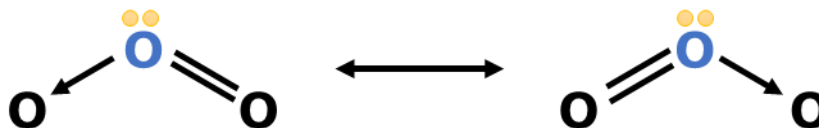


Figura 69: Estruturas de Ressonância do Ozônio

A molécula de ozônio é angular devido à presença do par de elétrons em torno do átomo central (em azul).

Para entender por que o ozônio é polar, você precisa ter em mente que a **eletronegatividade é relativa**. Isso significa que ela varia dependendo da situação do átomo na molécula.

E é fato que o átomo central da molécula de ozônio está em uma situação diferente dos dois átomos laterais. Sendo assim, o átomo central possui eletronegatividade diferente dos demais.

Não é exatamente possível saber se os vetores momento dipolar apontam para o átomo azul ou para os pretos. Ou seja, não sabemos qual dos dois é mais eletronegativo. Mas sabemos que existe a diferença de polaridade. E, por consequência, o ozônio é polar.

3.7. Método Prático de Determinar a Geometria Molecular

A Geometria Molecular pode ser determinada em três passos.

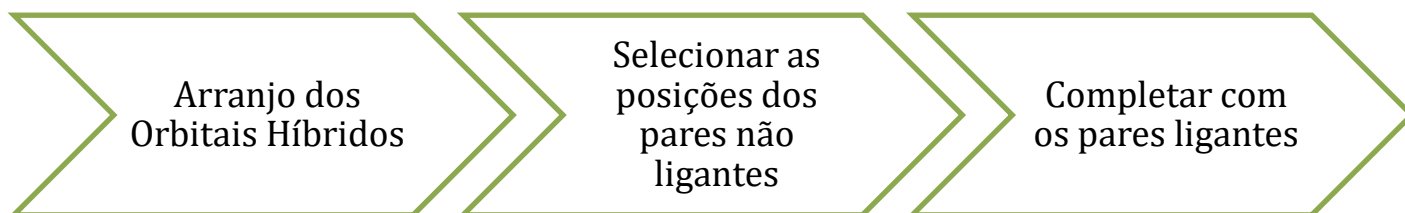


Figura 70: Método de Determinação de Geometria Molecular

O arranjo dos orbitais híbridos é diretamente relacionado à hibridização, que pode ser obtida pelo número estérico, que é a soma do número de ligações sigma com o número de pares de elétrons não ligantes.

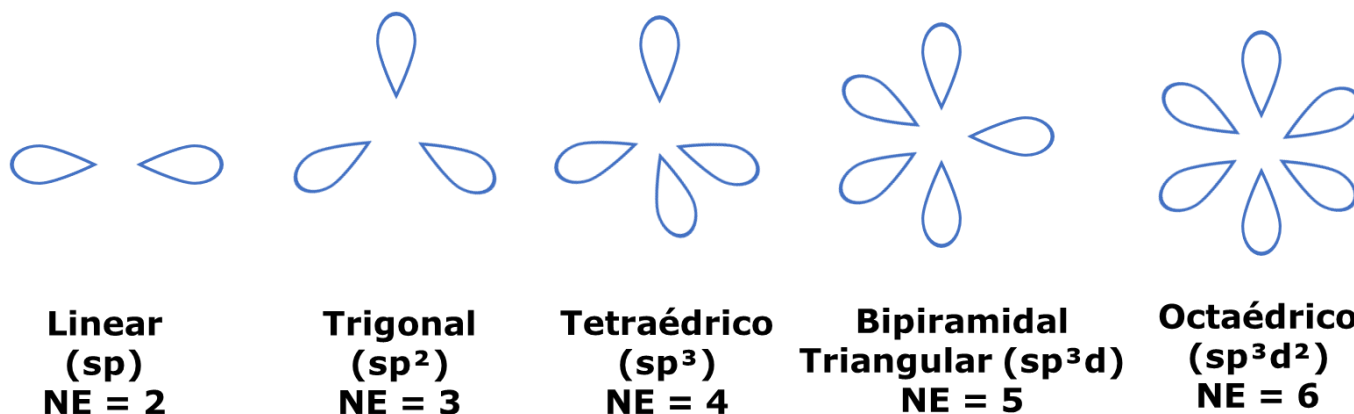


Figura 71: Arranjo dos Orbitais Híbridos

O próximo passo é posicionar os pares de elétrons não ligantes. O único caso especial que devemos ter atenção é o da hibridização sp^3d (5 orbitais híbridos). Nesse caso, os pares de elétrons devem sempre ocupar a posição equatorial.

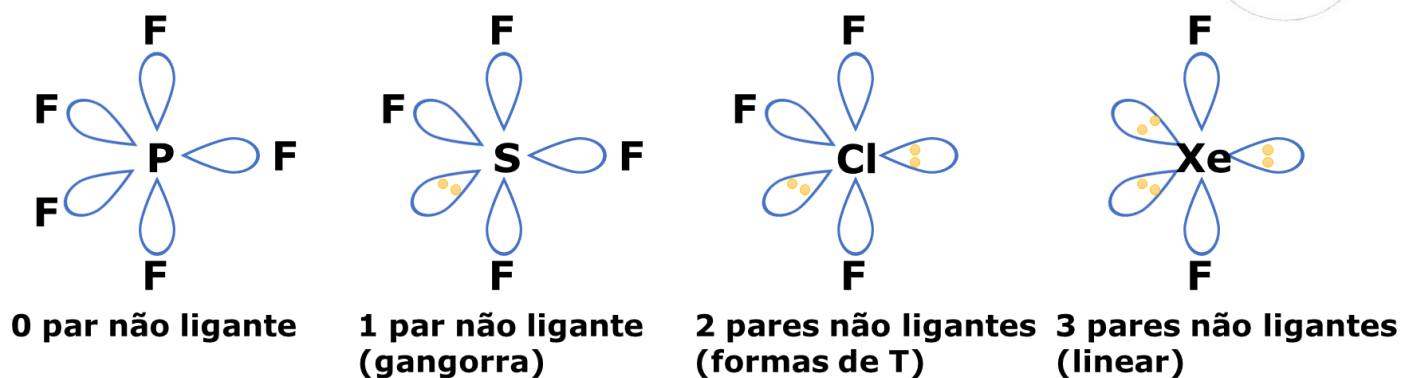
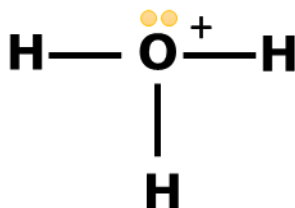


Figura 72: Geometrias na Hibridização sp^3d

Para determinar o arranjo dos orbitais híbridos, podemos recorrer a alguns artifícios:

- No caso de íons, podemos considerar que toda a carga está localizada no átomo central. Isso é possível, porque as estruturas de ressonância não influenciam na geometria, uma vez que elas somente interferem no posicionamento das ligações pi, que não contam para o número estérico.

Por exemplo, no caso do íon hidrônio (H_3O^+), podemos considerar a carga no oxigênio. Com isso, ele passa a ter 5 elétrons na camada de valência e pode fazer 3 ligações, sobrando-lhe um par de elétrons não ligante.



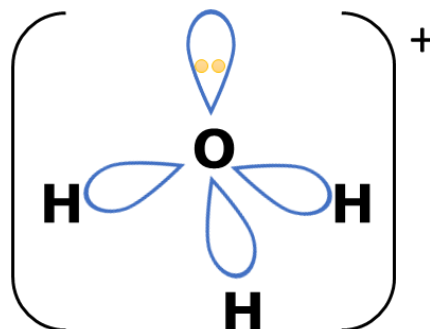
Dessa maneira, o oxigênio forma três ligações sigma e tem um par não-ligante à sua volta. Seu número estérico é, portanto, a soma:

$$NE = n_{\sigma} + n_{PNL} = 3 + 1 = 4 (sp^3)$$

O arranjo dos orbitais híbridos é, portanto, tetraédrico.

Mas, certamente, você não contará ao seu examinador que considerou a carga do íon localizada em um átomo específico. O que você vai escrever na hora da prova é o seguinte.





Apresentamos apenas uma forma de pensar quando se tem íons em uma questão de Geometria Molecular. Na realidade, a carga está sempre dispersa pelo íon, portanto, não podemos dizer que ela vai ficar localizada em um átomo específico.

Porém, como esse artifício é muito útil para agilizar na hora da prova, eu optei por apresentá-lo a você.

- Se o número de ligações do átomo central for igual ao número de elétrons da sua camada de valência, ele não terá nenhum par de elétrons não-ligantes à sua volta.

É o caso do boro (3 elétrons na camada de valência) quando forma 3 ligações em BCl_3 ; do carbono (4 elétrons) quando forma CH_4 ; do fósforo (5 elétrons) quando forma PCl_5 ; e do enxofre (6 elétrons) quando forma SF_6 .

Nesses casos, o arranjo dos orbitais híbridos será exatamente a geometria da molécula, já que todas as posições serão ocupadas com pares ligantes.

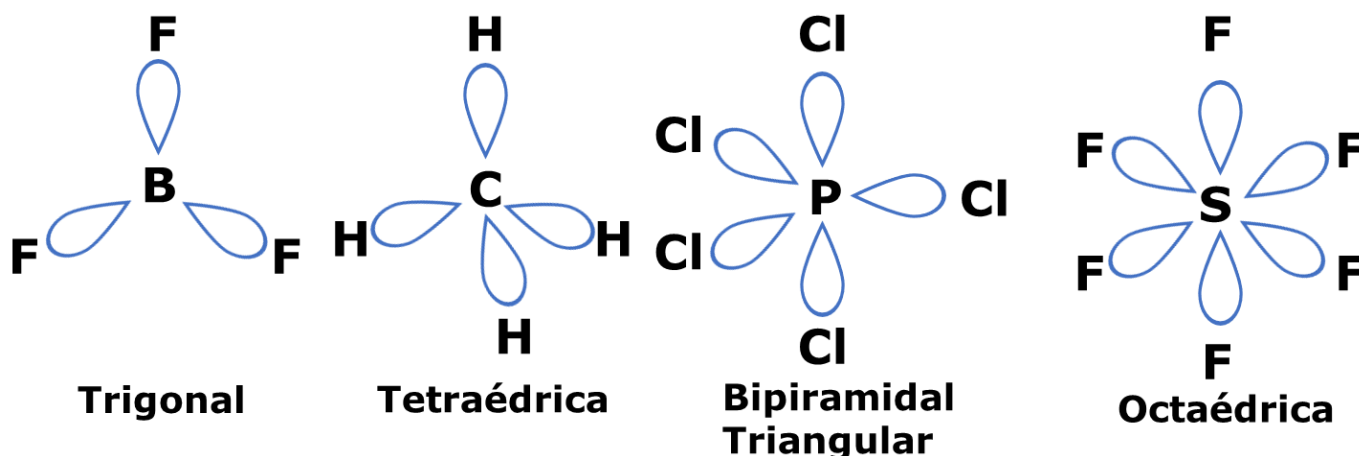


Figura 73: Moléculas em que o número de ligações do átomo central é igual ao número de elétrons na sua camada de valência

- Em outros casos, você pode obter o estado excitado do elemento e chegar à sua hibridização necessária, contando sempre os pares de elétrons não ligantes e os elétrons desemparelhados necessários para formar as ligações químicas.

A forma mais simples de fazer isso é subtrair os elétrons usados na ligação do número de elétrons total da camada de valência do elemento.



Por exemplo, consideremos o composto IF_5 . Qual será a sua geometria?

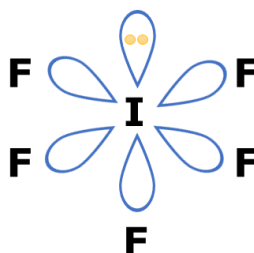
Note que iodo pertence à família dos halogênios (VII – A), portanto, possui 7 elétrons na camada de valência.

Em IF_5 , o iodo forma 5 ligações, portanto, usa 5 elétrons de sua camada de valência. Sobram, portanto, 2 elétrons, ou seja, um par não ligante.

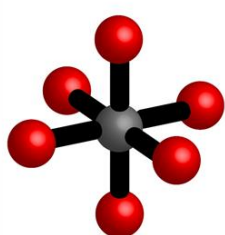
Portanto, em IF_5 , o iodo forma 5 ligações sigma e apresenta um par de elétrons não ligantes. Portanto, ele precisará de 6 orbitais híbridos, o que corresponde à hibridização sp^3d^2 . Portanto, vamos montar o arranjo octaédrico dos orbitais híbridos.



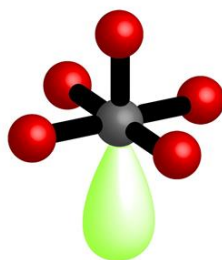
Octaédrico
(sp^3d^2)



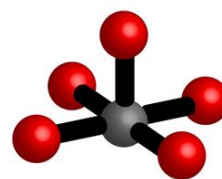
Piramidal de Base Quadrada
(sp^3d^2)



arranjo dos orbitais híbridos

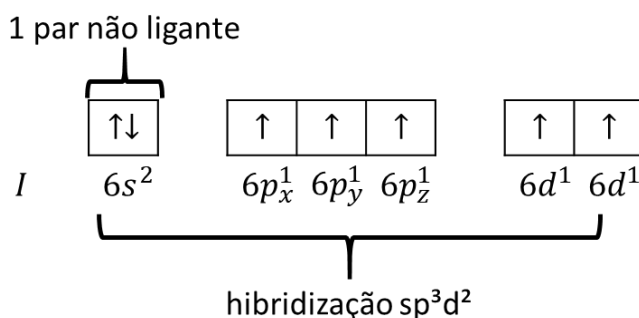
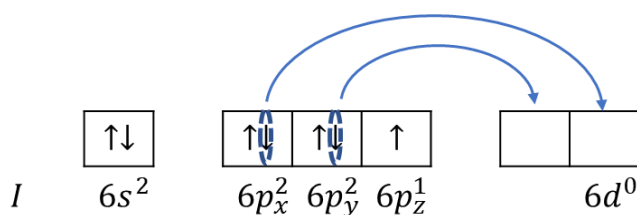


posicionando um par de elétrons não ligantes



geometria piramidal de base quadrada

Isso poderia ser feito também construindo o estado excitado do iodo.



Porém, não é necessário se dar ao trabalho de construir os estados excitados todas as vezes que você fizer questões de prova.



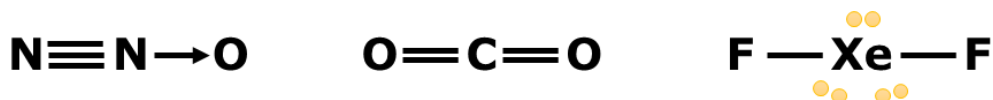
3.7.1. Geometria Linear x Angular

Um dos casos mais cobrados em prova é exigir que o aluno tem uma molécula triatômica e precisa determinar se ela é angular ou linear. O objetivo dessa seção não é desenvolver a teoria, mas apenas uma regra prática para diferenciar essas duas situações.

A geometria será:

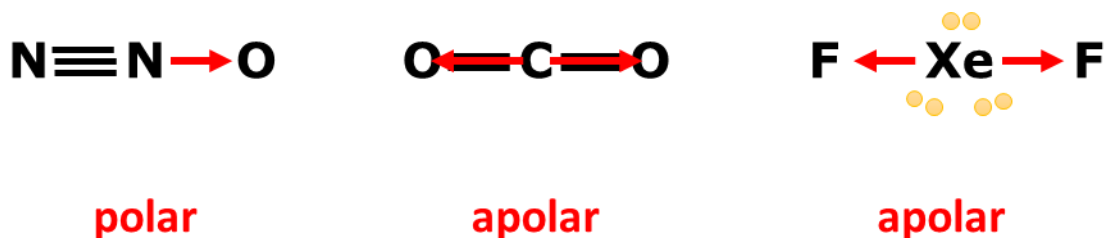
- **Linear** quando tiver **0 ou 3 pares de elétrons não ligantes** em torno do átomo central;
- **Angular** quando tiver **1 ou 2 pares de elétrons não ligantes** em torno do átomo central.

Vejam os exemplos de moléculas lineares.

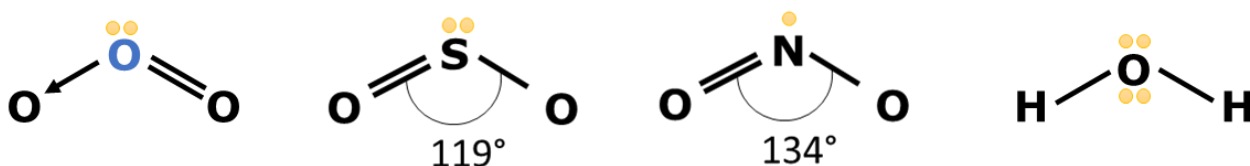


Essa distinção é importante, porque **a geometria angular sempre é polar**, enquanto **a geometria linear normalmente é apolar**.

A geometria linear somente é polar, quando o átomo central está ligado a átomos diferentes. É o caso da molécula N_2O . Nesse, existe um vetor de momento dipolar do nitrogênio para o oxigênio de intensidade diferente do vetor momento dipolo entre os dois átomos de nitrogênio. Portanto, os dois vetores não se equilibram.



Agora, vejamos exemplos de moléculas triatômicas angulares. Essas moléculas apresentam 1 ou 2 pares de elétrons não ligantes em torno do átomo central.



11. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta uma espécie química linear:

- a) I_3^-
- b) SO_2
- c) NO_2
- d) H_2S
- e) NH_2^-

Comentários

Uma espécie química triatômica apresentará geometria linear quando tiver 0 ou 3 pares de elétrons não ligantes em torno do átomo central.

a) Em I_3^- , o átomo central de iodo precisa ter uma expansão da camada de valência. Ele pode formar uma ligação comum com um dos átomos vizinhos e receber uma dativa do outro átomo de iodo. Dessa forma, ele atinge a estabilidade com 10 elétrons na camada de valência.



São 10 elétrons, porque ele já tinha 7, ganhou um da ligação comum e mais 2 da ligação dativa.

De qualquer forma, o átomo central terá 3 pares de elétrons não ligantes. Portanto, a molécula será linear.

b) Em SO_2 , o enxofre tem 6 elétrons na camada de valência. Ele utilizará 4 elétrons para fazer duas ligações duplas com os átomos de oxigênio. Ao final, sobrarão, portanto, 2 elétrons (ou seja, 1 par) de elétrons não ligantes. Portanto, a molécula é angular.

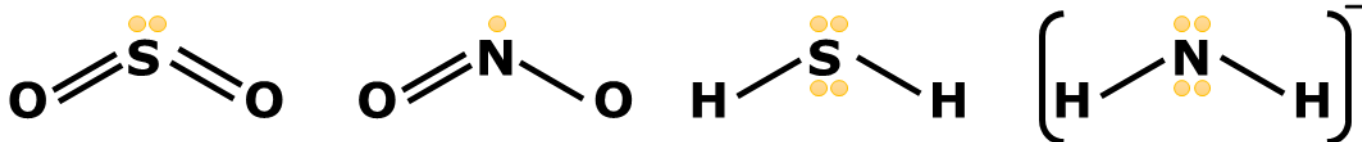
c) Em NO_2 , o nitrogênio tem 5 elétrons na camada de valência. Ele utilizará 2 elétrons para fazer uma ligação dupla com o oxigênio e mais 2 elétrons para doar para uma ligação dativa com o oxigênio. Sobrará, portanto, um único elétron isolado não ligante. Portanto, a molécula será angular.

d) Em H_2S , o enxofre tem 6 elétrons na camada de valência. Ele utilizará 2 elétrons para formar duas ligações com os hidrogênios, portanto, sobrarão 4 elétrons, ou seja, 2 pares não ligantes. Logo, a molécula é angular.

e) Em NH_2^- , o nitrogênio tem 5 elétrons na camada de valência. Podemos considerar que ele recebeu um elétron da carga negativa do composto, mas utilizou 2 para fazer ligações com o oxigênio. Portanto, ele terá 4 elétrons isolados, ou seja, 2 pares não ligantes à sua volta. Logo, o íon também será angular.

Vamos desenhar as estruturas das espécies químicas angulares tratadas na questão, destacando os pares de elétrons.





Gabarito: A

4. Forças Intermoleculares

Nos estados líquido e sólido, as moléculas interagem entre si. Essa interação é importante para definir algumas propriedades físicas dos compostos, entre elas:

- Temperaturas de fusão e ebulição;
- Pressão de vapor;
- Solubilidade em água (solvente polar) ou hexano (solvente apolar);
- Tensão Superficial.
- Densidade

As interações intermoleculares normalmente são de natureza elétrica, resultantes da atração entre carga positiva e carga negativa.

Os principais autores da Química, entre os quais, podemos citar Peter Atkins, John B. Russell e Catherine Housecroft, definem as Forças de van der Waals como uma homenagem ao trabalho do cientista holandês Johannes Diderik van der Waals sobre as forças intermoleculares, que abrange as interações entre:

- dois dipolos instantaneamente induzidos (forças de dispersão de London);
- um dipolo permanente e um instantaneamente induzido (forças de Debye);
- entre dois dipolos permanentes (forças de Keesom).

O termo Forças de van der Waals, portanto, não abrange nem as ligações de hidrogênio nem as interações íon-dipolo presentes na dissolução de compostos iônicos em solventes polares. Mas abrange as demais interações intermoleculares.

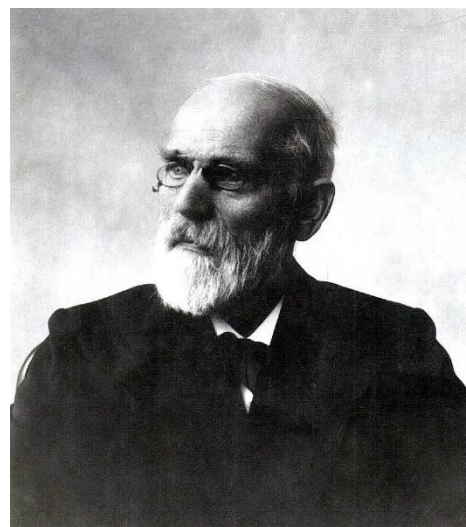


Figura 74: Johannes Diderik van der Waals
(fonte: [20])

4.1. Propriedades Físicas

As propriedades físicas de um composto são fortemente influenciadas pelas forças intermoleculares nele presentes. Por isso, vamos estudar algumas.



4.1.1. Pressão de Vapor e Temperatura de Ebulição

É importante distinguir os conceitos de **evaporação** e **ebulição**.

A Segunda Lei da Termodinâmica estabelece que o Universo tende sempre ao maior grau de **desordem**. Estudaremos mais detalhadamente esse princípio quando falarmos sobre os Gases.

O estado sólido é caracterizado pela máxima organização das partículas, enquanto que, no estado gasoso, as partículas estão liberadas, com maior liberdade de movimentação. Portanto, o estado sólido corresponde à máxima organização e o estado gasoso à organização mínima.

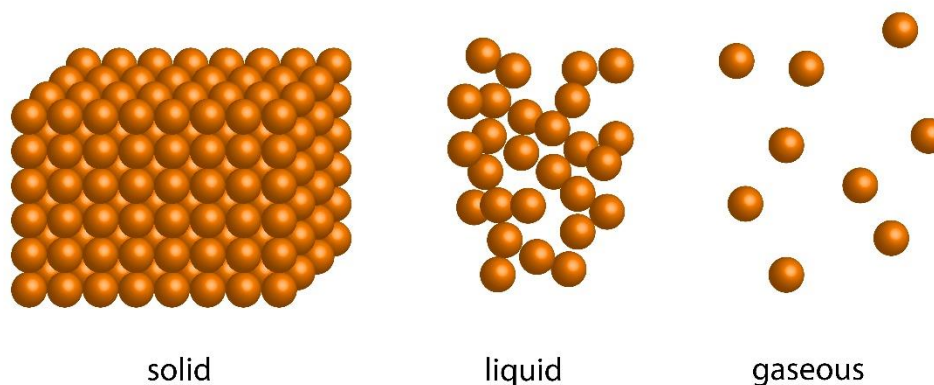


Figura 75: Estados Físicos da Matéria (fonte: [6])

Sendo assim, devido à Segunda Lei da Termodinâmica, o estado gasoso é o estado natural da matéria. Por conta disso, as substâncias tendem naturalmente a passar a esse estado, mesmo abaixo da temperatura de ebulição.

A evaporação é um fenômeno natural de passagem do estado líquido para o estado gasoso, na forma de vapor, que ocorre a qualquer temperatura. Um exemplo de evaporação é o que acontece quando se deixa roupas estendidas no varal.



Figura 76: Roupas secando num Varal (fonte: [6])

É importante ressaltar que a evaporação ocorre a qualquer temperatura, por isso não é necessário **ferver** a roupa para secá-la. Quando você vai ao varal, você não nota as roupas fervendo, nem mesmo quentes. A evaporação acontece à temperatura ambiente.

No entanto, a evaporação é mais rápida quando:

- A temperatura é mais alta;
- A umidade do ar é menor;
- A área de contato da roupa com o meio é maior;

O terceiro fator é muito simples de compreender, pois, quanto maior a área de contato da roupa com o meio, maior é a quantidade de moléculas de água na superfície, portanto mais facilmente se dá a evaporação. Os dois primeiros fatores serão estudados na sequência.

Consideremos um sistema aberto em que é deixado um líquido como álcool ou água. Nesse sistema, por força da Segunda Lei da Termodinâmica, todo o líquido evaporará, se deixado por tempo suficiente.

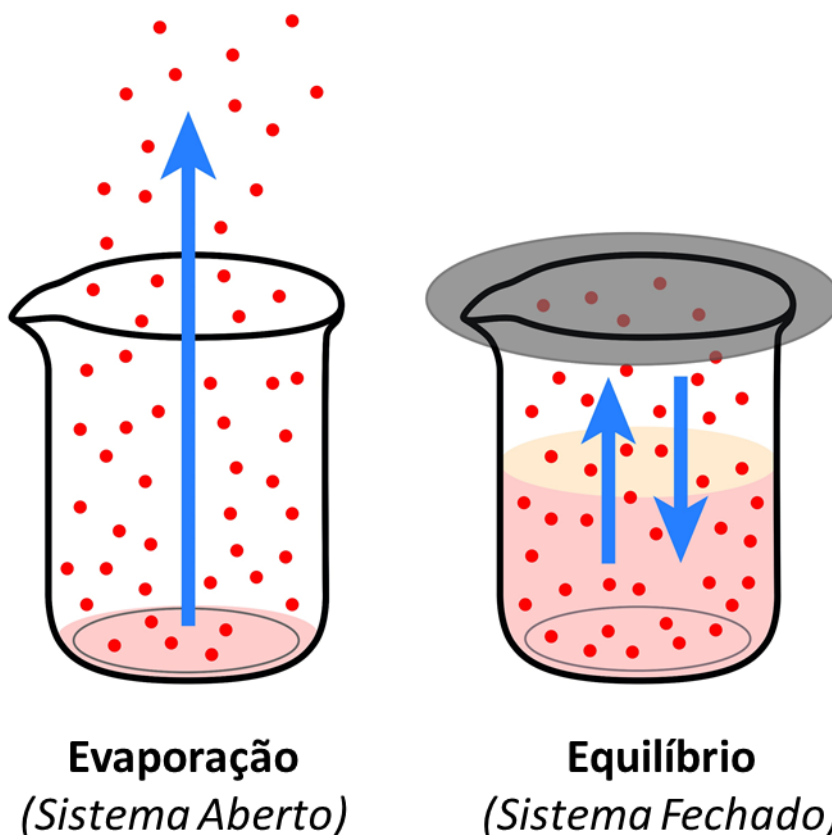


Figura 77: Evaporação em Sistema Aberto e em Sistema Fechado (fonte: [8])

Porém, quando o sistema é fechado, as moléculas de vapor formadas pressionam a superfície do líquido, impedindo que novas moléculas de líquido passem para o estado de vapor. Finalmente, o sistema atingirá um equilíbrio, que é caracterizado pela **pressão de vapor de equilíbrio da substância ou pressão de vapor saturante**.

A pressão de vapor de equilíbrio depende de três fatores:



- **Temperatura:** quanto maior a temperatura, maior é a pressão de vapor de equilíbrio. A razão para isso é que a temperatura mede o grau de agitação térmica das partículas. Portanto, quanto mais agitadas, mais facilmente o líquido passa para o vapor. Logo, uma quantidade maior de vapor será necessária para atingir o equilíbrio.
- **Massa Molar:** quanto mais pesadas forem as moléculas, mais dificilmente elas adquirirão velocidade e liberdade, portanto, mais dificilmente passam ao estado de vapor. Basta você imaginar que, se você tivesse 500 kg, seria bem mais difícil você se movimentar. Sendo assim, quanto maior a massa molar, menor é a pressão de vapor de equilíbrio;
- **Forças Intermoleculares:** quanto maiores as forças intermoleculares, mais dificilmente elas passarão ao estado de vapor, portanto menor é a pressão de vapor de equilíbrio.

A influência das forças intermoleculares pode ser entendida

Portanto, **quando um líquido está em equilíbrio com a fase vapor, a temperatura é o único fator a influenciar a pressão de vapor de equilíbrio.** Com base nessa observação, tem-se o importante conceito de Temperatura de Ebulição.

Temperatura de Ebulição: é a temperatura, na qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão ambiente.

Quando a temperatura do líquido supera a temperatura de ebulição, todo o líquido passa à fase gasosa. É importante destacar que **a temperatura de ebulição cresce com a pressão ambiente.**

Na superfície terrestre, a pressão ambiente diminui com a altitude. É por isso que, em Recife, cidade praticamente ao nível do mar, com pressão ambiente de 760 mmHg, a temperatura de ebulição da água é próxima de 100°C. No entanto, em Brasília, que está a 1171 metros de altitude, a temperatura de ebulição é um pouco menor (98,3°C). Já no Monte Evereste, que fica na Cordilheira do Himalaia, cuja altitude é 8848 metros e apresenta pressão atmosférica de 240 mmHg, a água entra em ebulição a aproximadamente 71°C. [9] [10]

Ponto de Ebulição: É muito comum confundir os conceitos de *ponto de ebulição* e *temperatura de ebulição*. O ponto de ebulição é caracterizado por uma *pressão ambiente e a correspondente temperatura de ebulição*.

Portanto, o correto é dizer “A temperatura de ebulição da água à pressão atmosférica é de 100°C”. Quando não se explicita a pressão citada, subentende-se que é a pressão atmosférica ao nível do mar 760 mmHg, 10 kPa ou 1 atm.

Podemos resumir os fatores que afetam a temperatura de ebulição de uma substância como sendo os mesmos que aumentam a pressão de vapor de equilíbrio.



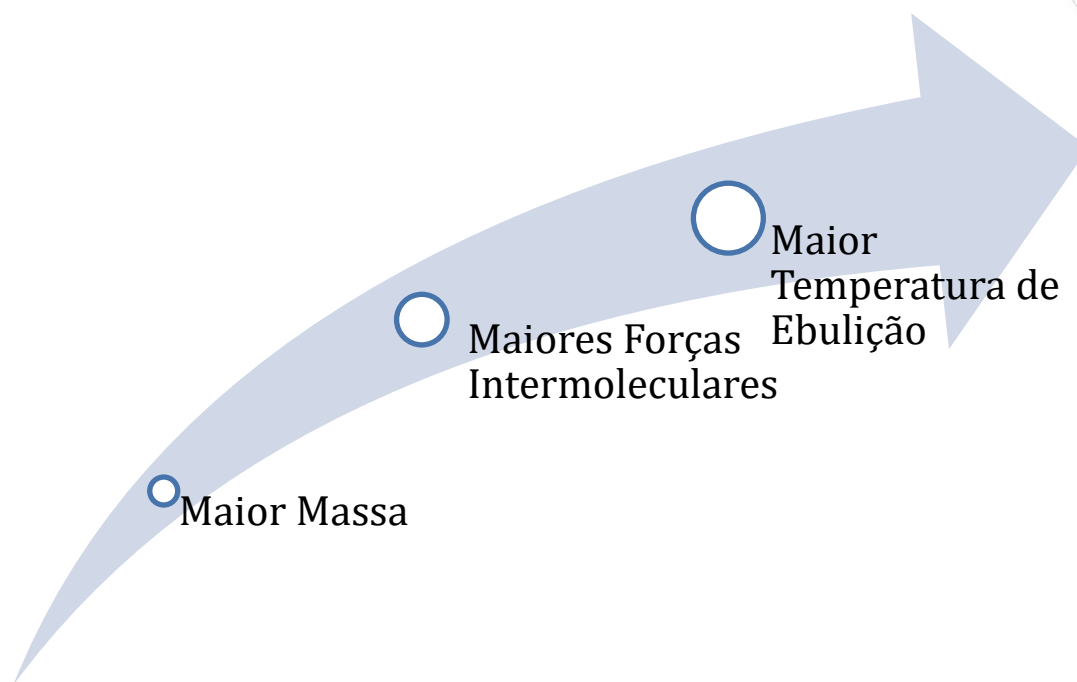


Figura 78: Fatores que influenciam a Temperatura de Ebulição

4.1.2. Outras Propriedades Físicas

É importante compreender o efeito das Forças Intermoleculares sobre outras propriedades físicas. Começaremos pela densidade.

A densidade de um material é calculada pela razão entre a sua massa e o seu volume.

$$d = \frac{m}{V}$$

Quanto maiores forem as forças intermoleculares em uma substância, de maneira geral, mais próximas tendem a ficar suas moléculas. A explicação para isso é que maiores forças intermoleculares significam maior atração entre as moléculas, ou seja, elas se puxam mais. Portanto, elas tendem a ocupar menor volume. Se ocupam menor volume, a sua densidade aumenta.

Para fins de comparação, vejamos a densidade e a temperatura de ebulição da água (H₂O) e do etanol (C₂H₆O). Ambos os compostos formam pontes de hidrogênio, que serão interações fortes, que veremos mais adiante. Porém, a água tem dois hidrogênios que formam pontes, porém, o etanol só possui um. Por conta disso, a água é mais polar e possui interações mais fortes que o etanol.

Tabela 10: Propriedades Físicas da Água e do Etanol

Composto	Temperatura de Ebulição (°C)	Densidade (g/mL)
Água (H ₂ O)	100	1,00
Etanol (C ₂ H ₆ O)	78	0,79



A Tabela 10 evidencia que tanto a temperatura de ebulição como a densidade crescem com o aumento das forças intermoleculares.

Outra propriedade física interessante é a **tensão superficial**, que é uma propriedade típica de líquidos.

Uma das maiores lutas do dia-a-dia é evitar formigas de comerem uma amostra de bolo de chocolate. Certa vez, eu tive a ousada ideia de usar água para preservar os bolos lá de casa do ataque de formigas.

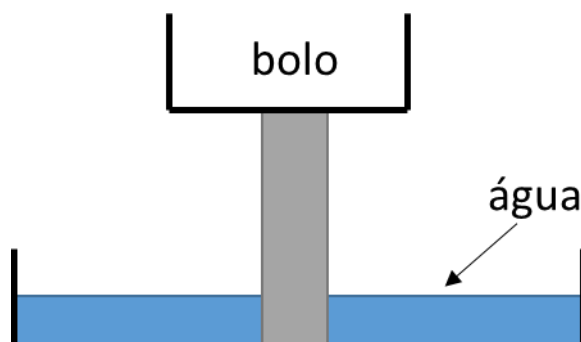


Figura 79: Esquema de Proteção de Bolos do Ataque de Formigas

A ideia é que, se as formigas fossem tentar chegar ao bolo, elas passariam pela água e morreriam afogadas. Porém, tal esquema não funcionou adequadamente.

O que acontecia era que, com o tempo, as formigas aprendiam que eram capazes de andar sobre a superfície da água.

O interessante é que elas não são capazes de boiar. Se você largar uma formiga no meio da água, ela afunda. Mesmo assim, ela consegue caminhar sobre a lâmina da água. Como isso é possível?

A explicação é que as moléculas que estão na superfície da água formam uma rede de interações intermoleculares. Para um objeto qualquer penetrar na água, ele precisa ser capaz de romper essas interações e afastar as moléculas da superfície do líquido.

A pressão mínima necessária para furar a lâmina de um líquido é denominada **tensão superficial**. Quanto maiores forem as forças intermoleculares, maior também será a tensão superficial.

Uma consequência interessante da tensão superficial é a queda de uma gota de água e de mercúrio. Pense que você está soltando uma gota de água. O que acontece quando ela chega no chão?

Ela se esparrama, deixando o chão molhado, certo? O que aconteceu é que o próprio peso da gota é capaz de romper a sua tensão superficial, fazendo que a gota se rompa e o líquido se espalhe.

Porém, no caso do mercúrio, é diferente. Se você já tiver observado um termômetro de mercúrio se quebrar, o metal, quando cai no chão, se apresenta na forma de esferas brilhantes.

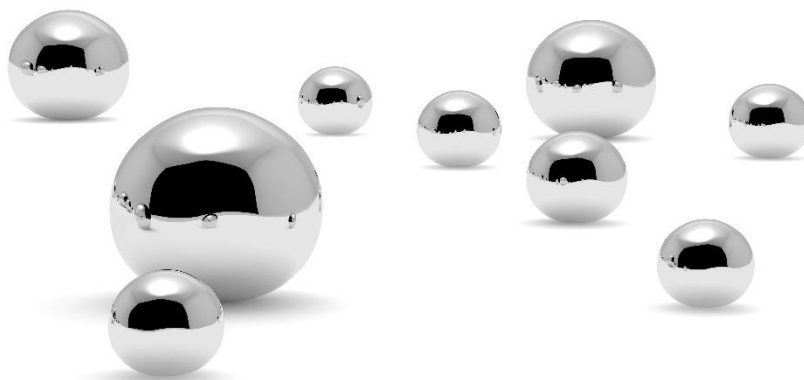


Figura 80: Bolhas de Mercúrio Líquido (fonte: [11])

O mercúrio não esparrama, porque a sua tensão superficial é tão grande que o próprio peso da gota não é capaz de rompê-la.

4.2. Forças de Dispersão de London ou Dipolo Instantâneo-Dipolo Instantâneo

São interações fracas, que ocorrem em substâncias apolares, o que inclui os gases nobres. Foram nomeadas devido ao trabalho do químico Fritz London.

A aproximação de duas moléculas vizinhas, causa uma leve repulsão entre as eletrosferas, provocando deslocamento da nuvem eletrônica e o aparecimento instantâneo de pequenas frações de carga de cada um dos lados da molécula.

Os dipolos instantâneos, então, podem induzir a polarização de moléculas vizinhas, resultando em forças atrativas.

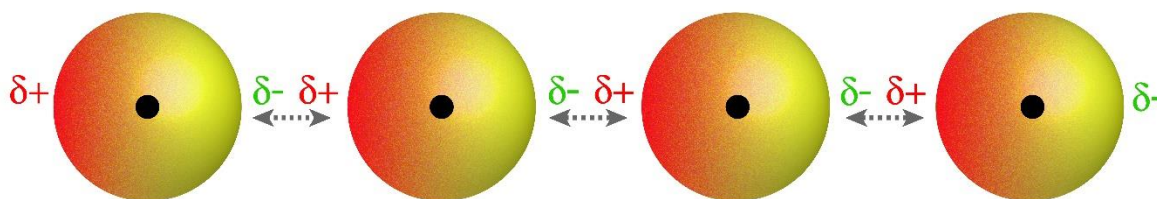


Figura 81: Forças de Van der Waals em gases nobres (fonte: [6])

Essas forças são bem mais fracas que as forças dipolo permanente-dipolo permanente. Por isso, os compostos apolares tendem a ter baixos pontos de fusão e ebulição.

A Tabela 11 mostra os pontos de fusão e ebulição de alguns compostos moleculares apolares com suas respectivas massas moleculares. Para melhor entendê-la, recorde-se que as temperaturas normais de fusão e ebulição também crescem com a massa molar da substância.

Tabela 11: Pontos de Fusão e Ebulição de Substâncias Apolares à pressão 1 atm

Composto	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Ebulição	Ponto de Fusão
H_2	2	-259,1°C	-252,8°C
N_2	14	-210°C	-196°C
C_6H_{12} (cicloexano)	86,18	-95°C	69°C

O iodo (I_2), devido à sua elevada massa molar (254 g/mol) é um dos poucos exemplos de sólidos apolares à temperatura ambiente. Como as forças de London nessa substância são fracas, ela sublima nas condições normais.

As substâncias apolares líquidas à temperatura ambiente tendem a ser de elevada massa molar, como é o caso do cicloexano (C_6H_{12}) e do tetracloreto de carbono (CCl_4 , 153,8 g/mol). Como são moléculas grandes, é possível dissolver nelas solutos apolares devido a uma grande quantidade de forças de London que aparecerão.

4.3. Forças Dipolo Permanente-Dipolo Permanente

As forças dipolo permanente-dipolo permanente acontecem entre substâncias polares, como o cloreto de hidrogênio (HCl).

Consistem na atração da porção negativa da molécula pela porção positiva de uma molécula vizinha.

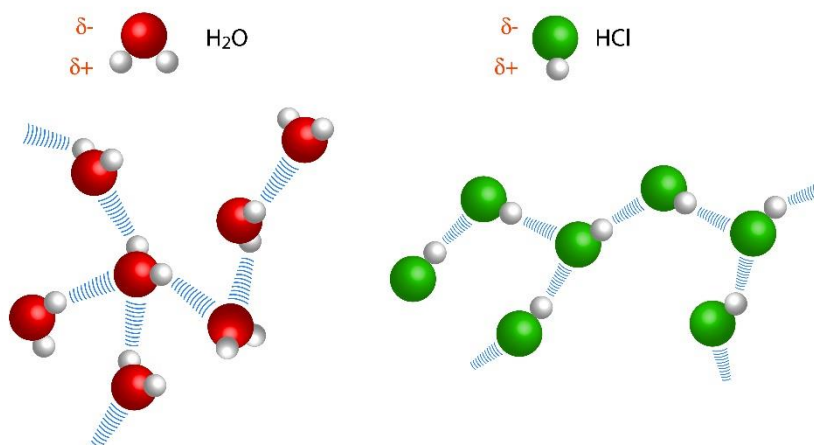


Figura 82: Forças Dipolo Permanente-Dipolo Permanente (fonte: [7])

As forças dipolo permanente-dipolo permanente são bem mais fortes que as forças dipolo induzido-dipolo induzido. Por isso, as substâncias polares tendem a apresentar pontos de fusão e ebulição muito superiores às substâncias apolares de massa molar semelhante.

Um ponto interessante que podemos comentar agora diz respeito à solubilidade de compostos polares e apolares.



A regra geral é que **semelhante dissolve semelhante**, o que significa que substâncias apolares tendem a se dissolver bem em solventes apolares e que substâncias polares tendem a se dissolver bem em solventes também polares.

Essa regra se fundamenta no princípio geral de dissolução, que já havíamos comentado no caso de compostos iônicos.

Dissolver um composto em outro significa quebrar as interações intermoleculares previamente existentes no soluto e no solvente, substituindo-as por novas interações soluto-solvente.

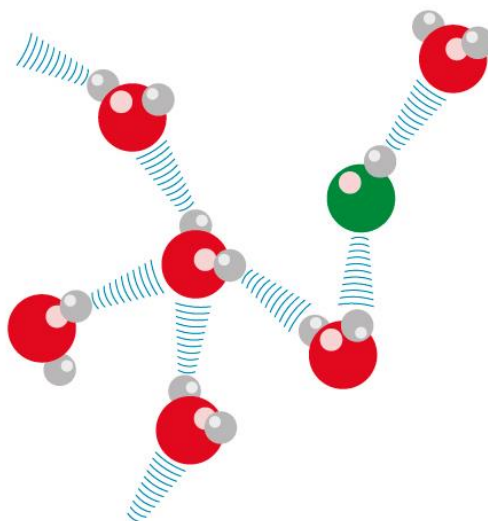


Figura 83: Forças Dipolo Permanente-Dipolo Permanente (fonte: [7])

É por isso que um composto apolar dificilmente se dissolve em um composto polar. Para dissolver, por exemplo, gasolina (apolar) em água (polar), seria necessário quebrar as interações fortes da água e substituir por interações mais fracas da água com a gasolina. Essa substituição de uma interação mais forte por outra mais fraca não é viável quimicamente.

Por isso, a gasolina e a água são imiscíveis.

4.4. Forças Dipolo Permanente-Dipolo Induzido

Acontecem entre uma substância polar e uma substância apolar. São interações fracas, porém essenciais à vida na Terra.

O oxigênio molecular (O_2) é apolar, porém pode ter polaridade induzida ao se aproximar de uma molécula de água como mostrado na Figura 84.

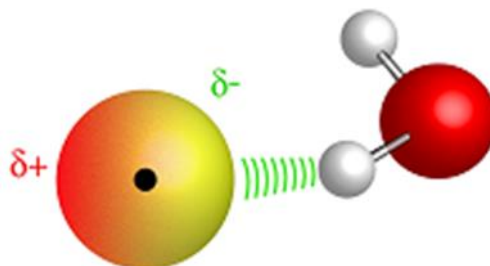


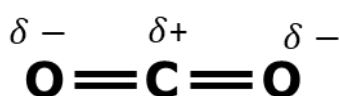
Figura 84: Indução de Dipolo numa Molécula de Oxigênio (adaptada de [6])

Dessa forma, o dipolo induzido no oxigênio pode interagir com o dipolo permanente da molécula de água, o que possibilita uma pequena solubilização desse gás. A solubilidade do oxigênio na água ao nível do mar é de 8,11 mg/L. Apesar de pequena, essa solubilidade é essencial para a manutenção da vida aquática. [8].

O principal fator que influencia a solubilidade de um composto apolar em água é a sua **polarizabilidade**.

A polarizabilidade diz respeito à facilidade que a molécula de água terá para extrair dipolos instantaneamente induzidos de uma molécula apolar.

É o caso das moléculas apolares que são formadas por ligações polares, como é o caso do dióxido de carbono (CO₂).



O dióxido de carbono já possui uma distribuição de cargas, por isso, ele terá muito mais facilidade de interagir com a molécula de água (H₂O) do que o oxigênio (O₂).

A pequena polarizabilidade do oxigênio molecular (O₂) se deve ao fato de que ele possui pares de elétrons não-ligantes.

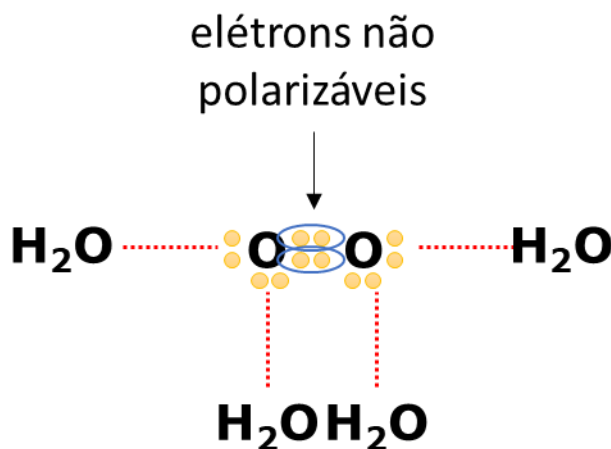


Figura 85: Polarizabilidade do Oxigênio Molecular (O₂)

Uma molécula que possui menos elétrons não-ligantes disponíveis será ainda menos solúvel em água. É o caso do gás hélio (He), que é um dos gases mais insolúveis em água.

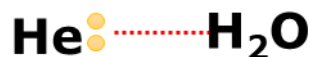


Figura 86: Polarizabilidade do Hélio (He)

Compare a Figura 86 e a Figura 85 e você entenderá facilmente por que o oxigênio é bem mais solúvel em água do que o hélio.

Como é sempre interessante ver dados experimentais, traremos a constante de solubilidade dos gases citados.

Tabela 12: Constante de Solubilidade em Água de Diversos Gases Apolares

Gás	Constante de Solubilidade
He	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Ne	$5,0 \cdot 10^{-4}$
N ₂	$7,0 \cdot 10^{-4}$
O ₂	$1,3 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	$2,3 \cdot 10^{-2}$

4.5. Ligações de Hidrogênio

As ligações de hidrogênio, historicamente chamadas de **pontes de hidrogênio**. Embora esse termo seja considerado ultrapassado, ainda é bastante utilizado, portanto, é interessante que você saiba ambos os nomes.

São o caso extremo das forças dipolo permanente-dipolo permanente. Quando o hidrogênio está ligado a F, O ou N, elementos altamente eletronegativos, ele se torna tão deficiente de elétrons que busca elétrons no polo negativo de uma molécula vizinha.

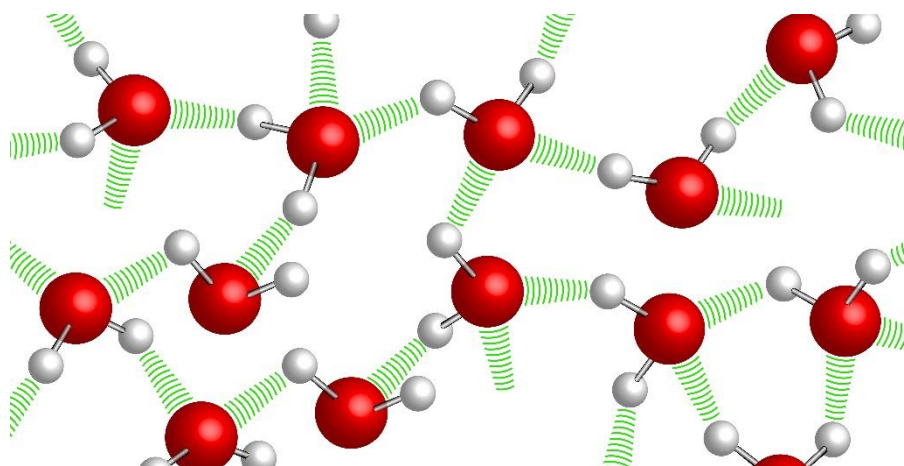


Figura 87: Pontes de Hidrogênio na Água

As ligações de hidrogênio têm a mesma natureza das forças dipolo permanente-dipolo permanente. O que difere uma da outra é somente a magnitude dessas interações, que é mostrada na Tabela 13.



Tabela 13: Magnitude dos Diferentes Tipos de Interação Intermolecular

Interação Intermolecular	Magnitude (kJ/mol)
Dipolo induzido-dipolo induzido	0,1 a 2
Dipolo permanente – dipolo permanente	2 a 10
Ligações de Hidrogênio	10 a 40
Íon-Dipolo	1 a 70
Ligação Covalente	100 a 1000

Fontes: [9] [10]

As pontes de hidrogênio intermoleculares são interações bem mais fortes do que as demais. Por consequência, os compostos que as formam apresentam elevados pontos de fusão e ebulição.

A Tabela 14 mostra que o HF, H₂O e NH₃, que formam ligações de hidrogênio, possuem temperaturas de ebulição muito superiores aos compostos HCl, H₂S e PH₃, que são mais pesados, já que são formados com elementos do terceiro período.

Tabela 14: Comparação de Pontos de Ebulição entre Substâncias que formam Ligações de Hidrogênio e Substâncias que não formam

Composto	Interação Intermolecular	Ponto de Ebulição
HF	Ligações de Hidrogênio	127 °C
HCl	Dipolo Permanente	-85 °C
H ₂ O	Ligações de Hidrogênio	100 °C
H ₂ S	Dipolo Permanente	-60 °C
NH ₃	Ligações de Hidrogênio	-33 °C
H	Dipolo Permanente	-88 °C

No entanto, é importante deixar claro que a ponte de hidrogênio não é comparável a uma ligação covalente. Na molécula de água, por exemplo, o comprimento da ligação interatômica H–O é de cerca de 96,5 pm, enquanto que o comprimento da ligação de hidrogênio é de cerca de 177 pm. Como consequência, a ligação de hidrogênio é mais fraca que a ligação covalente.



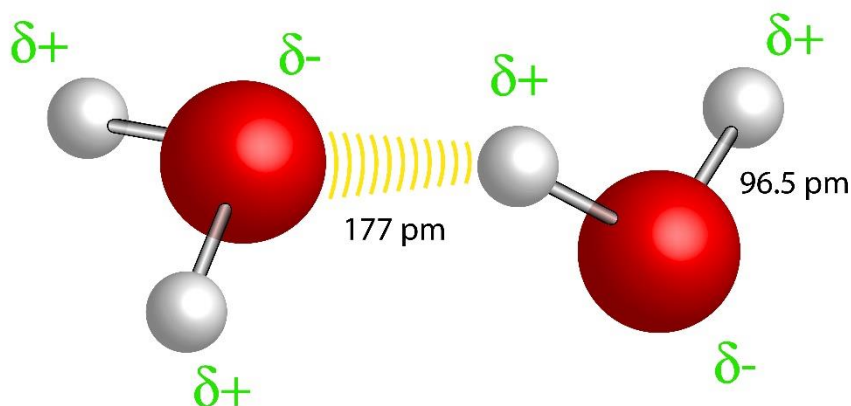


Figura 88: Comprimento de Ligação Interatômica e da Ligação de Hidrogênio da Água (fonte: [9])

A formação de pontes de hidrogênio também contribui para a solubilidade de compostos. Como as pontes de hidrogênio são interações fortes, quanto mais pontes de hidrogênio o composto puder formar com a água maior é sua solubilidade.

Como exemplo, considere três compostos de aproximadamente mesma massa molar, sendo eles: etano ($CH_3 - CH_3$), formaldeído (H_2CO) e metanol (CH_3OH).

O etano é praticamente insolúvel em água, porque é apolar, e as interações entre os dois são muito fracas, do tipo dipolo induzido-dipolo permanente. Por isso, é de se esperar que o etano seja pouco solúvel em água.

Por sua vez, o metanal é polar devido à ligação $C = O$. É importante observar que esse composto não é capaz de formar ligações de hidrogênio entre suas próprias moléculas. Porém, é capaz de formar pontes de hidrogênio com a água.

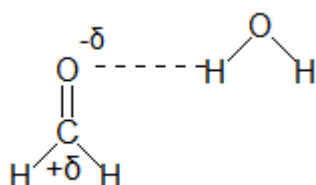


Figura 89: Ligações de Hidrogênio entre o Metanal e a Água

As ligações de hidrogênio mostradas na Figura 89 justificam a interação entre os dois compostos. Porém, elas não acontecem em grande escala,

Enquanto isso, o metanol forma pontes de hidrogênio com a água, de modo que suas interações com a água são bem mais fortes que nos demais compostos. Por conta disso, o metanol é infinitamente solúvel em água. Isto é, água e metanol se misturam e formam soluções homogêneas em qualquer proporção.



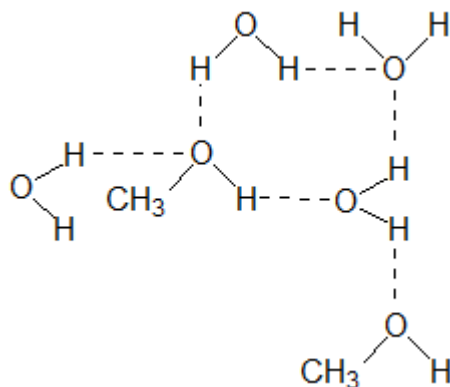


Figura 90: Ligações de Hidrogênio entre o Metanol e a Água

No entanto, é importante deixar claro que as pontes de hidrogênio só contribuem para a solubilidade em água e para a temperatura de ebulição dos compostos se realmente forem intermoleculares. No caso de a molécula formar pontes de hidrogênio intramoleculares, isto é, no interior da própria molécula, essas pontes em nada contribuem para o aumento do ponto de ebulição do composto.

Esse é o caso do ortoclorofenol e do paraclorofenol, cujas estruturas são representadas a seguir.

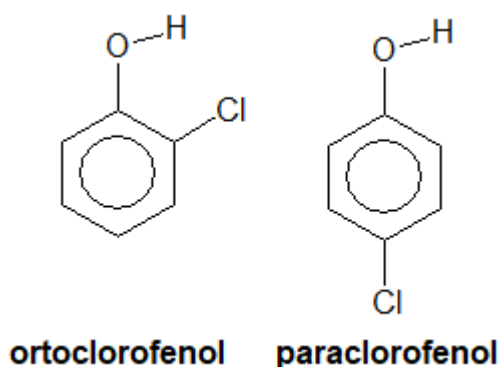


Figura 91: Ortoclorofenol e Paraclorofenol

O ortoclorofenol é certamente mais polar que o paraclorofenol, porque, no segundo caso, os vetores de momento produzidos pelo grupo -OH e pelo grupo -Cl estão em sentidos opostos, portanto, se subtraem.

Porém, o que acontece é que, como o grupo -Cl está muito próximo do grupo -OH, no ortoclorofenol, existe a possibilidade de formação de **ligações de hidrogênio intramoleculares**, ou seja, no interior da própria molécula. Essas ligações não contribuem para o aumento da temperatura de ebulição.

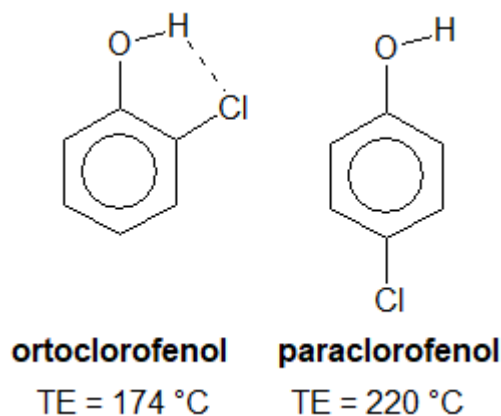


Figura 92: Formação de Ligações de Hidrogênio Intramoleculares no Ortoclorofenol

As ligações de hidrogênio ilustradas na Figura 92 não contribuem para o aumento da temperatura de ebulição. Portanto, no ortoclorofenol, parte das possíveis interações é desperdiçada no interior da própria molécula.

No caso do paraclorofenol, todos os hidrogênios formam ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. Devido à maior formação de interações intermoleculares, o para apresenta maior temperatura de ebulição que o orto.

É importante observar que o que define se uma interação intermolecular é uma ligação de hidrogênio ou dipolo permanente-dipolo permanente é o átomo, ao qual o hidrogênio está ligado **covalentemente**.

Se o hidrogênio estiver ligado covalentemente a FON, ele terá uma considerável carga positiva e, por isso, buscará elétrons em outra espécie química. Qual espécie? A que tiver elétrons disponíveis. Sendo assim, a interação H --- Cl mostrada na Figura 92 é uma ligação de hidrogênio, não um dipolo permanente-dipolo permanente.

4.6. Forças Íon-Dipolo Permanente

Ocorrem entre compostos iônicos e solventes polares. Como os íons possuem carga unitária, não somente uma fração de carga, essas forças são bem mais intensas do que as forças dipolo permanente-dipolo permanente.

Na dissolução do cloreto de sódio, os cátions sódio são atraídos pela parte negativa da molécula de água – o átomo de oxigênio. Por outro lado, os ânions cloreto são atraídos pela parte positiva da molécula – os átomos de hidrogênio.



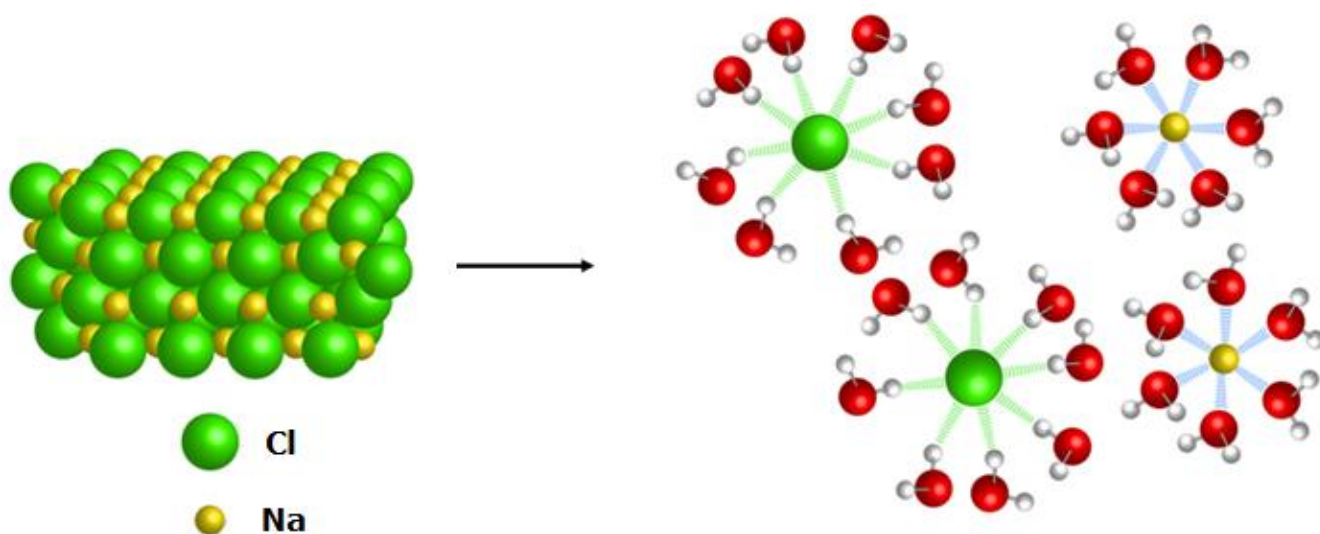


Figura 93: Interações íon-dipolo do cloreto de sódio em água (adaptada de [9])

Essa interação é o principal fator responsável pela solubilidade de compostos iônicos em solventes polares, como a água. A solvatação é mais intensa e, por consequência, a solubilidade quanto:

- Menores forem os cátions e ânions a serem solvatados;
- Mais polar for o solvente.

Como exemplo da primeira regra, a Tabela 15 compara as solubilidades em água do iodeto e do cloreto de cálcio. O cloreto de cálcio é mais solúvel em água, porque o íon cloreto tem raio menor que o íon iodeto.

Tabela 15: Solubilidade em água de compostos de cálcio a 25°C

Composto	Solubilidade em água
$CaCl_2$	74,5 g/100 mL
CaI_2	66 g/100 mL

Como exemplo da segunda regra, a Tabela 16 compara a solubilidade em água e em metanol do cloreto de sódio. O cloreto de sódio é mais solúvel em água do que em metanol, porque a água é mais polar que o metanol.

Tabela 16: Solubilidade do cloreto de sódio em água e metanol à temperatura ambiente

Solvente	Solubilidade
H_2O	35,9 g/100 mL



Solvente	Solubilidade
CH_3OH	1,49 g/100 mL

4.7. Interação de Substâncias Orgânicas em Solventes Polares e Apolares

Uma substância orgânica é formada basicamente por:

- **Cadeia Carbônica Apolar:** formada apenas por átomos de carbono e hidrogênio;
- **Grupos Funcionais Polares:** normalmente acontecem em torno de átomos de nitrogênio ou oxigênio. Os principais são: – OH, – NH₂ e C = O. Quando a polaridade é produzida por halogênios, ela tende a ser mais fraca.

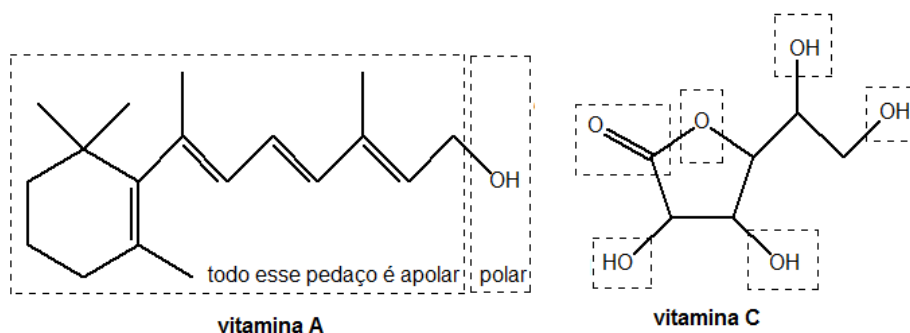


Figura 94: Fórmulas Estruturais das Vitaminas A e C

De maneira geral, classificamos as substâncias orgânicas em duas categorias:

- **Hidrossolúveis ou Hidrofílicas:** são substâncias polares, que se dissolvem na água e outros solventes polares;
- **Lipossolúveis ou Lipofílicas:** são substâncias apolares, que são capazes de se dissolver em óleos e gorduras e outros solventes apolares;

Em oposição, definem-se os conceitos:

- **Hidrofóbicas:** são substâncias que não interagem com a água e outros solventes polares, possuindo baixíssima solubilidade. É o caso da gasolina.
- **Lipossolúveis ou Lipofílicas:** são substâncias apolares, que são capazes de se dissolver em óleos e gorduras e outros solventes apolares;

De maneira geral, se a molécula tiver uma cadeia apolar muito grande, ela será insolúvel em água (hibrofóbica). Comparemos as vitaminas A e C na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

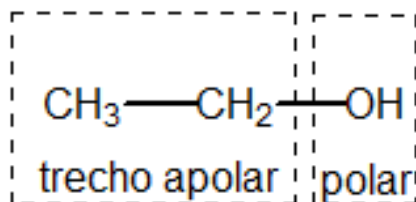
A vitamina A é formada por uma longa cadeia apolar que toma a maior parte da sua estrutura. Por isso, ela não é hidrossolúvel, mas sim lipossolúvel.

Já a vitamina C é hidrossolúvel, porque tem vários conjuntos de grupos polares que cobrem a maior parte da molécula. Todos esses grupos destacados na Figura 94 interagem com a água, permitindo que ela se dissolva.



É interessante saber que esses os conceitos de hidrossolúvel e lipossolúvel **não se excluem mutuamente**. Por exemplo, o álcool etílico (ou etanol) é infinitamente solúvel tanto em água (solvente polar) como em gasolina (solvente apolar).

Essa habilidade do etanol se deve ao fato de que as suas moléculas contêm tanto trechos polares como trechos apolares, como ilustrado na Figura 95.



etanol (álcool etílico)

Figura 95: Trechos Polar e Apolar na Molécula de Etanol

Na sua visão, o que são mais fortes? As interações do etanol com a água ou as interações do etanol com a gasolina?

Pense a respeito.

No caso do etanol, que é um álcool de cadeia carbônica muito curta, suas interações com a água são bem mais fortes, devido às chamadas **ligações de hidrogênio**.

Uma das evidências desse fato é que, quando se adiciona água destilada a uma mistura de gasolina e álcool, o álcool se desprende da gasolina. Como resultado, produz uma mistura de água e álcool, deixando uma fase de gasolina pura.

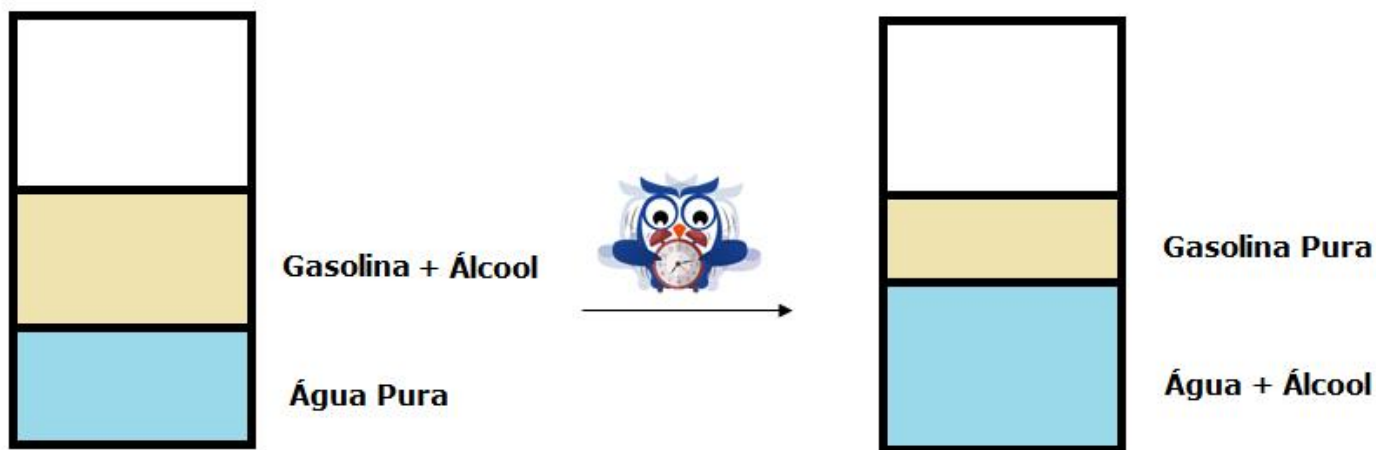


Figura 96: Extração do Álcool da Gasolina

Porém, no caso de álcoois de cadeia mais longa, as interações com solventes apolares passam a prevalecer. Álcoois acima de 10 carbonos, por exemplo, passam a ser pouco solúveis em água.

4.7.1. Efeito Sabão e Detergente

Os sabões são capazes de interagir tanto com água como com gorduras.

Em geral, os sabões são sais de sódio e ácido carboxílico de cadeia apolar muito longa, como a ilustrada na Figura 97.

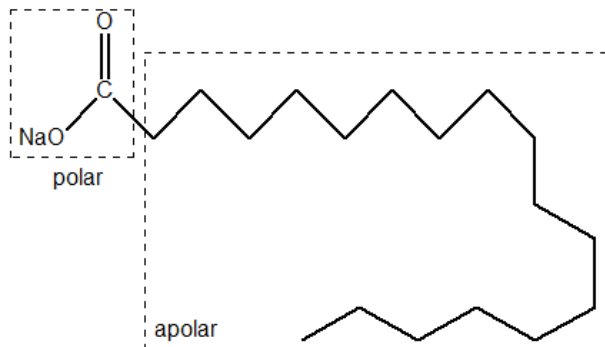


Figura 97: Estrutura do Sabão

A imensa cadeia apolar do sabão é capaz de interagir e, até mesmo, dissolver gorduras. Já a parte polar é capaz de interagir com a água.

Esse fenômeno é conhecido como **formação de micelas** e está ilustrado na Figura 98.

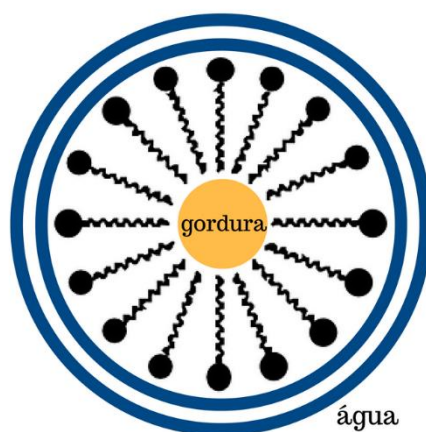


Figura 98: Formação de Micelas: a parte apolar do sabão interage com a gordura, enquanto que a parte polar interage com a água

Nas micelas, a parte apolar do sabão interage somente com a gordura, mas não com a água.

Devido à interação mista com a água e com gorduras, o sabão é capaz de permitir que a água da torneira seja capaz de arrastar gotas de gordura que deixam a louça suja.

Os detergentes têm o princípio ativo semelhante ao sabão, porém, são formados por molécula de ácidos sulfônicos.

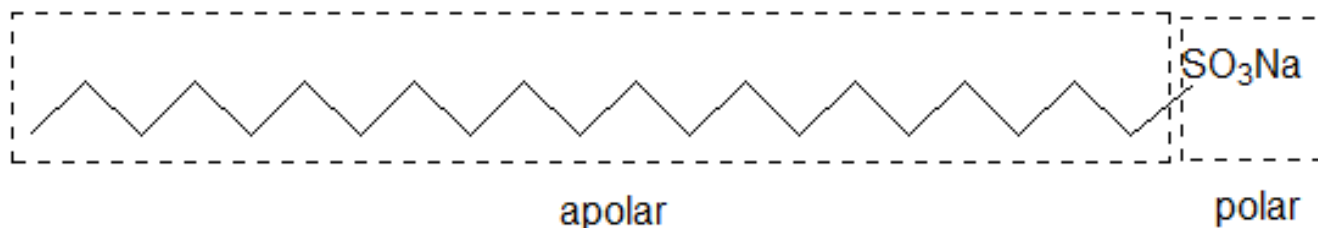
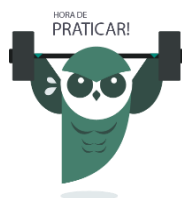


Figura 99: Estrutura do Detergente

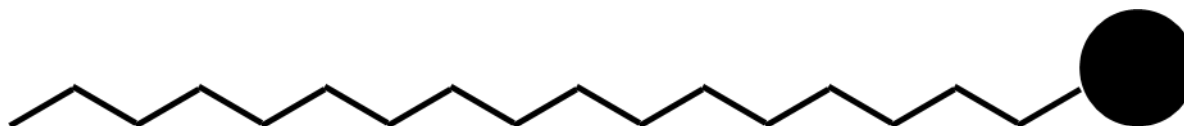
A diferença entre os ácidos carboxílicos, que formam os sabões, e os ácidos sulfônicos, que formam os detergentes, é somente na parte polar.

A vantagem dos detergentes em relação aos sabões é que eles possuem um efeito **tensoativo ou surfactante maior**, ou seja, eles são capazes de reduzir a tensão superficial da água. Com isso, eles influenciam na interação da água com a gordura, facilitando a emulsão e, conseqüentemente, a retirada de gorduras.

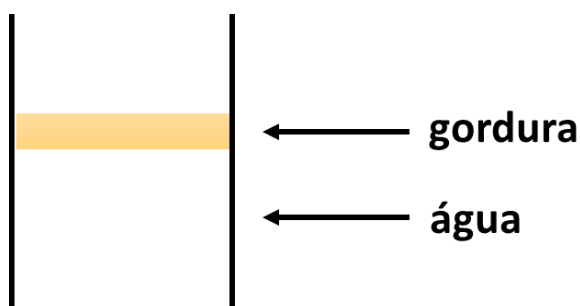


12. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sabão consiste em um sal de ácido graxo de cadeia carbônica longa. Na forma esquemática, a cadeia carbônica é representada por uma linha poligonal e a carboxila (grupo $\text{-COO}^-\text{Na}^+$) é representada por um círculo negro.

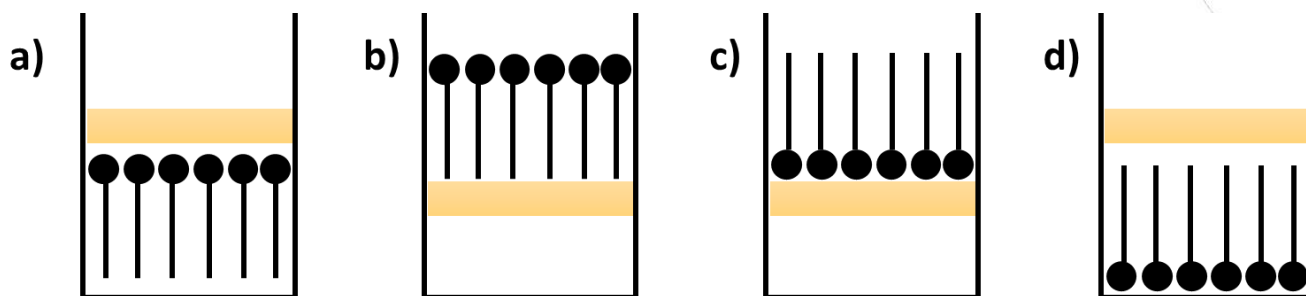


De forma esquemática, uma mistura de água e gordura é representada assim.



Assinale a alternativa que indica a forma correta como o sabão se associa à mistura de água e óleo.





Comentários

A bola preta é a parte polar do sabão que interage com a água. Já a parte apolar corresponde à longa cadeia que não interage com a água.

Essa situação é mostrada na figura A.

Na letra B, a parte polar não interage com a água. Portanto, está errada.

Na letra C, a parte polar interage com gordura. Portanto, está errada.

Na letra D, todo o sabão interage somente com a água. A parte apolar não interage com a gordura. Portanto, está errada.

Gabarito: A

13. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta uma substância que deve ser solúvel em água.

- a) CH_3CH_3
- b) CS_2
- c) CF_4
- d) XeF_4
- e) NF_3

Comentários

Vamos analisar as moléculas do enunciado.

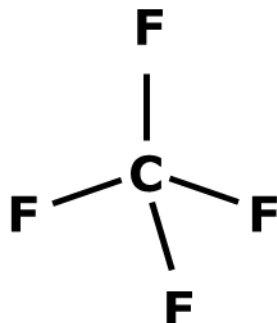
a) Por ser formada somente por carbono e hidrogênio, ela é apolar. Portanto, não interage com a água. Afirmação incorreta.

b) O CS_2 é linear, bastante semelhante ao CO_2 . Por ser linear, os vetores momento dipolar se equilibram, tornando a molécula apolar. Afirmação incorreta.



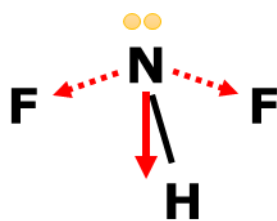


c) O CF_4 é tetraédrico e totalmente simétrico. Portanto, a molécula será apolar.



d) XeF_2 é linear, portanto, os vetores se cancelam. Afirmação incorreta.

e) Em NF_3 , há um par de elétrons, portanto, a estrutura é piramidal. As ligações N – F são polares e os vetores não se equilibram.



Essa molécula é bastante semelhante à amônia (NH_3). Ambas são polares. Portanto, ambas são solúveis em água. Afirmação correta.

Gabarito: E

14. (ITA – 2013)

Assinale a opção CORRETA para a propriedade físico-química cujo valor diminui com o aumento das forças intermoleculares.

- a) Tensão superficial.
- b) Viscosidade.
- c) Temperatura de ebulição.
- d) Temperatura de solidificação.
- e) Pressão de vapor.

Comentários



Quanto maiores forem as forças intermoleculares, mais presas as moléculas estarão à estrutura do sólido ou do líquido.

Portanto, as temperaturas de ebulição e solidificação aumentam, já que é preciso ceder mais energia às moléculas para que elas se desprendam das estruturas de sólido e líquido. Já a pressão de vapor diminui, pois menos moléculas passam ao estado de vapor.

Em relação à tensão superficial, de fato, quanto maiores forem as forças intermoleculares envolvidas, mais difícil é afastar as moléculas da superfície do líquido. Portanto, maior será a tensão superficial.

A viscosidade diz respeito à aderência dos líquidos. Por exemplo, é diferente derramar água e óleo de cozinha. A água é bem mais fluida, não é? Ela cai com mais facilidade. Já o óleo é mais viscoso. Isso significa que as suas moléculas se prendem mais umas às outras, dificultando o derramamento. Portanto, o aumento das forças intermoleculares provoca, em geral, o aumento da viscosidade.

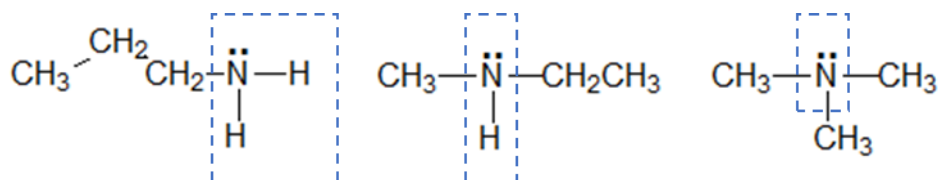
Gabarito: E

15. (ITA – 2013)

Ordene as substâncias $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ e $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ por ordem de solubilidade em água.

Comentários

Desenharemos a estrutura das moléculas.



Podemos observar que a estrutura da esquerda possui mais pontos de interação com a molécula de água – além do átomo de nitrogênio, os dois átomos de hidrogênio que podem formar ligações de hidrogênio.

Essa possibilidade diminui na estrutura do meio, que já apresenta uma possibilidade a menos de interação com as moléculas de água.

Por fim, a terceira molécula só pode formar interações com a água pelo átomo de nitrogênio. Todo o restante é cadeia carbônica apolar.

Sendo assim, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ é a mais polar e mais solúvel, já $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ é a menos solúvel em água.

Gabarito: discursiva

Para você não se esquecer, vamos fazer um resumo sobre os principais tipos de forças intermoleculares.



Tabela 17: Resumo das Principais Interações Intermoleculares

Tipo de Força	Nome	Espécies Químicas Envolvidas	Força
Dipolo Induzido-Dipolo Induzido	Forças de dispersão de London	Entre substâncias apolares	São as mais fracas
Dipolo Induzido-Dipolo Permanente	Forças de Debye	Entre uma substância apolar e uma polar	São fracas
Dipolo Permanente-Dipolo Permanente	Forças de Keesom	Entre substâncias polares	São medianas
Pontes de Hidrogênio		Quando a molécula possui H ligado a FON	São as mais fortes
Íon-dipolo		Entre composto iônico e solvente polar	Tão fortes quanto as pontes de hidrogênio

E, agora, vamos treinar. Você terá uma bateria de exercícios à sua frente.

5. Lista de Questões Propostas

1. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Escreva as fórmulas de Lewis dos compostos formados pelos seguintes elementos:

a) Fósforo e hidrogênio;

b) Enxofre e hidrogênio;

c) Flúor e carbono;

2. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Se não fosse possível a formação de estados excitados, determine as fórmulas moleculares dos compostos formados pelos seguintes elementos:

a) Carbono e hidrogênio;

b) Fósforo e cloro;



c) Boro e flúor;

3. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Escreva as fórmulas de Lewis dos seguintes compostos, incluindo as possíveis estruturas de ressonância, que podem ser indicadas:

a) SO_3

b) H_2SO_4

c) SO_3^{2-}

d) I_3^-

e) NH_3

f) NH_4^+

g) H_2O_2

h) N_2F_2

4. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Dadas as seguintes substâncias:

I – Brometo de Hidrogênio (HBr)

II – Cloreto de Chumbo (PbCl_2)

III – Sulfato de cálcio (CaSO_4)

Possuem pelo menos uma ligação covalente em sua estrutura:

a) Apenas I e II.

b) Apenas I e III.

c) Apenas II e III.

d) Todas as substâncias.



e) Nenhuma das substâncias.

5. (ITA – 1996)

A(s) ligação(ões) carbono-hidrogênio existente(s) na molécula de metano (CH_4) pode(m) ser interpretada(s) como sendo formada(s) pela interpretação frontal dos orbitais atômicos s do átomo de hidrogênio, com os seguintes orbitais atômicos do átomo de carbono:

- a) Quatro orbitais p.
- b) Quatro orbitais híbridos sp^3 .
- c) Um orbital híbrido sp^3 .
- d) Um orbital s e três orbitais p.
- e) Um orbital p e três orbitais sp^2 .

6. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes moléculas:

I – NO

II – NO_2

III – O_2

São paramagnéticas:

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

7. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



Qual das ligações NO é mais longa: na molécula de óxido nítrico (NO) ou na molécula de dióxido de nitrogênio (NO₂)?

8. (TFC – Inédita)

Determine o número de oxidação dos elementos destacados:

a) C₂H₄O₂ (ácido acético – carbono);

b) Na₂SO₄;

c) CrCl₃;

d) CuSCN;

e) IO₃⁻;

9. (TFC – Inédita)

Determine o número de oxidação dos elementos destacados nos seguintes íons:

a) IO₃⁻;

b) ClO₄⁻;

c) PtF₆⁴⁻;

d) [Fe(CN)₆]³⁻;

10. (ITA-2014)

Assinale a opção que contém o número de oxidação do crômio no composto [Cr(NH₃)₄Cl₂]⁺:

a) Zero

b) +1

c) +2

d) +3

e) +4



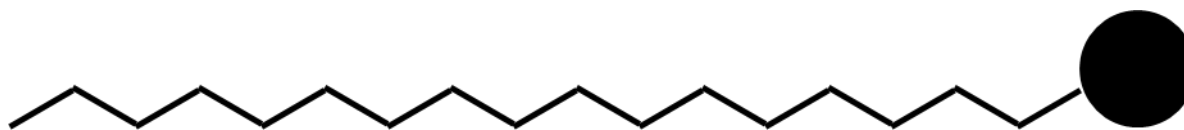
11. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta uma espécie química linear:

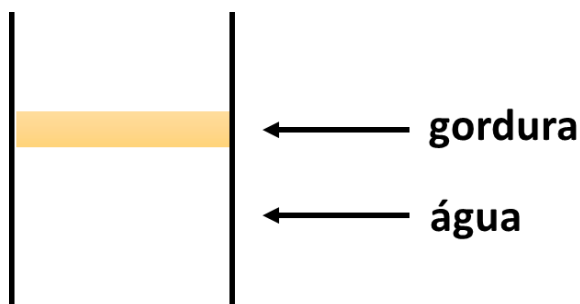
- a) I_3^-
- b) SO_2
- c) NO_2
- d) H_2S
- e) NH_2^-

12. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

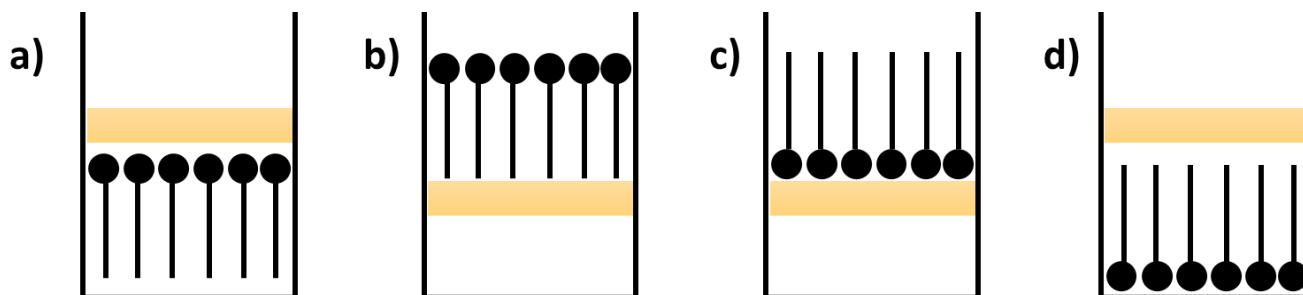
Um sabão consiste em um sal de ácido graxo de cadeia carbônica longa. Na forma esquemática, a cadeia carbônica é representada por uma linha poligonal e a carboxila (grupo $-COO^-Na^+$) é representada por um círculo negro.



De forma esquemática, uma mistura de água e gordura é representada assim.



Assinale a alternativa que indica a forma correta como o sabão se associa à mistura de água e óleo.



13. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta uma substância que deve ser solúvel em água.

- a) CH_3CH_3
- b) CS_2
- c) CF_4
- d) XeF_4
- e) NF_3

14. (ITA – 2013)

Assinale a opção CORRETA para a propriedade físico-química cujo valor diminui com o aumento das forças intermoleculares.

- a) Tensão superficial.
- b) Viscosidade.
- c) Temperatura de ebulição.
- d) Temperatura de solidificação.
- e) Pressão de vapor.

15. (ITA – 2013)

Ordene as substâncias $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ e $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ por ordem de solubilidade em água.

16. (ITA 2021 – 1ª Fase)

I – O comprimento de ligação e a energia de ligação são influenciados pela multiplicidade da ligação, pela ressonância e pelo raio atômico.

II – Cargas formais consideram ligações químicas perfeitamente covalentes ao assumir que os elétrons são igualmente compartilhados.

III – O poder de polarização de um cátion é maior quanto maiores forem o seu volume e a sua carga. A interação deste cátion com um ânion altamente polarizável tende a apresentar um maior caráter covalente.



IV – Na ressonância, há uma diminuição da energia em função da contribuição de estruturas que possuem a mesma geometria, porém, com diferentes arranjos dos elétrons.

Das afirmações acima, está(ão) ERRADA(S) apenas:

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

17. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Considerando os átomos de F mais afastados um do outro, assinale a opção que apresenta as moléculas na ordem de maior para menor ângulo da ligação F-Y-F (Y = S, Cl ou Xe).

- a) ClF_3 , SF_4 , XeF_3^+
- b) ClF_3 , XeF_3^+ , SF_4
- c) SF_4 , ClF_3 , XeF_3^+
- d) SF_4 , XeF_3^+ , ClF_3
- e) XeF_3^+ , SF_4 , ClF_3

18. (IME – 2021 – 2ª Fase)

Determine o número de pares de enantiômeros para um composto de estrutura molecular octaédrica, cujo átomo central X esteja ligado a seis ligantes distintos (A, B, C, D, E e F) e que não possuam estereocentros. Justifique.

19. (IME – 2020 – 1ª Fase)

Considere a representação da Tabela Periódica a seguir:



α																							
																				β			
γ																		μ			δ	ϵ	

Com base nessa representação da tabela, avalie as asserções abaixo:

- I. O composto de representação $\delta\alpha_3$ é iônico;
- II. A distribuição eletrônica $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$ pode representar o íon μ^{3+} ;
- III. O isótopo mais estável do elemento γ tem 12 nêutrons;
- IV. Os elementos que apresentam, em seu estado fundamental, a distribuição eletrônica $[\text{Ne}] 3s^2 3p^y$, com $1 \leq y \leq 6$, são todos não metais;
- V. O raio atômico de ϵ é menor que o raio atômico de δ . Assinale a alternativa que contém somente asserções corretas.

- (A) I, II e III.
- (B) III, IV e V.
- (C) II, III e IV.
- (D) I, IV e V.
- (E) II, III e V.

20. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Considere as configurações eletrônicas do estado fundamental dos átomos X, Y e Z pertencentes ao segundo período da tabela periódica:



Com base nas estruturas de Lewis, sejam feitas as seguintes afirmações sobre íons e moléculas formados por esses átomos:

I. A ordem das energias de ligação das moléculas diatômicas homonucleares é $X_2 > Y_2 > Z_2$.

II. O cátion XY^+ tem maior distância interatômica de equilíbrio do que o ânion XY^- .

III. As moléculas triatômicas YZ_2 e Y_3 têm geometria angular.

IV. As moléculas X_2Y_2 e Y_2Z_2 apresentam ligações duplas.

Das afirmações acima, estão CORRETAS apenas:

a) I e III.

b) II e III.

c) II e IV.

d) I e IV.

e) II, III e IV.

21. (IME – 2013 – 2ª Fase)

Escreva as fórmulas das substâncias estáveis, nas CNTP, formadas apenas pelos elementos ${}_{11}A^{23}$, ${}_{17}D^{34}$ e ${}_{10}E^{20}$, especificando os tipos de ligações químicas envolvidas.

22. (ITA – 2016)

A energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio é $-13,6$ eV. Considerando todas as espécies químicas no estado gasoso e em seu estado eletrônico fundamental, é CORRETO afirmar que o valor absoluto:

a) da energia do orbital 1s do átomo de hélio é menor que $13,6$ eV.

b) da energia da molécula de H_2 , no seu estado de mínima energia, é menor do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.

c) da afinidade eletrônica do átomo de hidrogênio é igual a $13,6$ eV.

d) da soma das energias de dois átomos de deutério, infinitamente separados, é maior do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.



e) da energia do íon He^+ é igual ao valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.

23. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

É uma evidência de que o tricloreto de alumínio (AlCl_3) apresenta um considerável caráter molecular o fato de que essa substância:

a) Apresenta baixo ponto de fusão.

b) É bastante solúvel em etanol.

c) É formado por dois não-metais.

d) Reage violentamente com a água.

e) Apresenta grande massa molar.

24. (ITA – 2017 – adaptada)

II – O momento dipolar elétrico total da molécula de XeF_4 é maior do que o da molécula de XeF_2 .

III – A energia necessária para quebrar a molécula de F_2 é maior do que a energia necessária para quebrar a molécula de O_2 .

Das proposições acima, está (ão) CORRETA(S):

25. (IME – 2019 – 1ª Fase)

Assinale a alternativa VERDADEIRA:

a) A energia de ligação na molécula NO é maior que no íon NO^+ .

b) A energia de ligação na molécula de CO é maior que no íon CO^+ .

c) A molécula de O_2 tem maior energia de ligação que os íons O_2^+ e O_2^- .

d) A ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ tem o dobro da energia de ligação da ligação simples $\text{C}-\text{C}$.

e) O íon NO^- é mais estável que o íon NO^+ .

26. (ITA – 2018)

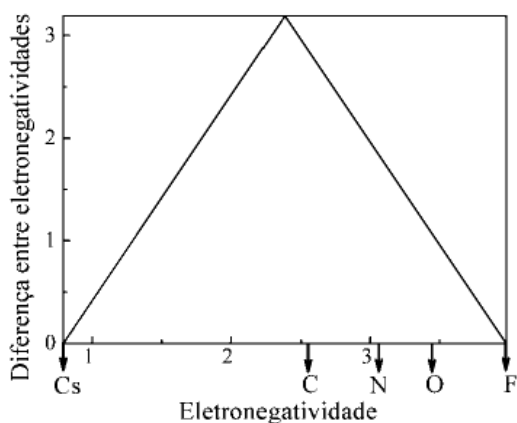
Entre as substâncias CH_4 , CH_3Cl , CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CHBr_3 e CBr_4 .



- a) CBr_4 é a de maior ponto de ebulição.
- b) CH_2Br_2 é mais volátil que o CH_2Cl_2 .
- c) CHBr_3 tem maior pressão de vapor que o CH_3Cl .
- d) CH_4 é a de maior força de interação intermolecular.
- e) Quatro dessas moléculas são apolares.

27. (ITA – 2017)

O diagrama de van Arkel-Ketelar apresenta uma visão integrada das ligações químicas de compostos binários, representando os três tipos clássicos de ligação nos vértices de um triângulo. Os vértices esquerdo e direito da base correspondem, respectivamente, aos elementos menos e mais eletronegativos, enquanto o vértice superior do triângulo representa o composto puramente iônico. Com base no diagrama, assinale a opção que apresenta o composto binário de maior caráter covalente.

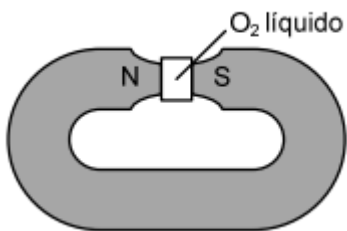


- a) CCl_4
- b) C_3N_4
- c) CO_2
- d) NO
- e) OF_2

28. (IME – 2014 – 1ª Fase)

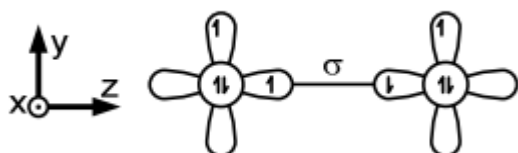
Um experimento clássico indica que o oxigênio molecular (O_2) exibe propriedades magnéticas no seu estado fundamental. O experimento consiste em fazer passar oxigênio líquido pelos polos de um ímã. Observa-se que o oxigênio fica retido, como mostra a figura a seguir:



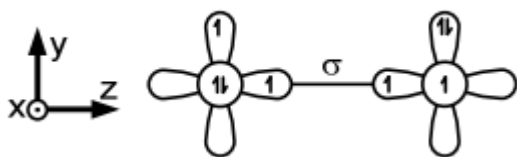


Nas alternativas abaixo, são apresentados os orbitais 2p de dois átomos de oxigênio e o spin dos elétrons que ocupam seus orbitais atômicos. Também são apresentadas possíveis interações químicas que podem resultar em ligações químicas estabelecidas entre esses dois átomos.

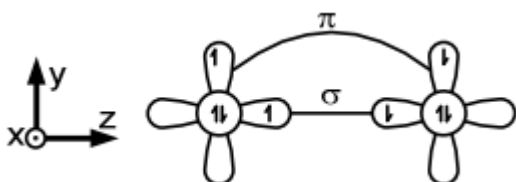
Considerando a observação experimental e os requisitos eletrônicos e energéticos para o estabelecimento de ligações químicas, indique qual das alternativas abaixo representa melhor o O_2 no estado fundamental.



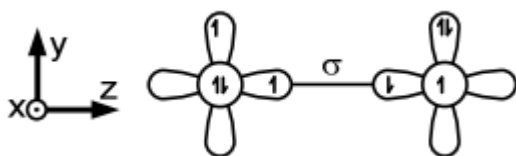
a)



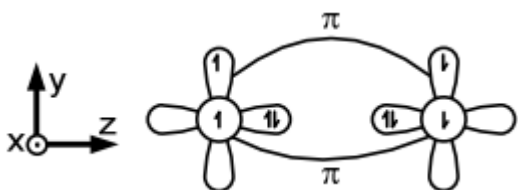
b)



c)



d)



e)



29. (IME – 2008)

Assinale a alternativa correta:

- a) O número máximo de ligações covalentes possível para os elementos da família dos calcogênios é 2.
- b) O nitrato de sódio (NaNO_3) é um composto iônico que apresenta ligações covalentes.
- c) Uma molécula com ligações polares é uma molécula polar.
- d) Não existe força de atração eletrostática entre moléculas apolares.
- e) As forças de atração entre as moléculas do ácido iodídrico são denominadas ligações de hidrogênio.

30. (IME – 2008)

Segundo a teoria dos orbitais, as ligações covalentes são formadas a partir da interpenetração dos orbitais atômicos. Esta interpenetração leva à formação de orbitais moleculares. Considerando uma molécula de N_2 , cujos núcleos atômicos estão localizados ao longo do eixo z, assinale a afirmação correta. (Dado: número atômico do nitrogênio = 7)

- a) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital $\sigma_{\text{px-px}}$.
- b) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital $\sigma_{\text{s-s}}$.
- c) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital $\sigma_{\text{pz-pz}}$.
- d) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por três orbitais $\sigma_{\text{s-s}}$.
- e) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por duas ligações orbitais $\sigma_{\text{s-s}}$ e uma ligação π .

31. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em geral, os cátions são formados por elementos metálicos. Porém, em algumas situações, não-metais podem formar cátions. Cite um exemplo de um cátion formado por um não-metal e explique a sua estabilidade.

32. (IME – 2013)

Com respeito aos orbitais atômicos e à teoria da ligação de valência, assinale a alternativa INCORRETA.

- a) Um orbital atômico híbrido sp^3 tem 25% de caráter s e 75% de caráter p.
- b) Um elétron 2s passa mais tempo do que um elétron 2p numa região esférica centrada no núcleo e bem próxima deste.



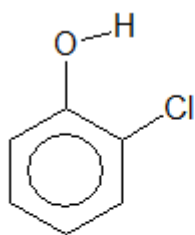
c) Os elétrons em orbitais híbridos de um carbono sp^3 percebem um efeito de atração elétrica do núcleo de carbono maior do que os elétrons em orbitais híbridos de um carbono que apresenta hibridização sp .

d) Uma ligação tripla representa uma ligação σ e duas ligações π .

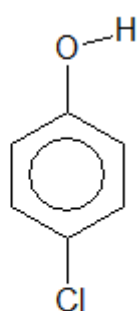
e) A energia dos orbitais p de um átomo aumenta de $2p$ para $3p$, deste para $4p$, e assim por diante.

33. (ITA – 2017 – adaptada)

Considere as substâncias ortoclorofenol e paraclorofenol, cujas fórmulas estruturais estão escritas a seguir.



ortoclorofenol



paraclorofenol

Qual das duas substâncias tem maior ponto de ebulição? Justifique sua resposta.

34. (OBQ-2007)

A respeito de algumas moléculas, explique:

a) Por que existem PCl_3 , PCl_5 e NCl_3 , mas não existe NCl_5 ?

b) Por que existem PCl_3 , PCl_5 e PH_3 , mas não existe PH_5 ?

35. (IME – 2007)

A teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência foi desenvolvida pelo pesquisador canadense Ronald J. Gillespie, em 1957. Esta teoria permite prever a forma geométrica de uma molécula. O modelo descreve que, ao redor do átomo central, os pares eletrônicos ligantes e os não ligantes se repelem, tendendo a ficar tão afastados quanto possível, de forma que a molécula tenha máxima estabilidade.

A seguir, são expressas algumas correlações entre nome, geometria molecular e polaridade de algumas substâncias.



Correlação	Nome da substância	Geometria da molécula	Polaridade
I	Ozônio	Angular	Polar
II	Trifluoreto de boro	Trigonal planar	Apolar
III	Dióxido de nitrogênio	Linear	Apolar
IV	Amônia	Pirâmide trigonal	Polar
V	Pentacloreto de fósforo	Bipirâmide trigonal	Apolar

Assinale a correlação falsa.

- a) I
- b) II
- c) III
- d) IV
- e) V

36. (IME – 2008)

Para cada molécula abaixo:

I – BeH_2

II – BCl_3

III – Ácido fluorídrico

IV – H_2S

V – Pentacloreto de antimônio

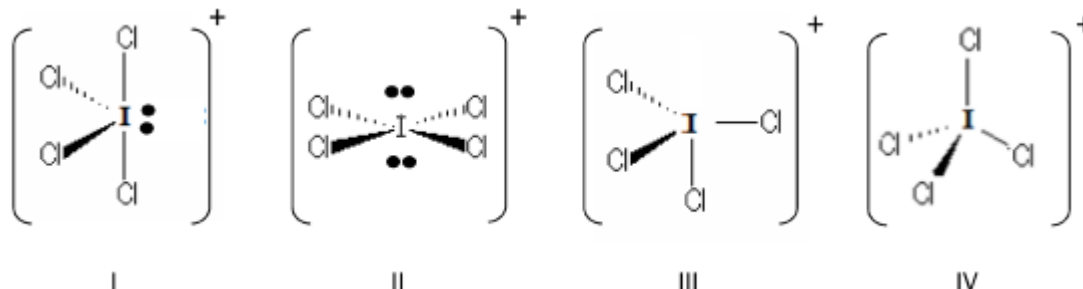
a) desenhe a fórmula estrutural, indicando a direção e o sentido dos vetores momento dipolar correspondentes a cada ligação química; e

b) responda se a molécula é polar ou apolar, justificando.



37. (IME – 2018 – 1ª Fase)

Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, a estrutura do íon ICl_4^+ e o tipo de hibridização de seu átomo central.



a) III, sp^3

b) I, sp^3d

c) II, sp^3d^2

d) IV, sp^3

e) III, sp^3d

38. (IME – 2018 – 2ª Fase – adaptada)

Em um vaso fechado, ocorreu a reação de 13,1 gramas de Xe(g) com excesso de $\text{F}_2(\text{g})$ cuja pressão parcial é de 2,4 atm e a pressão total de 6 atm. Tal reação formou exclusivamente o composto A, que possui 14 pares de elétrons não ligantes. Em seguida, foram adicionados 19,5 g de platina na forma sólida, que reagiram exclusivamente com o composto A para formar um produto X, recuperando o gás nobre. Considerando comportamento de gás ideal e sabendo que as reações ocorreram à temperatura de 400°C , determine:

a) A estrutura de Lewis do composto A;

b) A geometria do composto A.

39. (IME – 2012 – 2ª Fase)

A partir do modelo da Repulsão por Pares Eletrônicos da Camada de Valência (RPECV), identifique as geometrias moleculares das espécies químicas abaixo e, com base nelas, classifique cada espécie como polar ou apolar.

a) SF_6



b) SF_4

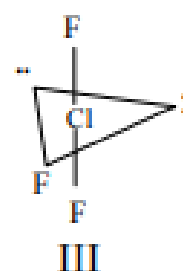
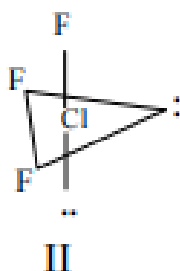
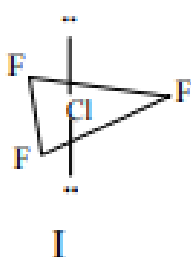
c) O_3

d) XeF_4

e) ClF_3

40. (IME – 2010)

Considere as seguintes possibilidades para a estrutura da molécula de trifluoreto de cloro (ClF_3):



Assinale a alternativa correta.

a) A estrutura I é a mais estável, visto que as seis repulsões entre pares não-ligantes e pares ligantes equivalem à menor repulsão possível

b) A estrutura II é a mais estável, visto que ocorrem três repulsões entre elétrons não-ligantes e pares ligantes e mais uma repulsão entre pares de elétrons não-ligantes, o que confere uma maior estabilidade ao sistema de forças.

c) A estrutura III é a mais estável por equivaler à configuração na qual a repulsão entre todos os pares (ligantes e não-ligantes) é mínima

d) A estrutura I é a mais provável por ser a mais simétrica, correspondendo à configuração de menor energia.

e) Todas as três estruturas possuem a mesma energia e são encontradas na natureza.

41. (ITA – 2000)

A opção que contém a seqüência CORRETA de comparação do comprimento de ligação química entre os átomos de carbono e oxigênio nas espécies CO , CO_2 , HCOOH e CH_3OH , todas no estado gasoso, é

a) $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_3\text{OH} > \text{HCOOH}$.

b) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}_2 > \text{CO} > \text{HCOOH}$.



- c) $\text{HCOOH} > \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_3\text{OH}$.
- d) $\text{CO}_2 > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}$.
- e) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{HCOOH} > \text{CO}_2 > \text{CO}$.

42. (ITA – 2011)

Assinale a opção que apresenta a relação ERRADA a respeito do comprimento de ligação (R) entre pares de moléculas (neutras, cátions ou ânions), todas no estado gasoso.

- a) $R_{\text{CO}} \text{ em } \text{CO} < R_{\text{CO}} \text{ em } \text{CO}_2$
- b) $R_{\text{NO}} \text{ em } \text{NO}^+ < R_{\text{NO}} \text{ em } \text{NO}^-$
- c) $R_{\text{NO}} \text{ em } \text{NO}_2^- < R_{\text{NO}} \text{ em } \text{NO}_2^+$
- d) $R_{\text{NN}} \text{ em } \text{N}_2\text{F}_2 < R_{\text{NN}} \text{ em } \text{N}_2\text{F}_4$
- e) $R_{\text{SO}} \text{ em } \text{SO}_3 < R_{\text{SO}} \text{ em } \text{SO}_3^{2-}$

43. (ITA – 2011)

Assinale a opção que apresenta a ordem crescente ERRADA de solubilidade em água das substâncias abaixo, nas condições ambientes.

- a) $\text{C}_5\text{H}_{12} < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} < \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
- b) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} < \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} < \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
- c) $\text{CH}_4 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
- d) $\text{CCl}_2\text{F}_2 < \text{CClF}_3 < \text{CF}_4$
- e) $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{NO}$

44. (TFC – Inédita)

Um químico compilou os valores dos pontos de ebulição dos haletos de hidrogênio. Os resultados foram:



Haleto	HF	HCl	HBr	HI
Ponto de Ebulição (°C)	+20	-85	-67	-3
Distância de Ligação (pm)	91,7	127,4	141,41	160,9

a) Explique a ordem dos pontos de ebulição dos haleto.

b) Explique a ordem de distâncias de ligação dos haleto.

45. (TFC – Inédita)

A amida de sódio $NaNH_2$ é um importante reagente em química orgânica. Esse composto é obtido pela reação de sódio metálico com gás amônia perto de seu ponto de ebulição (-33°C) na presença de nitrato de ferro (III) como catalisador. A respeito desse composto, responda os

Determine a geometria molecular do ânion NH_2^- . O seu ângulo de ligação deve ser maior ou menor que o da água?

46. (USNCO-2018-Part I)

O ponto de ebulição normal do 2-propanol, $(CH_3)_2CHOH$, é de 83°C , enquanto o da acetona, $(CH_3)_2C=O$, é de 56°C . Qual é a principal razão para o maior ponto de ebulição do 2-propanol?

a) A ligação O-H no 2-propanol é mais forte que as ligações C – H em acetona.

b) O 2-Propanol possui maiores forças de dispersão de London do que a acetona.

c) O 2-Propanol possui interações dipolo-dipolo mais fortes que a acetona.

d) O 2-Propanol possui ligação de hidrogênio mais forte que a acetona.

47. (USNCO-2018-Part I)

Um sólido tem um ponto de fusão de 1710°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

48. (USNCO-2018-Part I)

Um béquer contendo 25 mL de 1 – aminopentano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ é submetido a um agitador magnético com placa de aquecimento e é levado a ebulição. Enquanto o 1 – aminopentano ferver,

- a) A energia total do sistema permanece constante
- b) As pontes de hidrogênio entre as moléculas de 1-aminopentano são quebradas
- c) As forças íon –dipolo entre as moléculas de 1-aminopentano são quebradas
- d) São formados pentano e amônia

49. (USNCO – 2017 – Part I)

O ponto de fusão do dióxido de silício (1713°C) é mais alto que o ponto de fusão do silício (1414°C). Qual é a melhor explicação para essa diferença apresentada?

- a) As ligações Silício – oxigênio são mais fortes que as silício – silício.
- b) Dióxido de silício é um sólido iônico enquanto o silício é um sólido metálico.
- c) Dióxido de silício é polar enquanto o silício é apolar.
- d) Dióxido de silício forma cristais tetragonais enquanto o silício forma cristais cúbicos.

50. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual das seguintes espécies contém o elemento químico no maior estado de oxidação?

- a) OsO_4
- b) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
- c) N_5^+
- d) XeF_8^{2-}

51. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual íon tem a maior ligação N-O?



- a) NO_3^-
- b) NO_2^-
- c) NO_2^+
- d) NO^+

52. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual par de espécies tem a mesma geometria?

- a) CO_2 e SO_2
- b) CCl_4 e TiCl_4
- c) C_2H_6 e B_2H_6
- d) NO_3^- e PO_3^{3-}

53. (USNCO – 2017 – Part I)

Quantas ligações distintas do tipo C-O são apresentadas pelo íon oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?

- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4

54. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual afirmativa acerca dos orbitais moleculares em uma molécula está correta?

- a) Nenhum orbital molecular pode apresentar alguma porcentagem de sobreposição a outro orbital molecular
- b) Cada orbital molecular deve ter um número diferente de nós que todo outro orbital molecular.
- c) O número de orbitais moleculares é igual a metade do número de orbitais atômicos dos átomos que compõem a molécula



d) Os orbitais moleculares de mais baixa energia são os antiligantes e os de alta energia, os ligantes.

55. (USNCO – 2017 – Part I)

O NF_3 apresenta um ângulo de ligação de $102,5^\circ$, ao passo que o PF_3 apresenta um ângulo de ligação de $96,3^\circ$. Qual é a melhor explicação para o maior ângulo de ligação apresentado pelo NF_3 ?

a) O orbital 2s do nitrogênio participa mais da ligação no NF_3 que o orbital 3s do fósforo no PF_3 .

b) O nitrogênio é mais eletronegativo que o fósforo.

c) NF_3 não elétrons desemparelhados enquanto o PF_3 possui 2 elétrons desemparelhados.

d) NF_3 é um composto iônico enquanto o PF_3 forma ligações covalentes

56. (USNCO – 2017 – Part I)

O aleno tem a estrutura $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Qual é a melhor descrição da geometria do aleno?

	Geometria do carbono central	Posição dos átomos de H
(A)	Linear	Todos no mesmo plano
(B)	Linear	Em dois planos perpendiculares
(C)	angular	Todos no mesmo plano
(D)	angular	Em dois planos perpendiculares

57. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

São exemplos de moléculas paramagnéticas:

a) NO , NO_2 e O_2 .

b) CO , ClO e N_2O .

c) NO_2 , CO e O_2 .

d) NO , NO_2 e N_2O .

e) ClO , NO e CO .



58. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sistema está em equilíbrio instável – ou em um estado metaestável – quando qualquer perturbação, ainda que leve, mas de natureza adequada, levará o sistema rapidamente a um estado de equilíbrio bem distinto do estado original. A respeito dessas situações, assinale a alternativa CORRETA:

- a) Uma garrafa de cerveja, quando colocada no congelador, é capaz de permanecer no estado líquido, mesmo abaixo da temperatura de fusão. Essa situação é favorecida, porque a garrafa é bastante áspera e o congelamento é feito de maneira muito lenta.
- b) A absorção de radiação por um isótopo estável de Gálio-67 poderá produzir um isótopo radioativo Ga^* , com o mesmo número de massa. Esse radioisótopo se decompõe produzindo o isótopo estável de Gálio-67 por meio da emissão de uma partícula sem massa, como a partícula beta.
- c) Se o coeficiente de solubilidade do hidróxido de magnésio em água é 9 mg/L a 25 °C, a dissolução de 100 miligramas em 1 litro de água nessa mesma temperatura, por agitação, produzirá uma solução supersaturada, conhecida como leite de magnésia.
- d) Uma micela formada por gotas de gordura envolvidas por sabão e dispersas em água pode ser desfeita pela adição de um sal de cátion polivalente, como o nitrato de alumínio.
- e) Uma solução supersaturada é mais facilmente formada por aquecimento do que por resfriamento, tendo em vista que o aquecimento fornece maior energia às moléculas, permitindo-as exceder as energias de ativação necessárias para atingir o estado metaestável.

59. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O cloreto de potássio é utilizado como sal light, pois partilha muitas propriedades do íon sódio, inclusive o sabor. A respeito desses dois importantes cátions, assinale a alternativa correta:

- a) Quando uma solução de cloreto de potássio é aquecida, libera uma luz violeta, enquanto o íon sódio libera uma luz amarela.
- b) Os sais do potássio geralmente são mais solúveis que os sais de sódio, pois o potássio apresenta maior raio iônico.
- c) É de se esperar que uma solução 1 mol/L de cloreto de potássio seja melhor condutora que uma solução 1 mol/L de cloreto de sódio, devido às diferenças de mobilidades dos íons.
- d) O sódio e o potássio são importantes no mecanismo das contrações musculares, por meio da bomba de sódio e potássio, mecanismo pelo qual ambos os íons são transferidos por osmose através das membranas celulares.
- e) O íon potássio pode ser facilmente precipitado, borbulhando-se H_2S em solução aquosa.

60. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



O oxigênio líquido apresenta surpreendentemente propriedades magnéticas, que não podem ser explicadas por sua estrutura de Lewis. Esse fato levou à proposição de uma nova teoria para explicar ligações químicas.

Segundo a teoria dos orbitais, as ligações covalentes são formadas a partir da interpenetração dos orbitais atômicos. Esta interpenetração leva à formação de orbitais moleculares.

Considerando uma molécula de O_2 , cujos núcleos atômicos estão localizados ao longo do eixo y , assinale a afirmação correta. (Dado: número atômico do oxigênio = 8)

- a) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x e π_y e uma ligação sigma $\sigma_{p_x-p_x}$.
- b) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x^* e π_y^* e uma ligação sigma $\sigma_{p_x-p_x}$.
- c) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x e π_z e uma ligação sigma $\sigma_{p_y-p_y}$.
- d) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x^* e π_z^* e uma ligação sigma $\sigma_{p_y-p_y}$.
- e) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_y^* .

61. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes moléculas:



Determine a geometria molecular e classifique as moléculas em polares e apolares:

62. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Determine a geometria dos seguintes íons:



e) SF_5^-

63. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes moléculas: O_2 , NO , CO e N_2 . Duas delas possuem energias de ionização muito menores do que as demais. Aponte quais as moléculas e justifique por que esse fenômeno acontece.

64. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

É um exemplo de molécula polar:

a) O_2

b) O_3

c) BF_3

d) CCl_4

e) XeF_4

65. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um exemplo de espécie química com geometria linear é:

a) OF_2

b) SO_2

c) NH_2^-

d) I_3^-

e) IF_2^+

66. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que indica a substância que apresenta o maior caráter covalente:

a) BeF_2

b) MgF_2



c) CaF_2

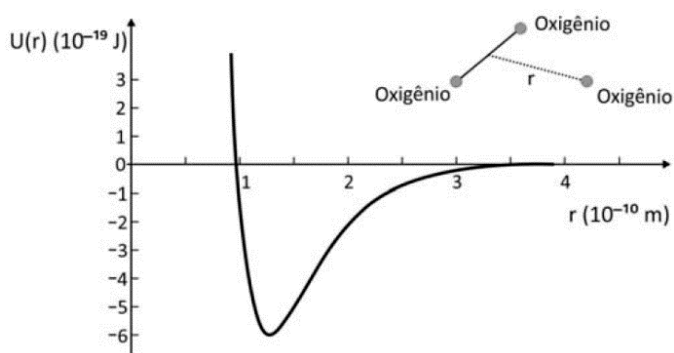
d) SrF_2

e) RaF_2

67. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A molécula de ozônio funciona como um filtro de radiação ultra-violeta. Quando absorve um fóton de comprimento específico de radiação, ela se quebra em um átomo de oxigênio e uma molécula O_2 .

A quebra de uma molécula de ozônio é ilustrada pelo seguinte diagrama de energia potencial.



Assinale a alternativa que indica o comprimento de onda da radiação absorvida.

a) 100 nm

b) 200 nm

c) 250 nm

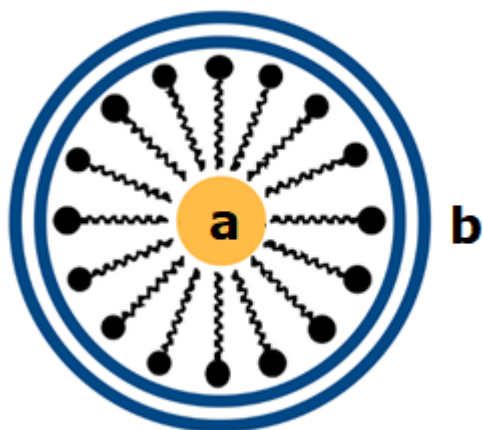
d) 300 nm

e) 360 nm

68. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os sabões possuem são sais de ácidos carboxílico com sódio. Eles possuem uma porção formada por uma longa cadeia carbônica, representada por uma linha poligonal em zigue-zague e um pequeno grupo iônico formado por uma carboxila carregada negativamente e um íon sódio.





A respeito deles, são feitas as seguintes afirmações:

I – A porção “a” refere-se a gotas de gorduras e a porção “b” refere-se à água.

II – A formação de espuma quando se esfrega uma panela suja de gordura com água e sabão se deve à dispersão de gorduras na água.

- a) Nenhuma.
- b) Apenas I.
- c) Apenas II.
- d) I e II.

69. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O sulfeto de arsênio (As_2S_3) é pouco solúvel em água. Porém, quando misturado lentamente, pode formar uma dispersão coloidal estável.

Essa dispersão é chamada um colóide negativo, pois alguns íons do As_2S_3 sofrem hidrólise, liberando moléculas de H_2AsO_3 , que se dissolvem e migram para a solução, e íons HS^- , que ficam adsorvidos na superfície de uma partícula de As_2S_3 , contribuindo para estabilizar a dispersão coloidal desse composto.

Assinale a alternativa que indica o composto que é capaz de desestabilizar com maior facilidade uma dispersão coloidal de As_2S_3 .

Dados:



Íon	Raio Iônico (pm)
Al^{3+}	68
Na^+	116
K^+	152
Zn^{2+}	88
Ca^{2+}	100

a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

b) NaCl

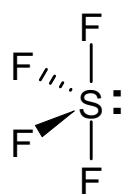
c) KCl

d) ZnCl_2

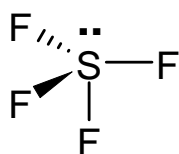
e) CaCl_2

70. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

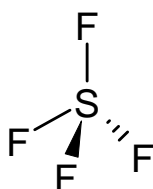
Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, a estrutura do SF_4 e a polaridade da molécula.



(I)



(II)



(III)

a) I, polar.

b) I, apolar.

c) II, polar.

d) II, apolar.

e) III, apolar.



71. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta a substância com a ligação NO mais curta.

- a) NO
- b) NO⁺
- c) NO₂
- d) NO₂⁺
- e) NO₃⁻

72. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que indica as forças intermoleculares que permitem a dissolução do gás oxigênio na água:

- a) íon – dipolo.
- b) ligações de hidrogênio.
- c) dipolo induzido – dipolo induzido.
- d) dipolo induzido – dipolo permanente.
- e) dipolo permanente – dipolo permanente.

73. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em muitas moléculas simétricas, é bastante comum que todas as ligações sejam exatamente iguais, ou seja, possuam o mesmo comprimento e a energia de ligação. Porém, nem sempre isso acontece.

Assinale a alternativa que indica uma molécula em que as ligações químicas apresentam comprimentos de ligação diferentes entre si:

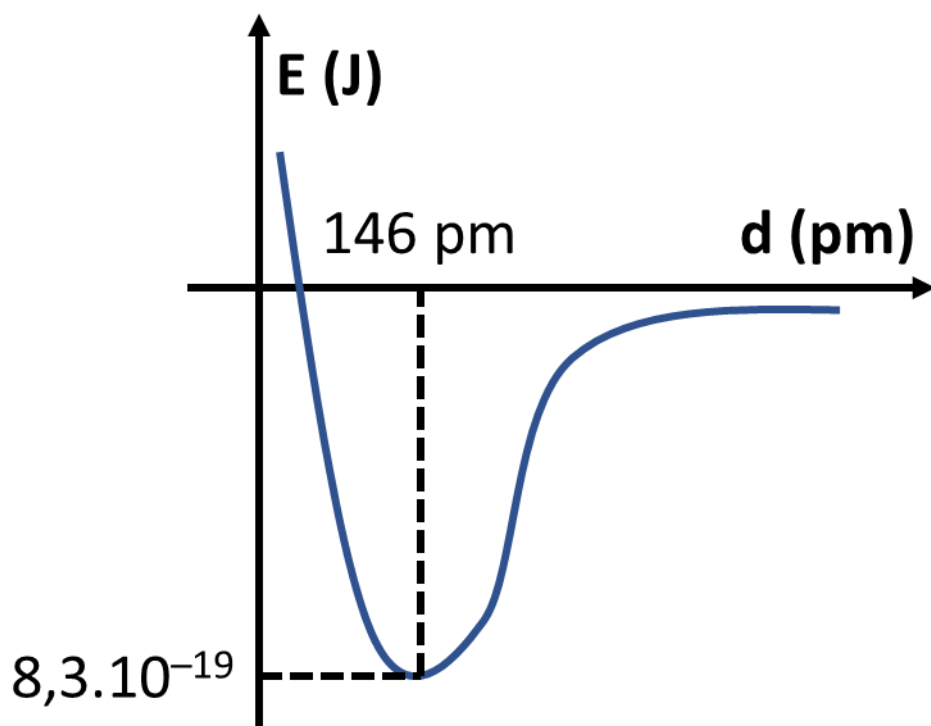
- a) NCl₃
- b) CH₄
- c) XeF₄
- d) PCl₅



e) SF₆

74. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Dois átomos de oxigênio estão inicialmente colocados a uma distância muito grande. À medida que eles se aproximam, registrou-se no gráfico a seguir a energia potencial entre eles.



Com base nesse gráfico, são feitas as seguintes afirmações:

I – O raio covalente do oxigênio é igual a 146 pm.

II – A energia de ligação da molécula de oxigênio é igual a 498 kJ/mol.

III – O fóton de energia necessário para quebrar uma molécula de O₂ tem comprimento de onda aproximadamente igual a 240 nm

Das afirmações feitas, estão corretas:

a) Apenas I.

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.



d) Apenas II e III.

e) I, II e III.

75. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

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

a) Politereftalato de etileno

b) KNO_3

c) $\text{C}_{22}\text{H}_{36}$

d) Poliuretano

e) SiC

76. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O gás oxigênio, quando liquefeito, apresenta um interessante comportamento de paramagnetismo. Nessa situação, ele pode ser atraído pelos polos de um ímã.

Considerando uma molécula de gás oxigênio formada por dois átomos de oxigênio alinhados no eixo z, o paramagnetismo dessa molécula se deve a:

a) dois elétrons localizados nos orbitais π_z e π_z^* .

b) dois elétrons localizados nos orbitais π_z^* .

c) dois elétrons localizados nos orbitais π_x e π_y .

d) dois elétrons localizados nos orbitais π_x^* e π_y^* .

e) dois elétrons localizados nos orbitais σ e σ^* .

77. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

De maneira geral, é muito raro que não metais formem cátions. Uma interessante exceção é o interessante íon O_2^+ , que aparece em compostos com o O_2PtF_6 . A respeito desse composto, responda os seguintes itens:

a) Explique por que a energia de ligação do íon O_2^+ é maior que a energia de ligação do átomo de oxigênio (O_2).



b) Explique por que a energia de ionização do átomo de oxigênio é maior que a energia de ionização do átomo de nitrogênio.

78. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes comparações a respeito do caráter covalente de compostos químicos:

I – $\text{LiF} > \text{LiCl}$.

II – $\text{PCl}_3 > \text{AsCl}_3$.

III – $\text{NCl}_3 > \text{OF}_2$.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA (S):

a) Apenas I.

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

e) Apenas III.



6. Gabarito

- | | | |
|---------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 1. discursiva | 27. E | 53. A |
| 2. discursiva | 28. D | 54. A |
| 3. discursiva | 29. B | 55. A |
| 4. C | 30. C | 56. B |
| 5. C | 31. discursiva | 57. A |
| 6. E | 32. C | 58. D |
| 7. NO ₂ | 33. paraclorofenol | 59. A |
| 8. a) 0; b) 6; c) 3; d) 1 | 34. discursiva | 60. D |
| 9. a) 5; b) 7; c) 2; d) 3 | 35. C | 61. discursiva |
| 10. D. | 36. discursiva | 62. discursiva |
| 11. A | 37. B | 63. discursiva |
| 12. A | 38. XeF ₄ ; quadrada plana | 64. B |
| 13. E | 39. discursiva | 65. D |
| 14. E | 40. C | 66. A |
| 15. discursiva | 41. E | 67. D |
| 16. D | 42. C | 68. B |
| 17. A | 43. D | 69. A |
| 18. 15 | 44. discursiva | 70. A |
| 19. E | 45. discursiva | 71. A |
| 20. A | 46. D | 72. D |
| 21. discursiva | 47. C | 73. D |
| 22. Anulada | 48. B | 74. E |
| 23. A | 49. A | 75. E |
| 24. Nenhuma | 50. A | 76. D |
| 25. B | 51. A | 77. discursiva |
| 26. A | 52. B | 78. C |



7. Lista de Questões Comentadas

16. (ITA 2021 – 1ª Fase)

I – O comprimento de ligação e a energia de ligação são influenciados pela multiplicidade da ligação, pela ressonância e pelo raio atômico.

II – Cargas formais consideram ligações químicas perfeitamente covalentes ao assumir que os elétrons são igualmente compartilhados.

III – O poder de polarização de um cátion é maior quanto maiores forem o seu volume e a sua carga. A interação deste cátion com um ânion altamente polarizável tende a apresentar um maior caráter covalente.

IV – Na ressonância, há uma diminuição da energia em função da contribuição de estruturas que possuem a mesma geometria, porém, com diferentes arranjos dos elétrons.

Das afirmações acima, está(ão) ERRADA(S) apenas:

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

Comentários

I – Exatamente! Esses são os três principais fatores que influenciam o comprimento e a energia de ligação. Vamos analisar cada um deles:

- **Multiplicidade da ligação:** as ligações triplas são mais curtas e mais energéticas que as ligações duplas. E as duplas são mais curtas e mais energéticas que as ligações simples.
- **Ressonância:** a ressonância contribui para distribuir os elétrons pi ao longo da estrutura da molécula. A ressonância aumenta a estabilidade da molécula, contribuindo para que as energias de ligação e os comprimentos de todas as ligações sejam iguais. Por exemplo, a ligação simples C – C tem comprimento 153 pm no etano e a ligação dupla C = C tem comprimento 133 pm no eteno. No benzeno, por sua vez, que é formado por estruturas de ressonância, o comprimento das ligações é intermediário e igual a 142 pm.
- **Raio Atômico:** quanto maior o raio atômico, maior será o comprimento de ligação.



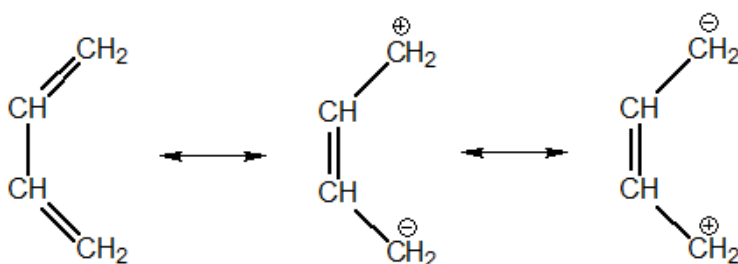
Afirmção correta.

II – É isso mesmo! A carga formal exagera o caráter covalente, enquanto o número de oxidação exagera o caráter iônico das ligações. Afirmção correta.

III – O poder de polarização do cátion diminui com o seu volume, tendo em vista que o maior volume implica em maior raio iônico, o que implica em aumento da distância entre os íons na estrutura cristalina.

Além disso, um cátion com alto poder de polarização unido a um ânion bastante polarizável tenderia a produzir um composto com elevado caráter iônico. Afirmção incorreta.

IV – Na ressonância, o arranjo espacial dos átomos não se altera. O que se altera é apenas a distribuição espacial dos elétrons pi. Vejamos como exemplo as estruturas de ressonância do buta-1,3-dieno.



Afirmção correta.

Gabarito: D

17. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Considerando os átomos de F mais afastados um do outro, assinale a opção que apresenta as moléculas na ordem de maior para menor ângulo da ligação F-Y-F (Y = S, Cl ou Xe).

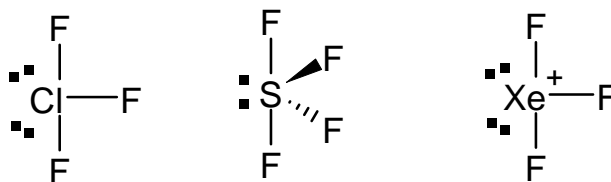
- a) ClF₃, SF₄, XeF₃⁺
- b) ClF₃, XeF₃⁺, SF₄
- c) SF₄, ClF₃, XeF₃⁺
- d) SF₄, XeF₃⁺, ClF₃
- e) XeF₃⁺, SF₄, ClF₃

Comentários

O primeiro ponto que devemos observar é que o enxofre e o cloro pertencem ao segundo período, e, portanto, têm raios atômicos relativamente próximos. Por outro lado, o xenônio pertence ao quarto período, e, portanto, tem raio atômico muito maior.

Agora, notemos que o SF₄ tem a geometria “gangorra”, enquanto o ClF₃ e o XeF₃⁺ apresentam geometria em “formas de T”. Todos eles apresentam o átomo central com hibridização sp³d.





Como o cloro é muito eletronegativo, ele atrairá os pares de elétrons para si com mais facilidade. Portanto, os pares de elétrons precisarão de menos espaço angular. E, portanto, a distorção da ligação axial F – Cl – F será menor.

Pelo mesmo motivo, o xenônio, que é o elemento menos eletronegativo, terá maior dificuldade de atrair os elétrons. Portanto, os elétrons ocuparão maior espaço angular. Logo, o ângulo F – Xe – F serão os mais distorcidos, sendo os menores.

A propósito, os valores medidos para os ângulos de ligação reais nessas espécies químicas são:

Espécie Química	Ângulo de Ligação
ClF ₃	173°
SF ₄	171°
XeF ₃ ⁺	164°

Gabarito: A

18. (IME – 2021 – 2ª Fase)

Determine o número de pares de enantiômeros para um composto de estrutura molecular octaédrica, cujo átomo central X esteja ligado a seis ligantes distintos (A, B, C, D, E e F) e que não possuam estereocentros. Justifique.

Comentários

Essa é uma questão de Análise Combinatória – meu ramo favorito da Matemática – em uma prova de Química.

Primeiramente, computemos a quantidade total de isômeros. Perceba que podemos permutar *A*, *B*, *C*, *D*, *E* e *F* em torno de *X* sem preocupar-se com repetições, e depois descobrir quantas vezes cada uma das configurações foi contada, para que possamos saber quantas configurações únicas existem.

Para isso, vamos fixar o ligante *A* no vértice superior do octaedro. Isso é sempre possível, porque, qualquer que seja a posição escolhida para o ligante *A*, ele pode ser posicionado no vértice superior por uma simples rotação da molécula. Ao fazer assim, estamos evitando contar duas vezes a rotação da molécula.

Para o átomo que vai ser colocado do vértice oposto ao que foi colocado o ligante *A*, temos 5 opções, pois pode ser qualquer um dos outros ligantes.



- II. A distribuição eletrônica $[Ar] 4s^2 3d^8$ pode representar o íon μ^{3+} ;
- III. O isótopo mais estável do elemento γ tem 12 nêutrons;
- IV. Os elementos que apresentam, em seu estado fundamental, a distribuição eletrônica $[Ne] 3s^2 3p^y$, com $1 \leq y \leq 6$, são todos não metais;
- V. O raio atômico de ε é menor que o raio atômico de δ . Assinale a alternativa que contém somente asserções corretas.
- (A) I, II e III.
(B) III, IV e V.
(C) II, III e IV.
(D) I, IV e V.
(E) II, III e V

Comentários

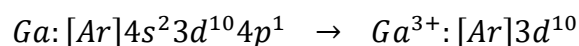
Primeiramente, vamos identificar os compostos na tabela.

H																			
																		F	
Na																		P	S
																		Ga	

Agora, vamos analisar os itens fornecidos no enunciado.

I – O composto $\delta\alpha_3$ é a fosfina (PH_3), que é um composto molecular. Afirmação errada.

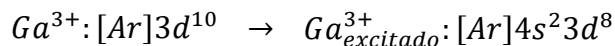
II – A configuração eletrônica do gálio no estado fundamental é:



A configuração eletrônica do Ga^{3+} no estado fundamental é $Ga^{3+}: [Ar]3d^{10}$, pois os elétrons devem ser retirados primeiramente da camada mais externa.



No entanto, a configuração fornecida no enunciado pode representar um estado excitado do íon Ga^{3+} .



Logo, a afirmação está correta.

III – O elemento γ é o sódio. Para realmente matar a questão, o aluno deveria saber que o número de massa do isótopo mais estável do sódio é 23.



O número de nêutrons da espécie corresponde à diferença entre o número de massa e o número atômico.

$$\#nêutrons = 23 - 11 = 12$$

Afirmação correta.

IV – Vamos destacar os elementos que possuem a configuração pedida.

Al	Si	P	S	Cl	Ar	

O alumínio é metal, o silício é semi-metal e o argônio é um gás nobre. Portanto, a afirmação está errada.

V – O raio atômico cresce para a esquerda, portanto, o raio atômico do fósforo é maior que o do enxofre. Afirmação correta.

Gabarito: E

20. (ITA – 2019 – 1ª fase)



Considere as configurações eletrônicas do estado fundamental dos átomos X, Y e Z pertencentes ao segundo período da tabela periódica:



Com base nas estruturas de Lewis, sejam feitas as seguintes afirmações sobre íons e moléculas formados por esses átomos:

- I. A ordem das energias de ligação das moléculas diatômicas homonucleares é $X_2 > Y_2 > Z_2$.
- II. O cátion XY^+ tem maior distância interatômica de equilíbrio do que o ânion XY^- .
- III. As moléculas triatômicas YZ_2 e Y_3 têm geometria angular.
- IV. As moléculas X_2Y_2 e Y_2Z_2 apresentam ligações duplas.

Das afirmações acima, estão CORRETAS apenas:

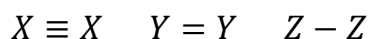
- a) I e III.
- b) II e III.
- c) II e IV.
- d) I e IV.
- e) II, III e IV.

Comentários

Os átomos X, Y e Z pertencem ao segundo período e foram fornecidas suas configurações eletrônicas. Portanto, já podemos concluir que X é o nitrogênio, Y é o oxigênio e Z é o flúor. Diante disso, vamos analisar as afirmações oferecidas.

De qualquer forma, já podemos notar que X tem 3 elétrons desemparelhados, Y tem 2 elétrons desemparelhados e Z tem apenas um. Portanto, X pode formar 3 ligações covalentes comuns, Y pode formar 2 e Z apenas uma.

I – Como o átomo X pode formar 3 ligações, a molécula X_2 é formada por uma ligação tripla. Já a molécula Y_2 é formada por uma ligação dupla e a molécula Z_2 é formada por uma ligação simples.



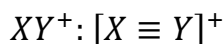
Como a ligação dupla é mais energética que a simples e a tripla é mais energética que a dupla, temos que a ordem das energias de ligação é, de fato, a sugerida no enunciado.

A molécula X_2 (ligação tripla) tem maior energia de ligação que a Y_2 (ligação dupla) que tem maior energia que a Z_2 (ligação simples). Item certo



II – O cátion XY^+ pode ser entendido como formado pela ligação entre o átomo X e o cátion Y^+ que teria 3 elétrons desemparelhados também. Portanto, o cátion citado é formado também por uma ligação tripla.

Já o ânion XY^- poderia ser entendido como formado entre o átomo Y e o ânion X^- , nesse caso, ambos teriam 2 elétrons desemparelhados. Dessa forma, a ligação formada é dupla.



Sendo assim, o cátion XY^+ apresenta distância de ligação mais curta. Item errado.

III – Para avaliar a geometria molecular, é preciso prestar atenção aos pares de elétrons isolados em torno do átomo central. Em ambas as moléculas, o átomo central possui um par de elétron isolado.

Sendo assim, ambas as moléculas são, de fato, angulares. Item correto.

É interessante notar que a molécula Y_3 é formada por uma ligação dupla e uma dativa que entram em ressonância.

Lembre-se também que a ligação dativa é igual à ligação covalente comum em todos os aspectos, por isso, é mais comumente representada pelo mesmo símbolo. Você também deve adotar essa representação quando você estiver resolvendo as questões discursivas da prova do ITA.

IV – A molécula Y_2Z_2 é formado apenas por ligações simples, tendo em vista que Y forma apenas duas ligações. Item errado.

Diante do exposto, apenas os itens I e III estão corretos.

Gabarito: A

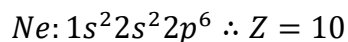
21. (IME – 2013 – 2ª Fase)

Escreva as fórmulas das substâncias estáveis, nas CNTP, formadas apenas pelos elementos ${}_{11}A^{23}$, ${}_{17}D^{34}$ e ${}_{10}E^{20}$, especificando os tipos de ligações químicas envolvidas.

Comentários

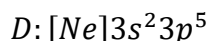
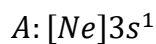


Questão bastante simples. O primeiro trabalho é identificar a família a que pertence cada um dos elementos pedidos. Para isso, é sempre útil nos lembrarmos dos números atômicos dos gases nobres. No caso, o neônio, cujo número atômico é igual a 10.



Portanto, o elemento **E** é um gás nobre do segundo período, portanto, não forma composto. Apenas a molécula monoatômica de neônio.

As configurações eletrônicas dos elementos **A** e **D** são:



Com base nas suas configurações eletrônicas no estado fundamental, concluímos que A é um metal alcalino (família I-A ou grupo 1) e que D é um halogênio (família VII-A ou grupo 17).

Sendo assim, o elemento A forma uma substância simples por ligação metálica. E o elemento D forma a substância simples D₂ por ligação covalente.

Por fim A e D podem formar o composto iônico AD, em que A se apresenta na forma de cátion A⁺ e D na forma de ânion D⁻.

Gabarito: discursiva

22. (ITA – 2016)

A energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio é -13,6 eV. Considerando todas as espécies químicas no estado gasoso e em seu estado eletrônico fundamental, é CORRETO afirmar que o valor absoluto:

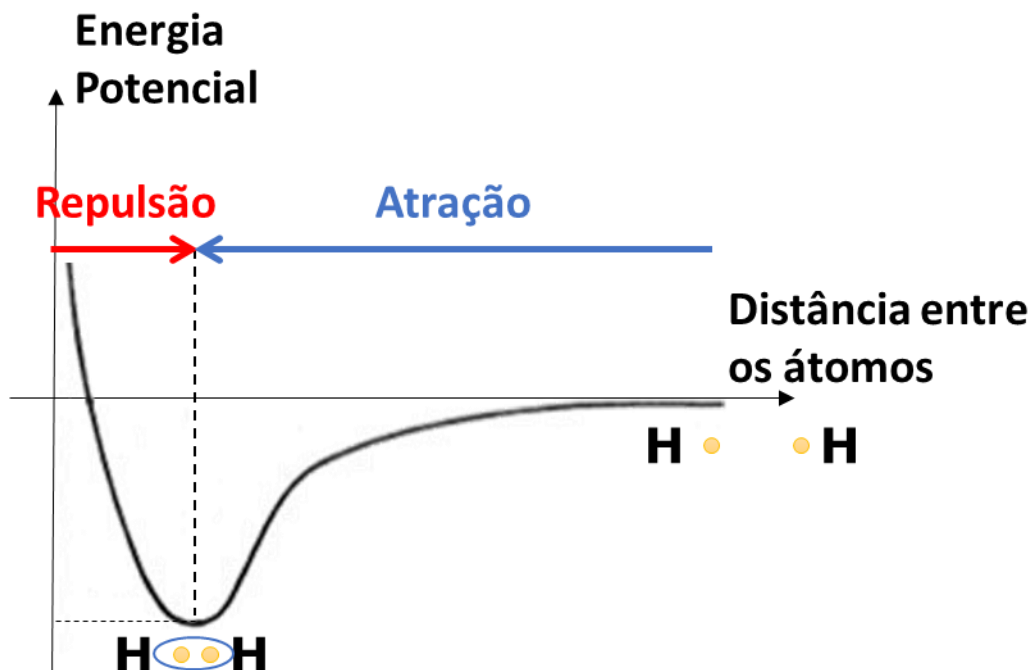
- da energia do orbital 1s do átomo de hélio é menor que 13,6 eV.
- da energia da molécula de H₂, no seu estado de mínima energia, é menor do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.
- da afinidade eletrônica do átomo de hidrogênio é igual a 13,6 eV.
- da soma das energias de dois átomos de deutério, infinitamente separados, é maior do que o valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.
- da energia do íon He⁺ é igual ao valor absoluto da soma das energias de dois átomos de hidrogênio infinitamente separados.

Comentários

Questão bem teórica por parte do ITA cobrando uma mistura entre Modelo Atômico de Bohr e Ligações Covalentes. Vamos analisar as afirmativas, lembrando que nos foi pedido para comparar os valores absolutos (ou seja, o número sem sinal).



- a) O enunciado foi bem impreciso. O átomo de hélio tem um próton a mais, portanto, a energia do seu orbital 1s é maior em valor absoluto ou mais negativa. Afirmação errada.
- b) A molécula de H₂, de fato, é mais estável que os dois átomos isolados. Porém, como a questão pediu em valor absoluto, o valor absoluto da energia de H₂ é maior, porque é mais negativa. Afirmação errada.



- c) A afinidade eletrônica não tem a ver com a energia do átomo. A energia do átomo no seu estado fundamental pode ser considerada como o simétrico da energia de ionização. Afirmação errada.
- d) Item polêmico. Os nêutrons não influenciam na energia da eletrosfera. Portanto, poderíamos marcar errado nesse item. Porém, os nêutrons influencia na energia de ligação nuclear e, de fato, o átomo de deutério é menos estável que o átomo de hidrogênio leve. Logo, a sua energia é menos negativa. Como a questão pediu em valor absoluto, o valor absoluto dos átomos de deutério é menor, não maior. Portanto, o item está errado em ambas as interpretações.
- e) A energia de íons monoelétrônicos depende do quadrado do número atômico.

$$E = RhcZ^2$$

Sendo assim, a energia do íon He⁺ é igual a quatro vezes a energia do hidrogênio leve, não duas vezes.

Portanto, todos os itens estão errados e a questão foi anulada.

Gabarito: Anulada

23. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

É uma evidência de que o tricloreto de alumínio (AlCl₃) apresenta um considerável caráter molecular o fato de que essa substância:

- a) Apresenta baixo ponto de fusão.



- b) É bastante solúvel em etanol.
- c) É formado por dois não-metais.
- d) Reage violentamente com a água.
- e) Apresenta grande massa molar.

Comentários

Apesar de ser formado por um metal e um ametal (letra C está errada), o tricloreto de alumínio é molecular e apresenta propriedades típicas de compostos moleculares.

Uma dessas propriedades é o baixo ponto de fusão, que é de 180 °C. Em comparação, o fluoreto de alumínio (AlF_3), que é iônico, possui o ponto de fusão de 1040 °C, o que é muito superior. Portanto, a letra A é o gabarito.

A solubilidade em etanol não é capaz de dizer muito a respeito do tricloreto de alumínio, pois o etanol é capaz de dissolver tanto substâncias moleculares polares, como o éter, como alguns compostos iônicos. Logo, a letra B está errada. A título de curiosidade, a solubilidade dos compostos iônicos no etanol é baixa, porque esse composto é bem menos polar que a água.

De fato, o tricloreto de alumínio reage violentamente com a água, mas a água é capaz de reagir tanto com compostos iônicos como com compostos covalentes. Portanto, esse também não pode ser um indicativo. Logo, a letra D está errada.

Finalmente, existem compostos iônicos com grande massa molar, portanto, não é nenhum indicativo. A letra E está errada.

Gabarito: A

24. (ITA – 2017 – adaptada)

II – O momento dipolar elétrico total da molécula de XeF_4 é maior do que o da molécula de XeF_2 .

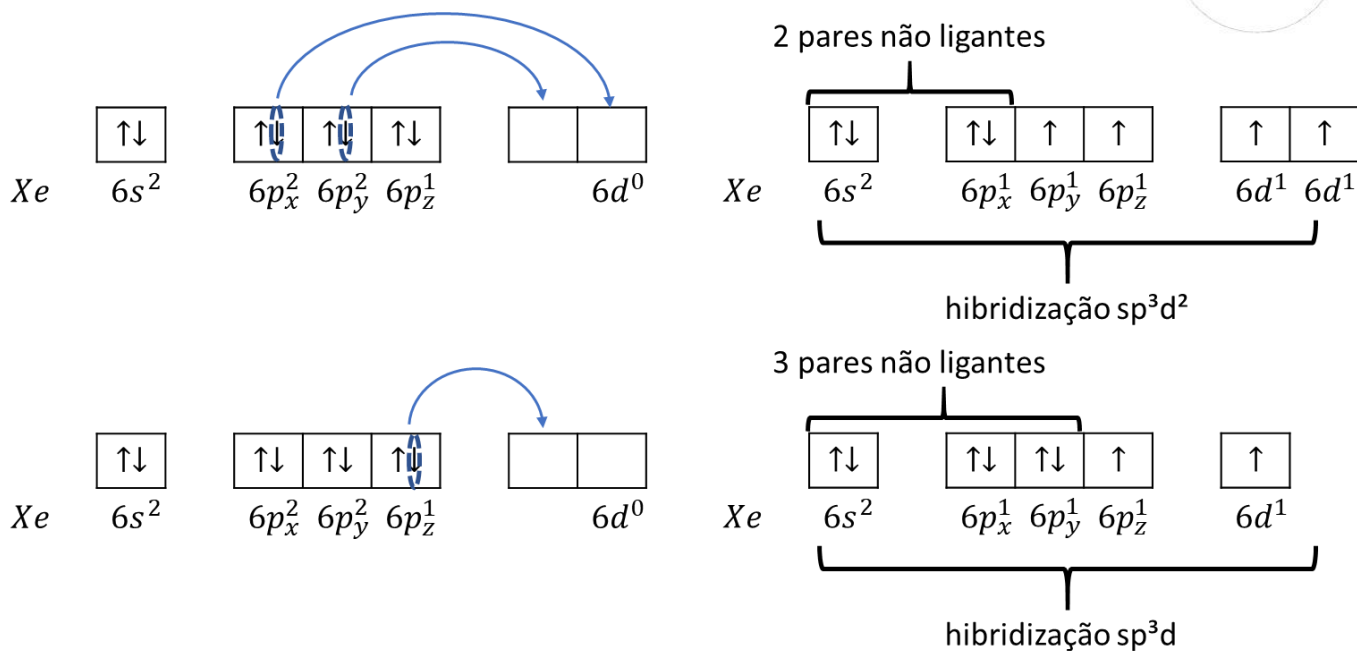
III – A energia necessária para quebrar a molécula de F_2 é maior do que a energia necessária para quebrar a molécula de O_2 .

Das proposições acima, está (ã) CORRETA(S):

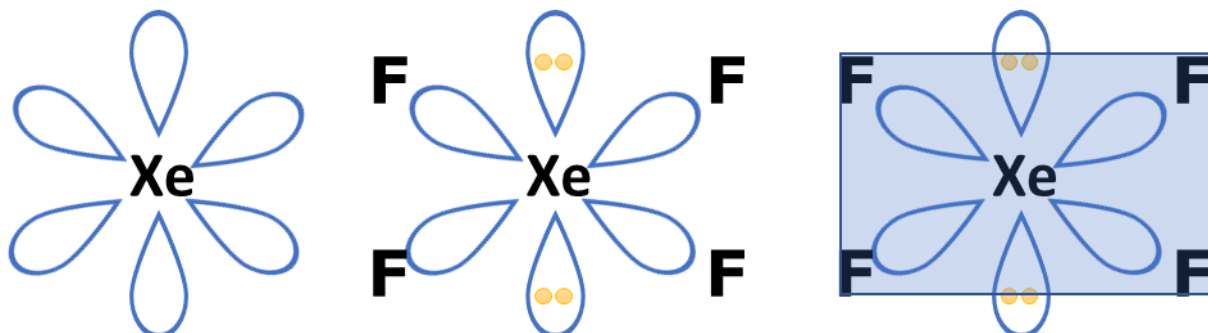
Comentários

II – Precisamos primeiramente obter os estados excitados do xenônio que justificam a formação de 4 ligações no XeF_4 e 2 ligações no XeF_2 para





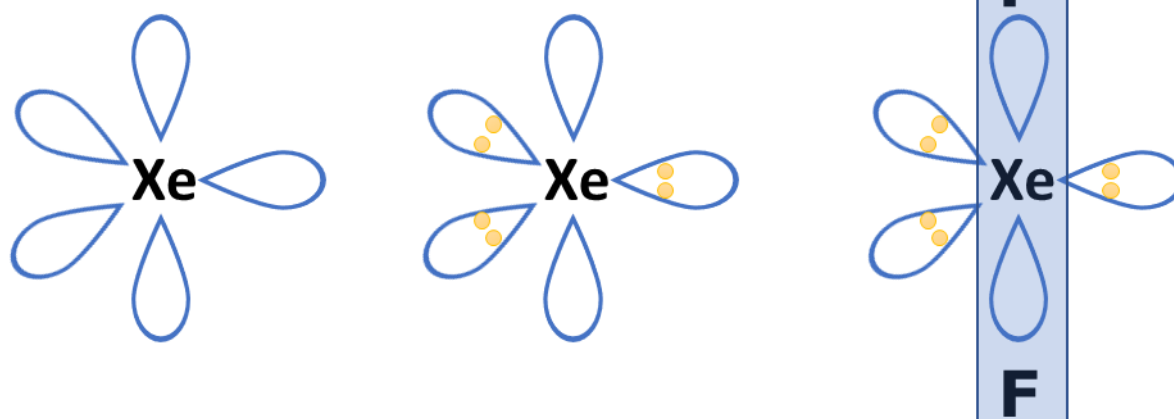
A hibridização sp³d² é octaédrica. Devemos seguir o procedimento em três passos: colocar os 6 orbitais híbridos em torno do átomo central, que é o xenônio (Xe); posicionar os pares de elétrons nos orbitais mais confortáveis para eles – no caso da geometria octaédrica, os seis orbitais são iguais; determinar a geometria pela figura formada pelos átomos presentes na molécula.



Portanto, a geometria do XeF₄ é quadrada plana, portanto, é apolar. Automaticamente o item II está errado. Porém, é interessante fazermos o mesmo procedimento para o XeF₂ a fim de treinarmos mais.

Na molécula XeF₂, o xenônio tem hibridização sp³d, que é bipiramidal de base triangular. Os elétrons devem ser posicionados no plano triangular, que são as posições mais confortáveis.





Sendo assim, a molécula XeF_2 é linear, logo também é apolar.

III – A molécula de F_2 é formada por uma ligação simples, enquanto que O_2 é formada por uma ligação dupla. Portanto, só por isso, é de se esperar que a energia de ligação no O_2 seja maior. Além disso, convém destacar que a molécula de flúor gasoso (F_2) possui energia de ligação menor do que o esperado, o que a torna extremamente reatividade e, por isso, o flúor somente pode ser encontrado na superfície da Terra na forma de íon floreto (F^-) associado a metais, formando sais.

Gabarito: Nenhuma

25. (IME – 2019 – 1ª Fase)

Assinale a alternativa VERDADEIRA:

- a) A energia de ligação na molécula NO é maior que no íon NO^+ .
- b) A energia de ligação na molécula de CO é maior que no íon CO^+ .
- c) A molécula de O_2 tem maior energia de ligação que os íons O_2^+ e O_2^- .
- d) A ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ tem o dobro da energia de ligação da ligação simples $\text{C}-\text{C}$.
- e) O íon NO^- é mais estável que o íon NO^+ .

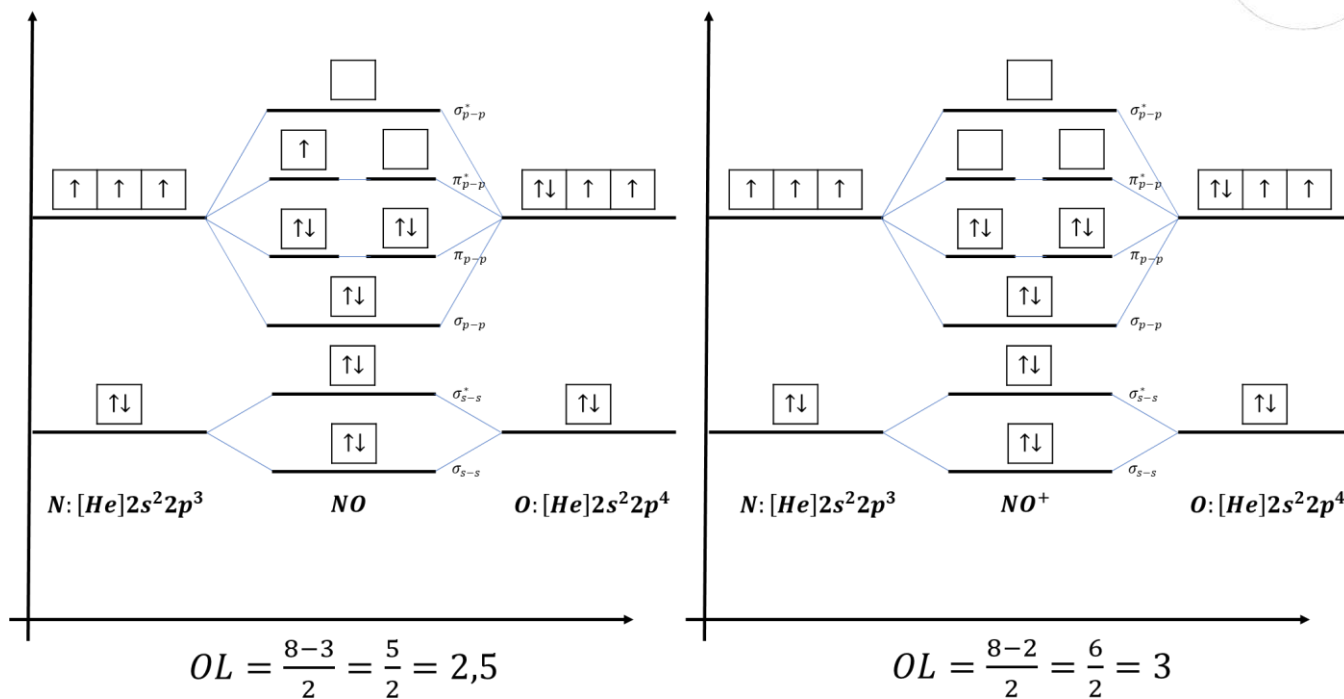
Comentários

Como todas as espécies químicas envolvidas na questão são biatômicas, considero ser bastante útil a Teoria do Orbital Molecular para analisar os itens da questão individualmente.

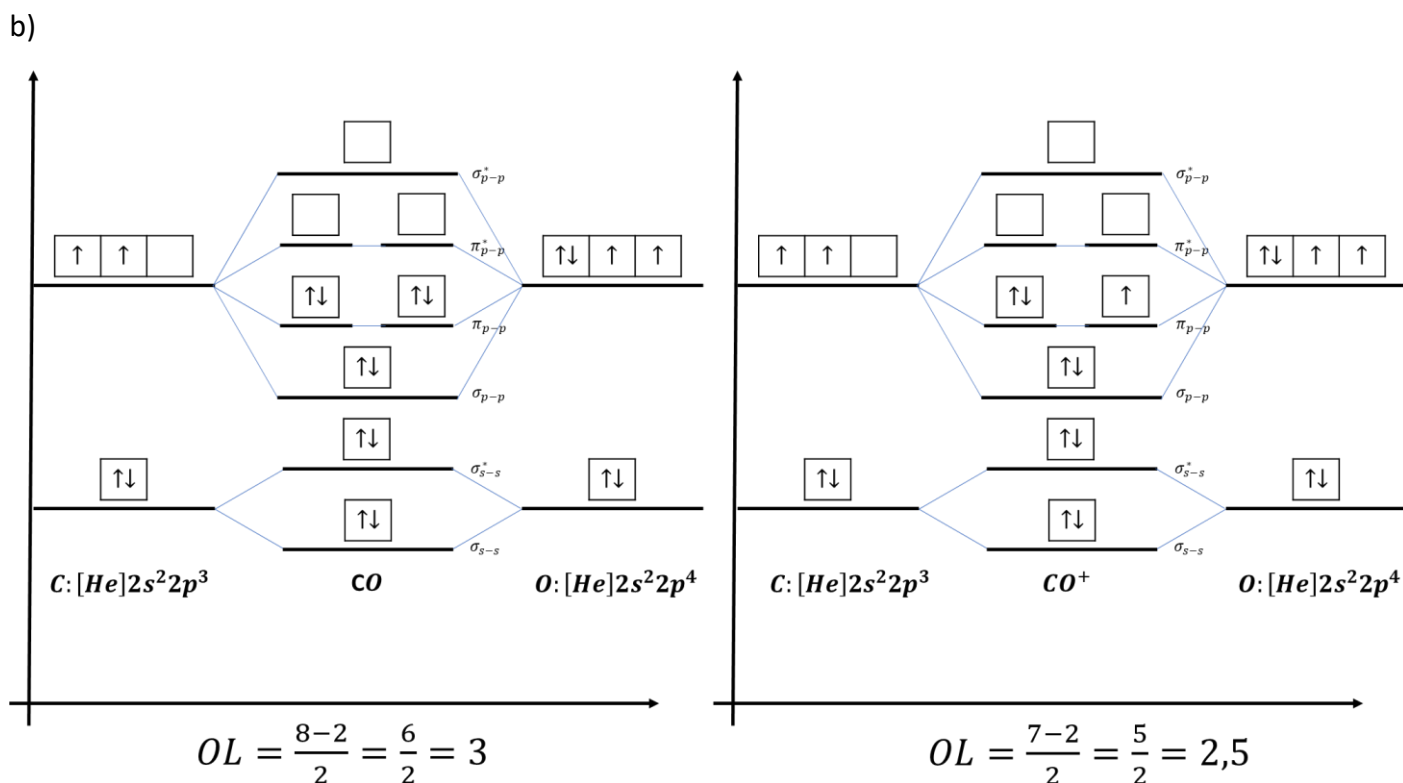
Nas questões de prova, o meu conselho é utilizar essa teoria quando as moléculas são biatômicas. Caso tenham mais átomos, pode ficar difícil aplicar os orbitais moleculares, então, as Estruturas de Lewis podem ser mais convenientes.

- a) Na letra A,





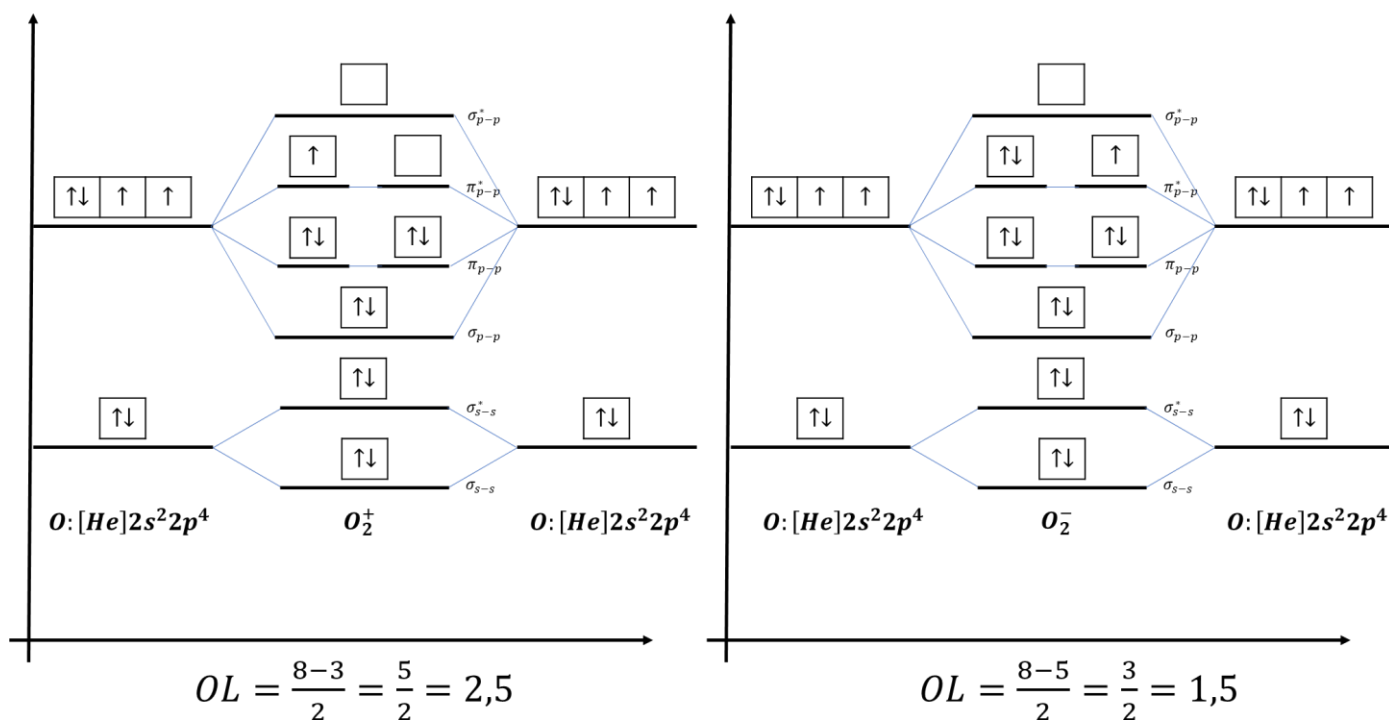
A molécula de NO possui ordem de ligação 2,5; enquanto que o íon NO⁺ possui ordem de ligação igual a 3. Portanto, o íon NO⁺ deve apresentar uma ligação mais forte. Afirmação falsa.



A molécula CO possui ordem de ligação igual a 3, que é maior que a ordem de ligação do íon CO⁺, portanto, a molécula, de fato, possui maior energia de ligação. Afirmação verdadeira.



c) Vejamos as configurações dos íons pedidos.

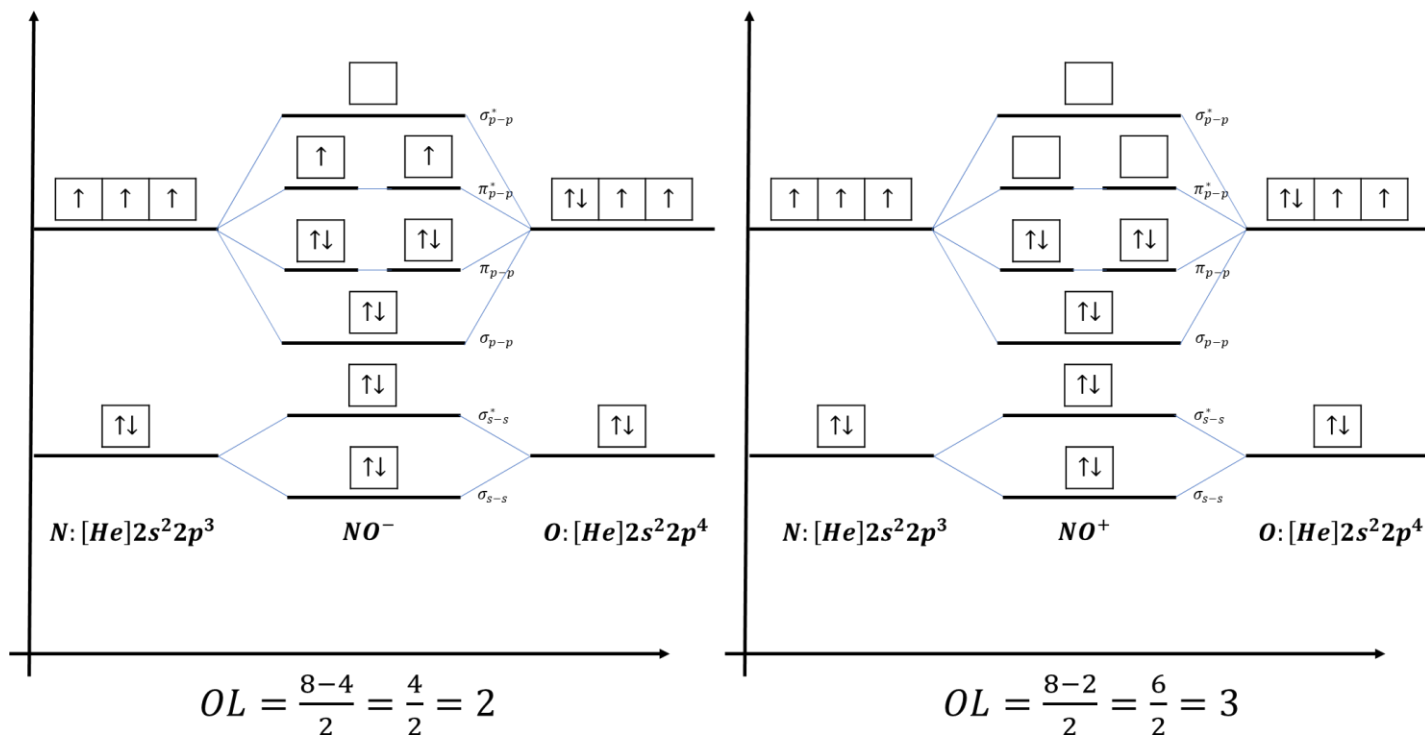


A molécula de O₂ possui ordem de ligação igual a 2. Portanto, ela possui maior energia de ligação que o íon O₂⁻, mas possui menor energia de ligação que o íon O₂⁺.

d) Uma ligação dupla é sempre mais forte que uma ligação simples, porém, nunca será o dobro. Isso acontece, porque a simples é formada somente por uma ligação sigma, já a ligação dupla é formada por uma ligação sigma e uma pi.

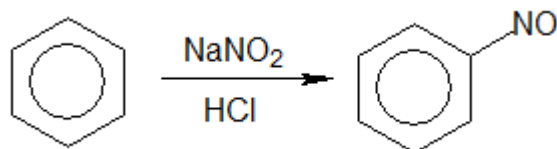
A ligação pi é mais fraca que a ligação sigma. Portanto, a energia da ligação dupla será sempre maior que a da ligação simples, porém, nunca será o dobro da intensidade.

e) Mais uma vez, construiremos os diagramas dos orbitais moleculares para os dois íons citados.



Concluimos que o íon NO^+ possui ordem de ligação igual a 3, portanto, deve possuir maior energia de ligação que o íon NO^- .

E, de fato, o íon NO^+ se forma em algumas circunstâncias, como, por exemplo, na reação entre o benzeno e o HNO_2 em meio ácido.



Eu discordo do termo utilizado pela questão “mais estável”, porque a energia de ligação não é o único fator a ser considerado na questão da estabilidade de um íon. Porém, seguindo a ideia da questão, por apresentar maior energia de ligação, o íon mais estável deve ser o NO^+ . Afirmação errada.

Gabarito: B

26. (ITA – 2018)

Entre as substâncias CH_4 , CH_3Cl , CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CHBr_3 e CBr_4 .

- CBr_4 é a de maior ponto de ebulição.
- CH_2Br_2 é mais volátil que o CH_2Cl_2 .
- CHBr_3 tem maior pressão de vapor que o CH_3Cl .
- CH_4 é a de maior força de interação intermolecular.

e) Quatro dessas moléculas são apolares.

Comentários

Questão fumegante por parte do ITA. Precisamos saber que os haletos derivados do metano, com exceção dos fluoretos, são pouco polares. Por isso, o principal fator que determina a sua temperatura de ebulição é a massa, não a polaridade. Por isso, o haleto de maior massa, que é o CBr_4 , é o que possui a maior temperatura de ebulição. Essa conclusão aponta para o gabarito na letra A.

Embora o gabarito seja bastante difícil, é mais fácil eliminar as demais. CH_2Br_2 apresenta maior massa que CH_2Cl_2 , portanto, deve ser menos volátil. Logo, a letra B está errada.

CHBr_3 e CHCl_3 possuem aproximadamente a mesma polaridade, mas o primeiro tem maior massa, portanto, deve ser menos volátil. Logo, a letra C está errada.

CH_4 é o mais leve, portanto, apresenta menor interação intermolecular. Logo, a letra D está errada.

Por fim, somente duas moléculas são completamente apolares: CH_4 e CBr_4 . Todas as demais possuem uma pequena polaridade.

Composto	Temperatura de Ebulição (°C)
CH_4	-161,5
CH_3Cl	-24,2
CH_2Br_2	96,9
CH_2Cl_2	39,6
CHBr_3	149,1
CBr_4	189,5

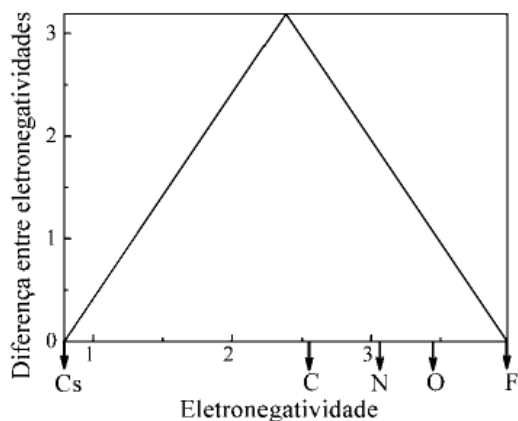
A título de análise, seguem as temperaturas de ebulição dos compostos citados na questão.

Gabarito: A

27. (ITA – 2017)

O diagrama de van Arkel-Ketelar apresenta uma visão integrada das ligações químicas de compostos binários, representando os três tipos clássicos de ligação nos vértices de um triângulo. Os vértices esquerdo e direito da base correspondem, respectivamente, aos elementos menos e mais eletronegativos, enquanto o vértice superior do triângulo representa o composto puramente iônico. Com base no diagrama, assinale a opção que apresenta o composto binário de maior caráter covalente.





- a) CCl_4
- b) C_3N_4
- c) CO_2
- d) NO
- e) OF_2

Comentários

Questão bastante interessante.

Um composto é tipicamente covalente quando:

- É formado por elementos bastante eletronegativos;
- A diferença de eletronegatividade entre os elementos é pequena.

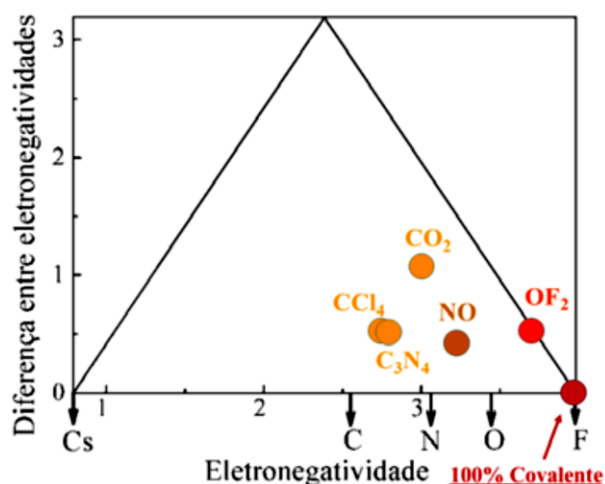
Sendo assim, as duas moléculas que melhor atendem a essas duas condições são o monóxido de nitrogênio (NO) e o fluoreto de oxigênio (OF_2). Considero certa maldade do examinador fazer o aluno escolher entre elas.

Por um lado, o OF_2 é formado por dois elementos mais eletronegativos do que o NO . Por outro lado, a diferença de eletronegatividade entre nitrogênio e oxigênio é menor.

De acordo com o ITA,

Quanto mais próximo um dado composto estiver do vértice direito no diagrama de van Arkel-Ketelaar apresentado, maior será o caráter covalente da ligação química. Assim, não basta analisar apenas o valor da diferença entre eletronegatividades, mas também o valor da eletronegatividade do composto. Os compostos dados no enunciado foram posicionados no diagrama mostrado a seguir, onde se verifica que o composto OF_2 é o que se encontra mais próximo do vértice direito, logo apresenta o maior caráter covalente.

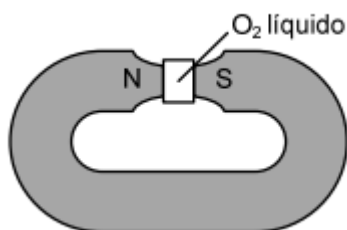




Gabarito: E

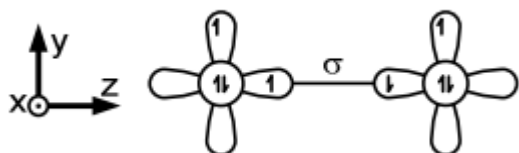
28. (IME – 2014 – 1ª Fase)

Um experimento clássico indica que o oxigênio molecular (O_2) exibe propriedades magnéticas no seu estado fundamental. O experimento consiste em fazer passar oxigênio líquido pelos polos de um ímã. Observa-se que o oxigênio fica retido, como mostra a figura a seguir:

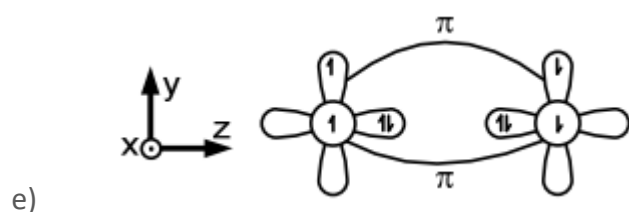
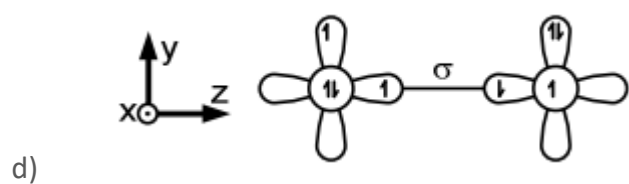
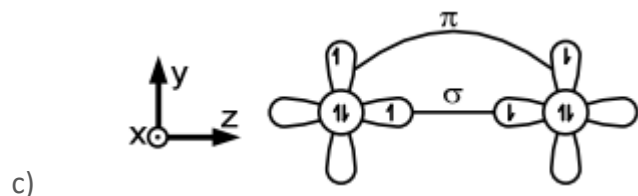
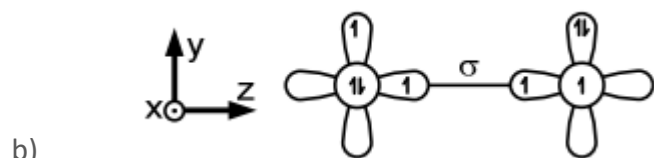


Nas alternativas abaixo, são apresentados os orbitais 2p de dois átomos de oxigênio e o spin dos elétrons que ocupam seus orbitais atômicos. Também são apresentadas possíveis interações químicas que podem resultar em ligações químicas estabelecidas entre esses dois átomos.

Considerando a observação experimental e os requisitos eletrônicos e energéticos para o estabelecimento de ligações químicas, indique qual das alternativas abaixo representa melhor o O_2 no estado fundamental.



a)

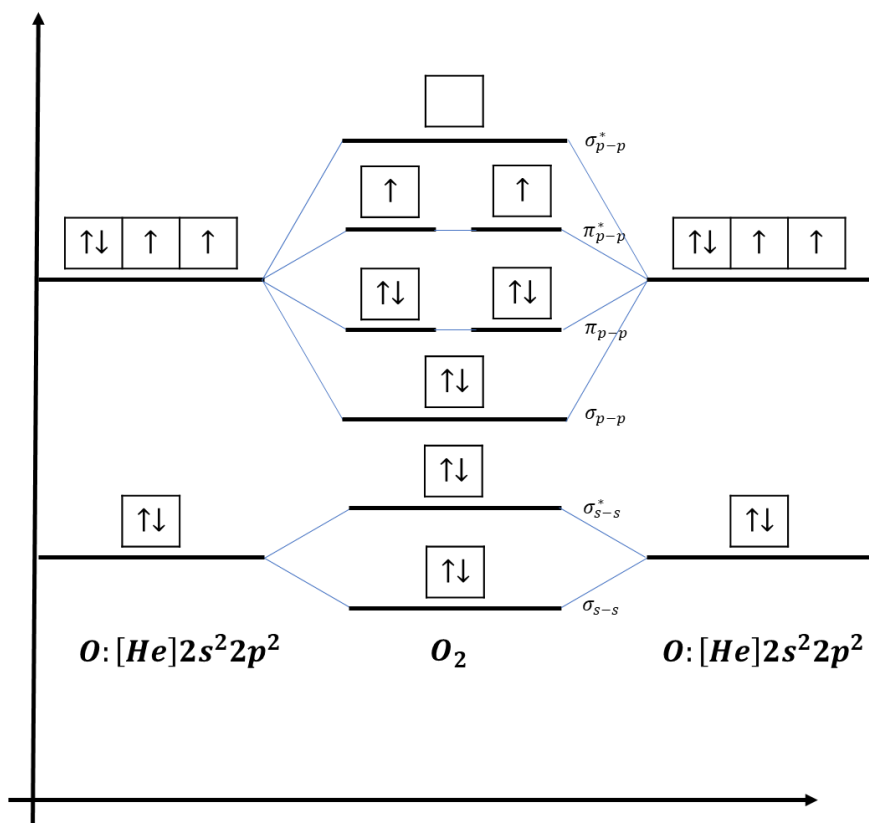


Comentários

A meu ver, a questão ficou bem confusa. O aluno precisa entender bem a notação. O eixo x foi representado como para dentro do plano do papel.

Bom, vejamos a configuração eletrônica da molécula de O_2 à luz da Teoria do Orbital Molecular.





Notemos que, em relação aos seus orbitais **2p**, essa molécula é formada por:

- Uma ligação sigma que deve acontecer no eixo que une os átomos, no caso, o eixo “z”;
- Duas ligações pi completas, sendo uma no eixo “y” e outra no eixo “x”;
- Duas meias ligações pi, sendo uma no eixo “y” e outra no eixo “x”.

Na letra A, tem-se, de fato uma ligação sigma. Porém, no eixo “x”, tem-se duas ligações pi completas, o que está em desacordo com o modelo previsto. Deveria ser uma ligação pi completa e outra incompleta.

Na letra B, tem-se uma ligação sigma no eixo “z” com dois elétrons de spins paralelos, o que viola o Princípio da Exclusão de Pauli. Os dois elétrons de um mesmo orbital devem ter spins opostos.

Na letra C, tem-se também duas ligações pi completas no eixo “x”, violando o modelo previsto.

Na letra E, tem-se quatro elétrons alocados na ligação sigma, o que está em desacordo com o modelo, que prevê apenas dois elétrons.

Na letra D, tem-se uma ligação sigma no eixo “z”. Uma ligação pi completa no eixo “x” (visualizada no átomo da esquerda) e uma ligação incompleta também no eixo “x” (visualizada no átomo da direita). No eixo “y”, tem-se uma ligação incompleta (visualizada no átomo da esquerda) e uma ligação completa (visualizada no átomo da direita). Sendo assim, ela abrange todas as ligações previstas no modelo da Teoria do Orbital Molecular. E é o nosso gabarito.

Gabarito: D



29. (IME – 2008)

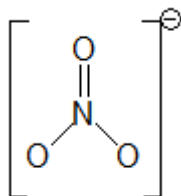
Assinale a alternativa correta:

- a) O número máximo de ligações covalentes possível para os elementos da família dos calcogênios é 2.
- b) O nitrato de sódio (NaNO_3) é um composto iônico que apresenta ligações covalentes.
- c) Uma molécula com ligações polares é uma molécula polar.
- d) Não existe força de atração eletrostática entre moléculas apolares.
- e) As forças de atração entre as moléculas do ácido iodídrico são denominadas ligações de hidrogênio.

Comentários

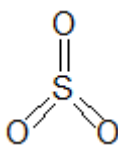
Uma questão bem teórica por parte do IME.

- a) Os calcogênios (família VI-A ou grupo 16) possuem 6 elétrons na camada de valência. Em regra, formam duas ligações. Porém, à exceção do oxigênio, os demais calcogênios possuem e podem utilizar orbitais **d**. Com isso, podem formar 4 ou 6 ligações, como no caso dos compostos SF_4 e SF_6 . Alternativa errada.
- b) O nitrato de sódio possui ligações covalentes entre nitrogênio e oxigênio no ânion nitrato (NO_3^-).



Convém ressaltar que as três ligações do nitrato são intermediárias entre simples e dupla, já que o íon possui estruturas de ressonância. Dentre as ligações simples que desenhamos, uma delas é comum e a outra é dativa para que todos os átomos passem a ter 8 elétrons na camada de valência. Alternativa correta.

- c) Uma molécula formada por várias ligações polares pode ser apolar, se houver compensação entre os momentos devido à geometria. É o caso do trióxido de enxofre (SO_3), que é formado por três ligações $\text{S}=\text{O}$ polares, mas a molécula como um todo é apolar, já que os vetores se equilibram. Alternativa errada.



- d) Entre duas moléculas apolares, existem as interações de London, que são fracas, mas existem. Alternativa errada.



- e) As ligações de hidrogênio somente acontecem quando o hidrogênio forma ligações covalentes com FON (flúor, oxigênio e nitrogênio). O iodo não está na lista, portanto, as interações intermoleculares no ácido iodídrico (HI) são dipolo permanente-dipolo permanente. Alternativa errada.

Gabarito: B

30. (IME – 2008)

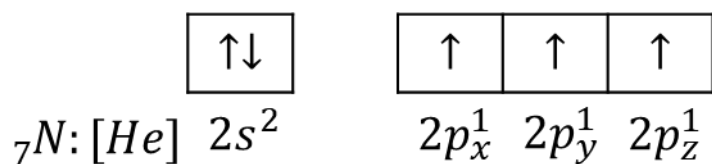
Segundo a teoria dos orbitais, as ligações covalentes são formadas a partir da interpenetração dos orbitais atômicos. Esta interpenetração leva à formação de orbitais moleculares. Considerando uma molécula de N_2 , cujos núcleos atômicos estão localizados ao longo do eixo z, assinale a afirmação correta. (Dado: número atômico do nitrogênio = 7)

- a) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital σ_{px-px} .
b) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital σ_{s-s} .
c) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital σ_{pz-pz} .
d) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por três orbitais σ_{s-s} .
e) O N_2 possui uma ligação tripla constituída por duas ligações orbitais σ_{s-s} e uma ligação π .

Comentários

Uma ligação tripla é formada por uma ligação sigma e duas pi. A ligação sigma ocorre no eixo que une os átomos, portanto, só pode ser o eixo z.

A ligação sigma deve ser necessariamente entre orbitais **p**, não podendo ser entre orbitais **s**, porque os orbitais **s** no nitrogênio já estão preenchidos, portanto, não podem formar ligações.



Portanto, as letras B, D e E estão erradas.

O erro da letra A é afirmar que a ligação sigma ocorre no eixo x, que não é o mesmo eixo da molécula.

Gabarito: C

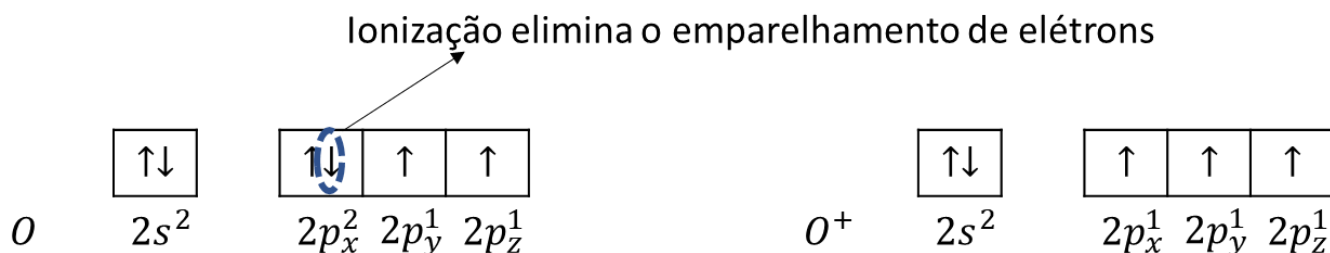
31. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



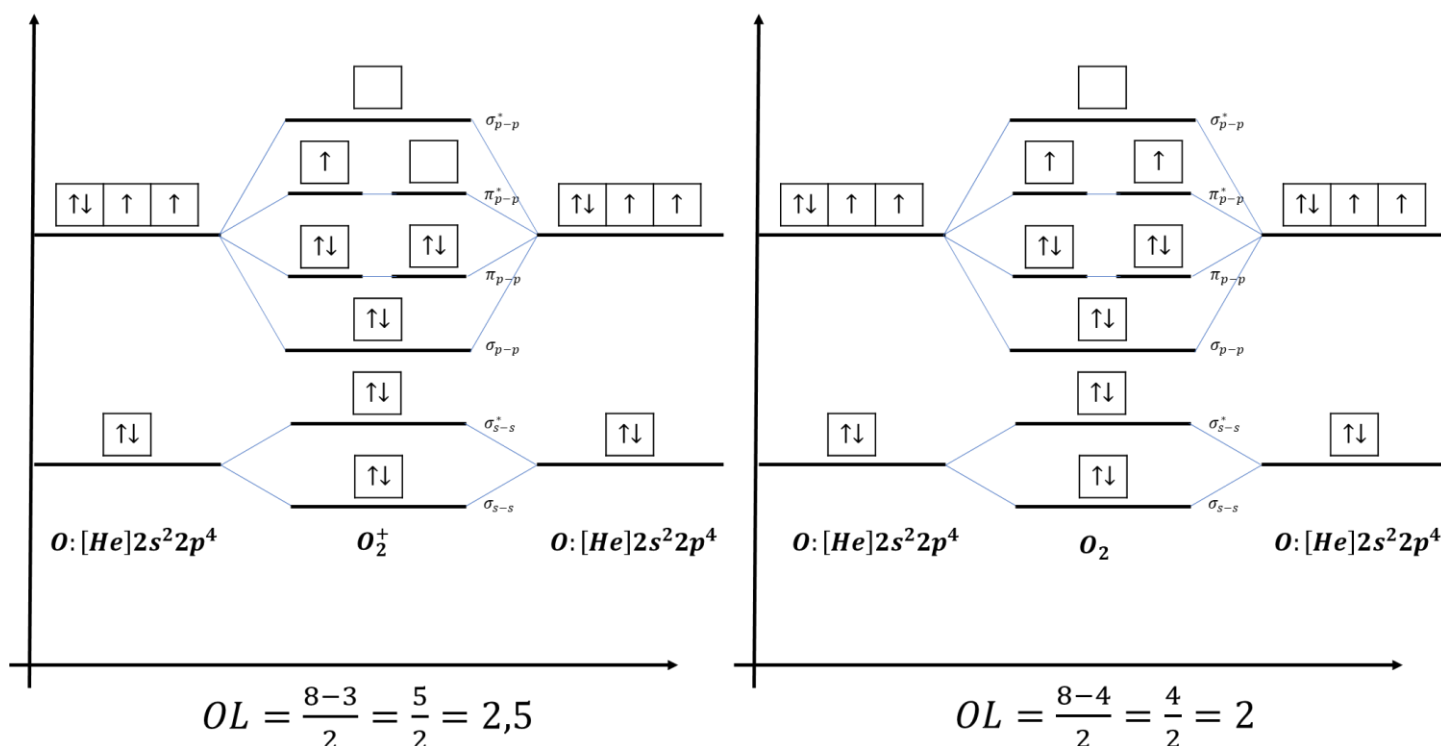
Em geral, os cátions são formados por elementos metálicos. Porém, em algumas situações, não-metais podem formar cátions. Cite um exemplo de um cátion formado por um não-metal e explique a sua estabilidade.

Comentários

O oxigênio (O) possui energia de ionização muito baixa, porque ionizar um dos seus elétrons implicaria desemparelhá-los.



O principal cátion formado pelo oxigênio é o cátion oxigenilo (O_2^+).



O cátion O_2^{2+} é mais difícil de ser observado. Embora ele teoricamente apresentaria ordem de ligação igual a 3, o raio atômico do oxigênio já é muito pequeno e a ligação O_2 já é muito curta, por isso, o gasto de energia para retirar-lhe dois elétrons é muito grande

Gabarito: discursiva

32. (IME – 2013)



Com respeito aos orbitais atômicos e à teoria da ligação de valência, assinale a alternativa **INCORRETA**.

- a) Um orbital atômico híbrido sp^3 tem 25% de caráter **s** e 75% de caráter **p**.
- b) Um elétron **2s** passa mais tempo do que um elétron **2p** numa região esférica centrada no núcleo e bem próxima deste.
- c) Os elétrons em orbitais híbridos de um carbono sp^3 percebem um efeito de atração elétrica do núcleo de carbono maior do que os elétrons em orbitais híbridos de um carbono que apresenta hibridização **sp**.
- d) Uma ligação tripla representa uma ligação σ e duas ligações π .
- e) A energia dos orbitais **p** de um átomo aumenta de **2p** para **3p**, deste para **4p**, e assim por diante.

Comentários

Uma questão profundamente teórica sobre os orbitais híbridos.

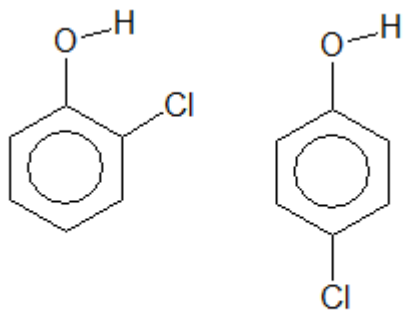
- a) De fato, o orbital sp^3 é formado por um orbital **s** e 3 orbitais **p**, portanto, ele tem 25% de caráter **s** e 75% de caráter **p**. Alternativa correta.
- b) O orbital **s** é mais penetrante que o orbital **p**, portanto, os elétrons **2s** realmente têm maior probabilidade de serem encontrados numa região mais próxima do núcleo do que os elétrons **2p**. Alternativa correta.
- c) O orbital **sp** possui 50% de caráter **s**, enquanto que o sp^3 possui apenas 25%. Sendo assim, o orbital **sp** é mais penetrante que o orbital sp^3 . Logo, os elétrons do orbital **sp** sentem maior atração nuclear que os elétrons sp^3 . Alternativa incorreta.
- d) De fato, uma ligação tripla é formada por uma ligação sigma e duas ligações pi. Alternativa correta.
- e) Com certeza, quanto maior o nível de energia, maior será a energia do orbital.

Gabarito: C

33. (ITA – 2017 – adaptada)

Considere as substâncias ortoclorofenol e paraclorofenol, cujas fórmulas estruturais estão escritas a seguir.





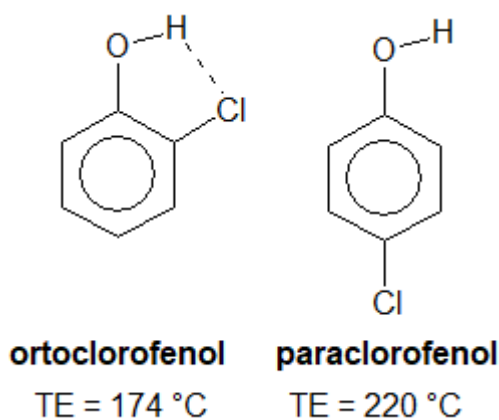
ortoclorofenol **paraclorofenol**

Qual das duas substâncias tem maior ponto de ebulição? Justifique sua resposta.

Comentários

O ortoclorofenol é certamente mais polar que o paraclorofenol, porque, no segundo caso, os vetores de momento produzidos pelo grupo –OH e pelo grupo –Cl estão em sentidos opostos, portanto, se subtraem.

Porém, o que acontece é que, como o grupo –Cl está muito próximo do grupo –OH, no ortoclorofenol, existe a possibilidade de formação de **ligações de hidrogênio intramoleculares**, ou seja, no interior da própria molécula. Essas ligações não contribuem para o aumento da temperatura de ebulição.



As ligações de hidrogênio ilustradas na Figura 92 não contribuem para o aumento da temperatura de ebulição. Portanto, no ortoclorofenol, parte das possíveis interações é desperdiçada no interior da própria molécula.

No caso do paraclorofenol, todos os hidrogênios formam ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. Devido à maior formação de interações intermoleculares, o para apresenta maior temperatura de ebulição que o orto.

Gabarito: paraclorofenol

34. (OBQ-2007)

A respeito de algumas moléculas, explique:

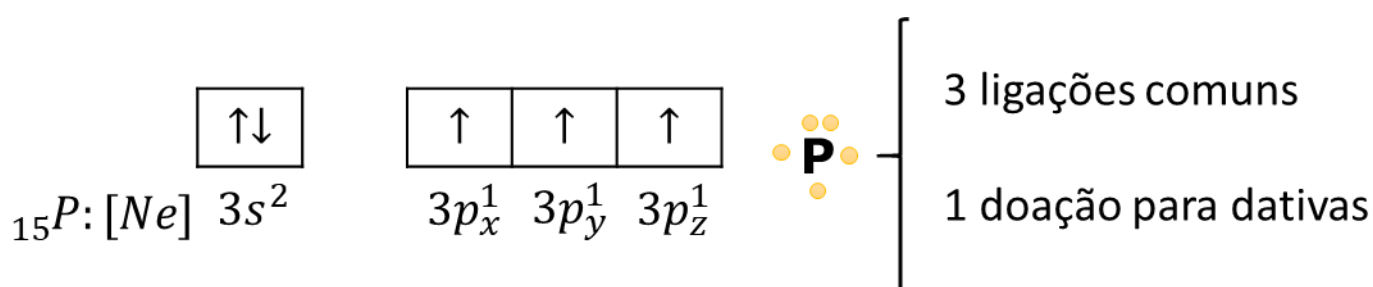
- a) Por que existem PCl_3 , PCl_5 e NCl_3 , mas não existe NCl_5 ?
b) Por que existem PCl_3 , PCl_5 e PH_3 , mas não existe PH_5 ?

Comentários

Questão bastante interessante.

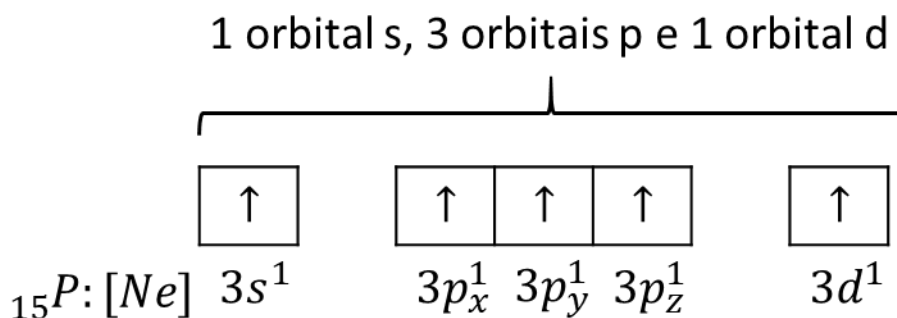
O primeiro ponto a se comentar é que as moléculas PH_3 , PCl_3 e NCl_3 se baseiam nas configurações eletrônicas no estado fundamental do fósforo e do nitrogênio. Esses elementos pertencem à família V-A (ou grupo 15), portanto possuem 5 elétrons na camada de valência.

Tanto o fósforo como o nitrogênio possuem a seguinte configuração na camada de valência.



A molécula PCl_5 requer que o fósforo seja capaz de formar cinco ligações. Isso é possível, porque o elemento pertence ao terceiro período, logo pode utilizar orbitais **d**.

No caso do fósforo, é possível considerar o seguinte estado excitado, em que o elemento apresenta 5 elétrons desemparelhados e pode formar 5 ligações.



No caso do nitrogênio, tal estado excitado não é possível, porque esse elemento pertence ao segundo período, logo, não pode utilizar orbitais **d**, já que os orbitais **2d** não existem.

É importante destacar que a formação do estado excitado em que o fósforo apresenta 5 elétrons desemparelhados requer absorção de energia. Essa energia absorvida é compensada pela formação de um maior número de ligações P – Cl, que libera bastante energia.

Porém, a ligação P – H é bem menos polar que a ligação P – Cl, portanto, tem menor energia de ligação. Sendo assim, a formação de 5 ligações P – H pode não ser suficiente para compensar o gasto energético para excitar o fósforo, tornando o composto PH_5 inviável.

Gabarito: discursiva



35. (IME – 2007)

A teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência foi desenvolvida pelo pesquisador canadense Ronald J. Gillespie, em 1957. Esta teoria permite prever a forma geométrica de uma molécula. O modelo descreve que, ao redor do átomo central, os pares eletrônicos ligantes e os não ligantes se repelem, tendendo a ficar tão afastados quanto possível, de forma que a molécula tenha máxima estabilidade.

A seguir, são expressas algumas correlações entre nome, geometria molecular e polaridade de algumas substâncias.

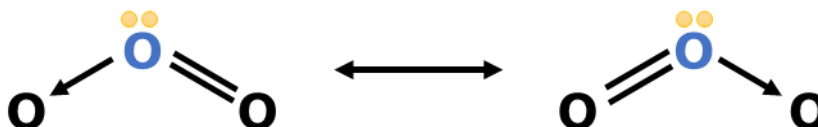
Correlação	Nome da substância	Geometria da molécula	Polaridade
I	Ozônio	Angular	Polar
II	Trifluoreto de boro	Trigonal planar	Apolar
III	Dióxido de nitrogênio	Linear	Apolar
IV	Amônia	Pirâmide trigonal	Polar
V	Pentacloreto de fósforo	Bipirâmide trigonal	Apolar

Assinale a correlação falsa.

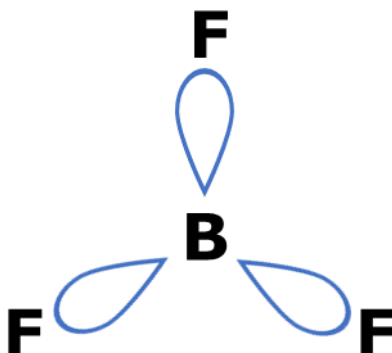
- a) I
- b) II
- c) III
- d) IV
- e) V

Comentários

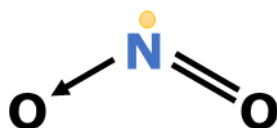
O ozônio, de fato, é angular. Como o átomo central em azul está uma situação diferente dos demais átomos, existe uma diferença de eletronegatividade. Portanto, a molécula de ozônio é polar. A correlação I é verdadeira.



No trifluoreto de boro (BF_3), o boro usa todos os 3 elétrons da sua camada de valência para formar ligações. Portanto, não possui nenhum par de elétrons não-ligante à sua volta. Sendo assim, os três ligantes se organizam em um arranjo trigonal, que faz a molécula ser apolar, logo, a correlação II é verdadeira.

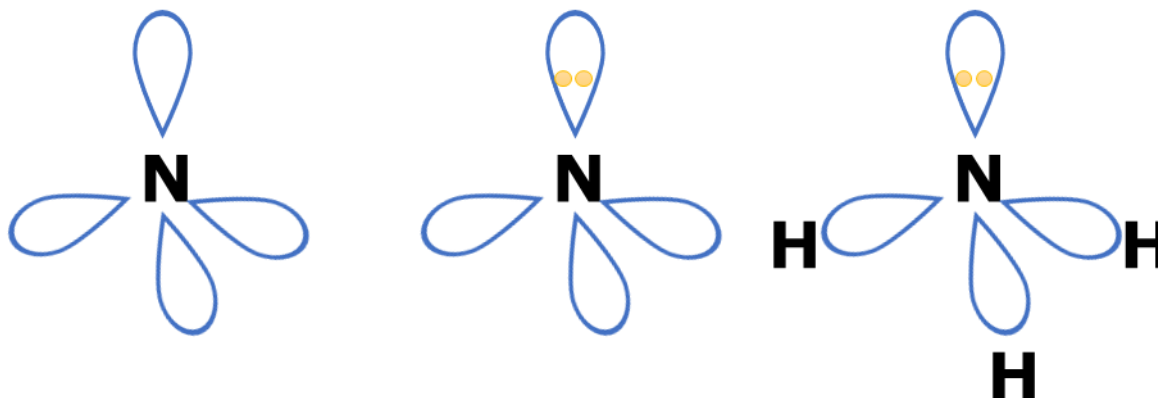


O dióxido de nitrogênio não é linear, porque existe um elétron isolado em torno do átomo de nitrogênio.



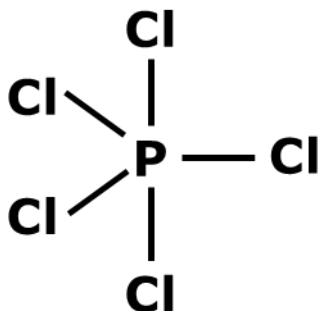
O dióxido de nitrogênio (NO_2) é, portanto, polar. A correlação III é falsa.

A amônia, de fato, é piramidal devido à presença do par de elétrons não-ligante em torno do átomo de nitrogênio. A correlação IV é verdadeira.



No pentacloreto de fósforo (PCl_5), o fósforo utiliza todos os seus 5 elétrons de valência para formar as 5 ligações com átomos de cloro. Portanto, trata-se, realmente, de um caso de geometria bipiramidal trigonal, que é apolar. Exatamente como prevê a correlação V.





Gabarito: C

36. (IME – 2008)

Para cada molécula abaixo:

I – BeH₂

II – BCl₃

III – Ácido fluorídrico

IV – H₂S

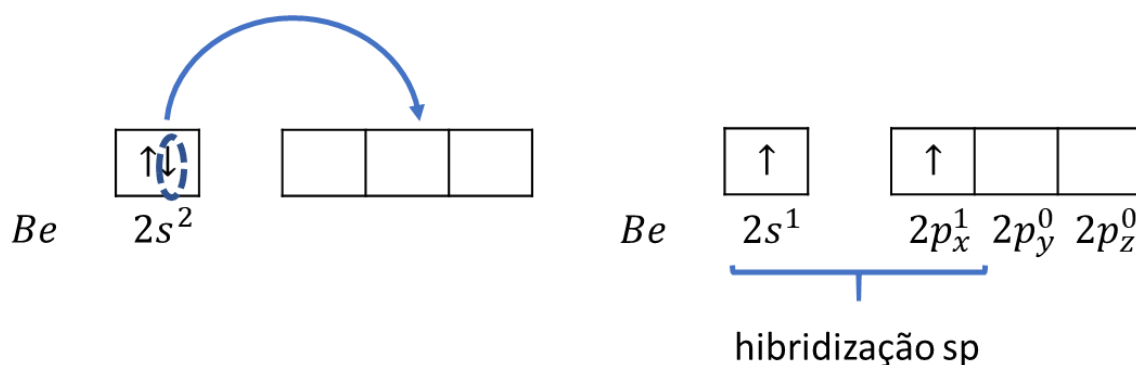
V – Pentacloreto de antimônio

a) desenhe a fórmula estrutural, indicando a direção e o sentido dos vetores momento dipolar correspondentes a cada ligação química; e

b) responda se a molécula é polar ou apolar, justificando.

Comentários

O berílio é da família II-A (ou grupo 2), portanto, possui somente 2 elétrons na camada de valência. Ao formar duas ligações, ele ficará com nenhum par de elétrons não-ligante, conforme mostrado pelo estado excitado.

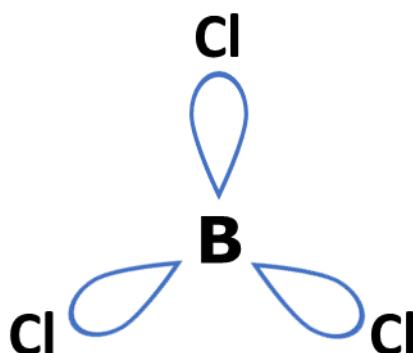


Na hibridização sp , os dois orbitais híbridos se organizam de forma linear. Ambos os vértices são ocupados por átomos de hidrogênio.



Por ser linear, o hidreto de berílio (BeH_2) é apolar.

De forma análogo, o boro é da família III-A (ou grupo 3), portanto, possui 3 elétrons na camada de valência e o máximo de ligações que é capaz de fazer é mesmo igual a 3.



Por ser triangular, o BCl_3 é apolar.

O ácido fluorídrico (HF) é formado por apenas dois átomos, portanto, só pode ser linear. Como existe diferença de eletronegatividade entre os elementos, a molécula é polar.



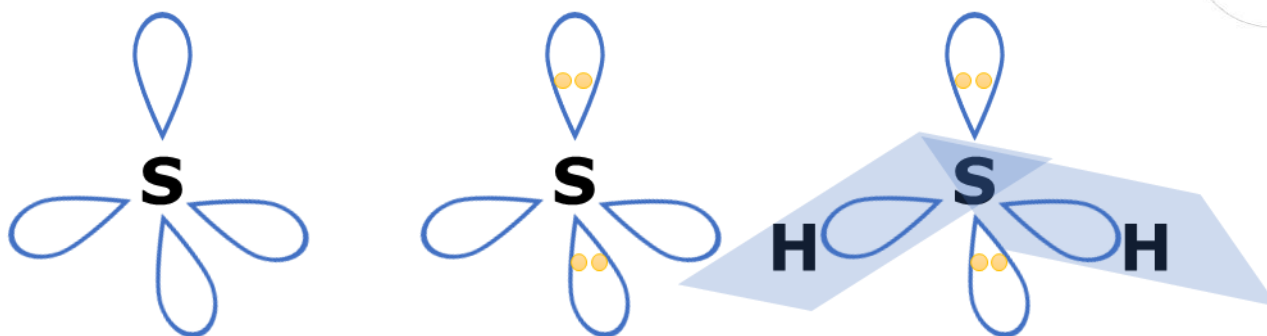
O átomo enxofre, no seu estado fundamental, possui 6 elétrons na camada de valência. Portanto, pode fazer duas ligações e lhe restarão ainda dois pares de elétrons não ligantes. Seu número estérico é, portanto:



$$NE = n_{\sigma} + n_{PNL} = 2 + 2 = 4 (sp^3)$$

O arranjo dos quatro orbitais híbridos em torno do enxofre é tetraédrico. Os dois pares não ligantes podem ocupar qualquer posição.

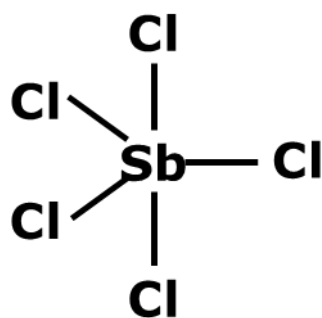




A molécula apresenta, portanto, geometria angular e é polar.

Por fim, no pentacloreto de antimônio, o antimônio (Sb), que pertence à família V-A ou grupo 15, faz todas as ligações possíveis, pois utiliza seus 5 elétrons da camada de valência. Logo, ele não tem nenhum par de elétrons não-ligante à sua volta.

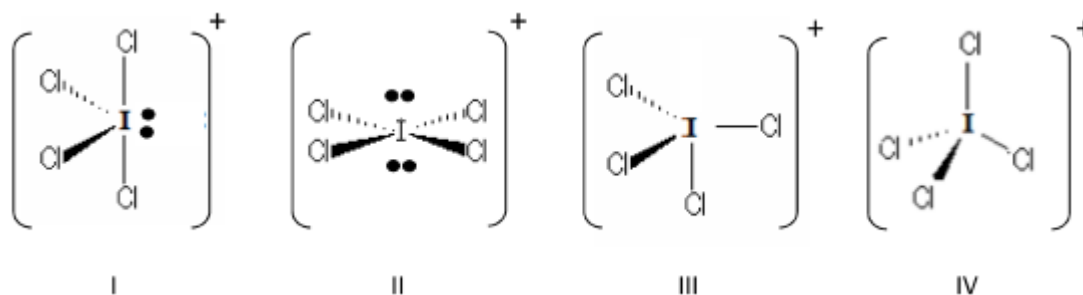
A geometria da molécula é bipiramidal de base triangular e ela é apolar.



Gabarito: discursiva

37. (IME – 2018 – 1ª Fase)

Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, a estrutura do íon ICl_4^+ e o tipo de hibridização de seu átomo central.



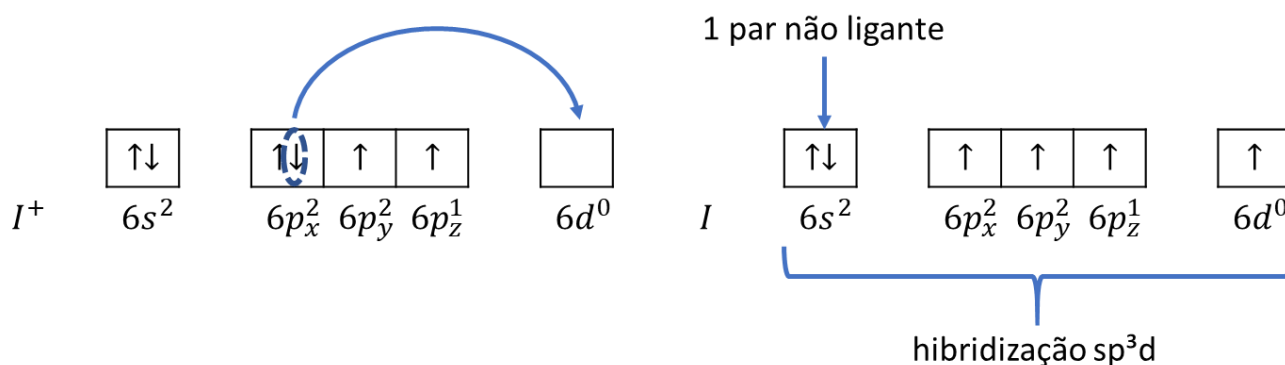
- a) III, sp^3
- b) I, sp^3d
- c) II, sp^3d^2

d) IV, sp^3

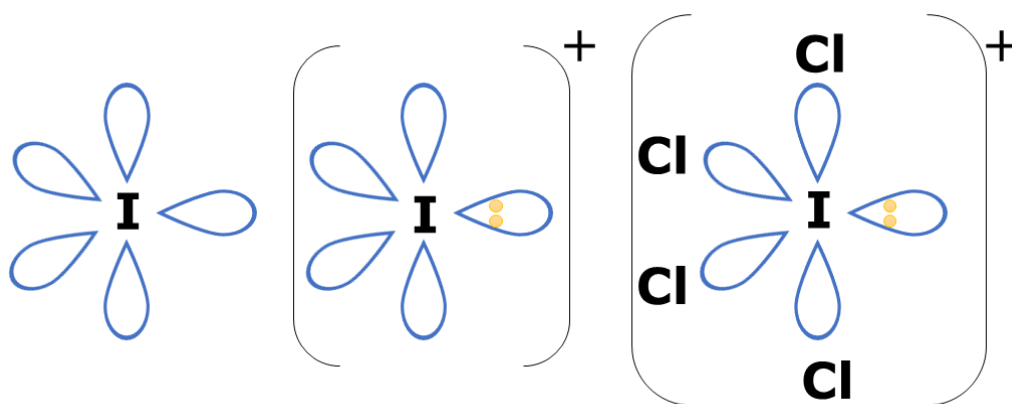
e) III, sp^3d

Comentários

Podemos fazer a configuração do íon ICl_4^+ considerando a carga no iodo (I^+) e os estados excitados desse íon.



Dessa maneira, a molécula se encontra no caso da hibridização sp^3d , com 5 orbitais híbridos, e 1 par de elétrons não-ligante. Os 5 orbitais híbridos se arranjam na geometria bipiramidal de base triangular. Os pares de elétrons não-ligantes devem ser arranjados no plano equatorial, pois essa é a situação mais confortável para eles do ponto de vista de repulsões eletrônicas em 90° .



Sendo assim, o arranjo correto é o I e a hibridização do iodo é sp^3d .

Gabarito: B

38. (IME – 2018 – 2ª Fase – adaptada)

Em um vaso fechado, ocorreu a reação de 13,1 gramas de $Xe(g)$ com excesso de $F_2(g)$ cuja pressão parcial é de 2,4 atm e a pressão total de 6 atm. Tal reação formou exclusivamente o composto A, que possui 14 pares de elétrons não ligantes. Em seguida, foram adicionados 19,5 g de platina na forma sólida, que reagiram exclusivamente com o composto A para formar um produto X, recuperando o gás nobre.

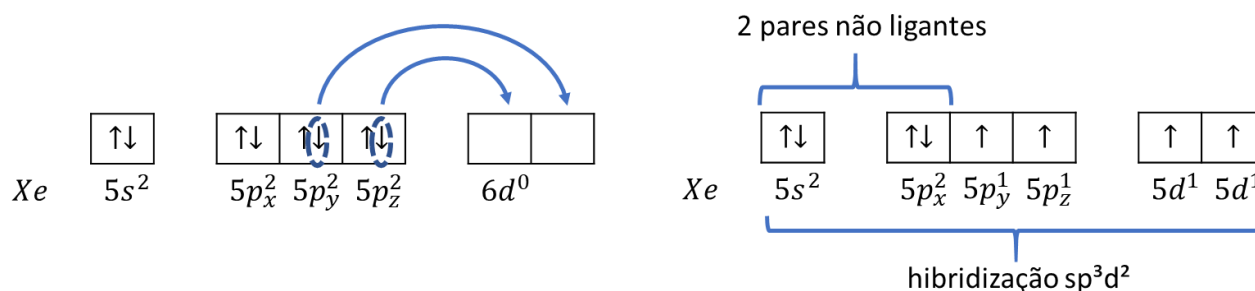
Considerando comportamento de gás ideal e sabendo que as reações ocorreram à temperatura de 400°C, determine:

- A estrutura de Lewis do composto A;
- A geometria do composto A.

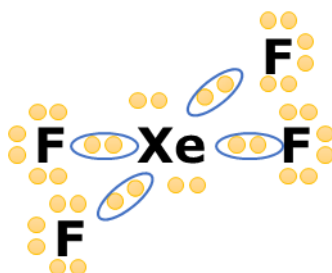
Comentários

Na ligação com o xenônio, cada átomo de flúor possui 3 pares de elétrons não-ligantes. Portanto, o composto A formado só pode ser o XeF₄, em que o xenônio apresenta 2 pares não-ligantes e cada flúor apresenta 3 pares, totalizando 14 pares de elétrons não-ligantes.

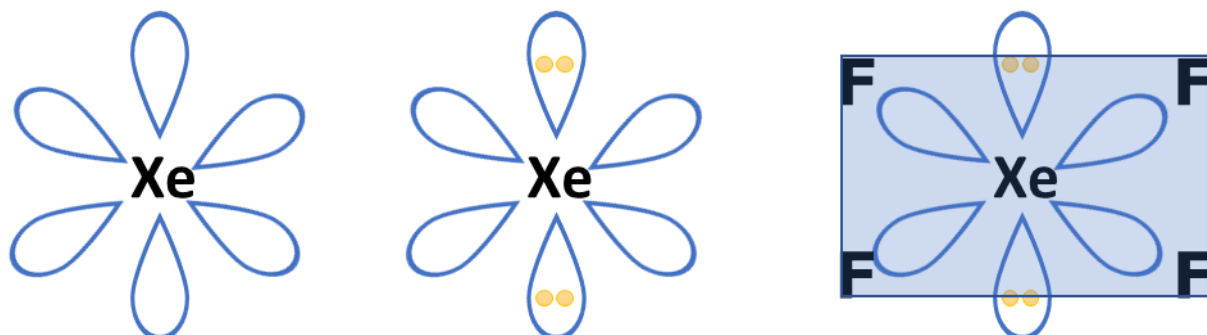
A hibridização necessária para o xenônio é a sp³d², como mostrada a seguir.



Portanto, a estrutura de Lewis do composto pedido é:



Para a geometria molecular, devemos levar em consideração que a hibridização sp³d² tem 6 orbitais híbridos, que se organizam pelo arranjo octaédrico.



Gabarito: XeF₄; quadrada plana

39. (IME – 2012 – 2ª Fase)

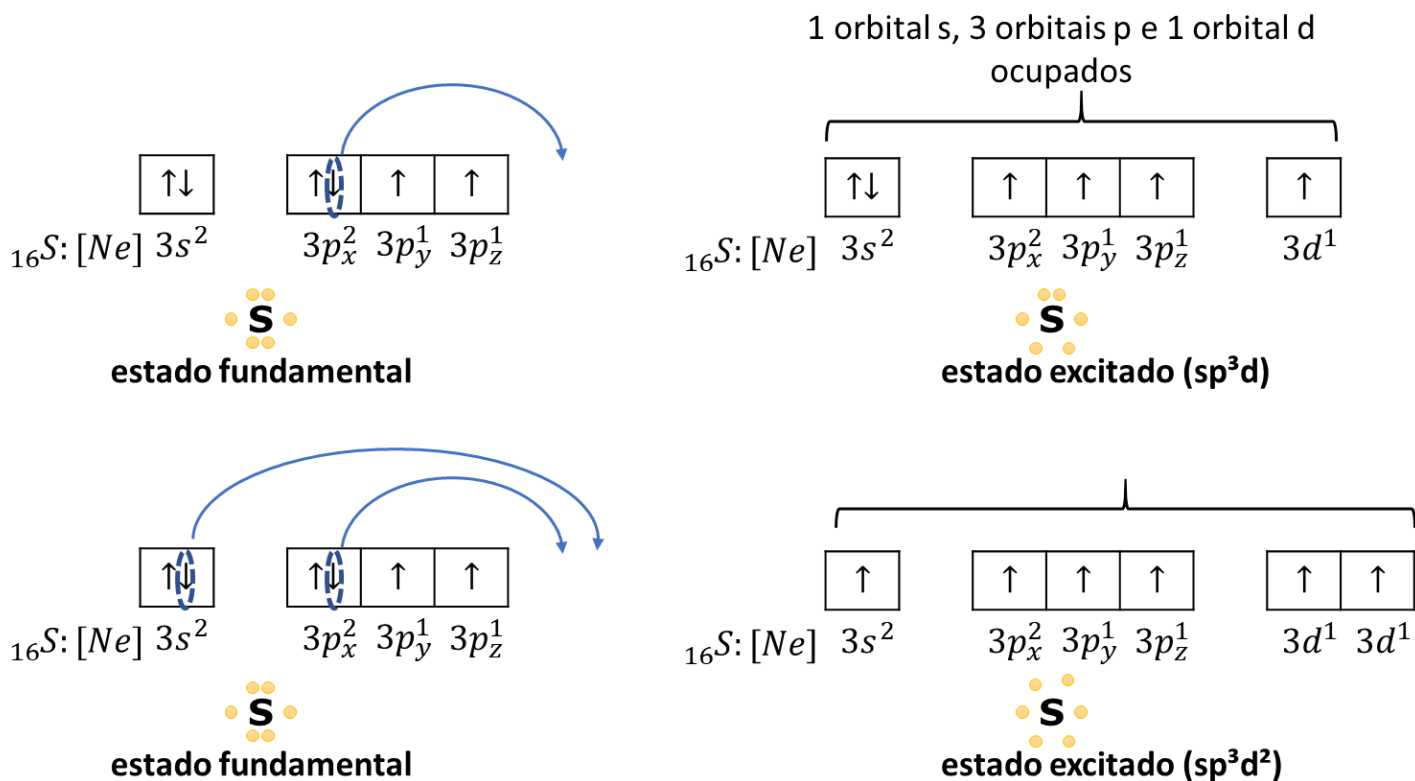
A partir do modelo da Repulsão por Pares Eletrônicos da Camada de Valência (RPECV), identifique as geometrias moleculares das espécies químicas abaixo e, com base nelas, classifique cada espécie como polar ou apolar.

- a) SF₆
- b) SF₄
- c) O₃
- d) XeF₄
- e) ClF₃

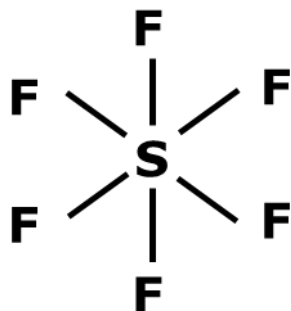
Comentários

Nessa questão, o IME optou pelas substâncias bastante clichês.

Começemos pelas moléculas sulfuradas e pelos estados excitados e hibridizações do elemento que justificam a formação de 4 ligações no SF₄ e 6 ligações no SF₆.

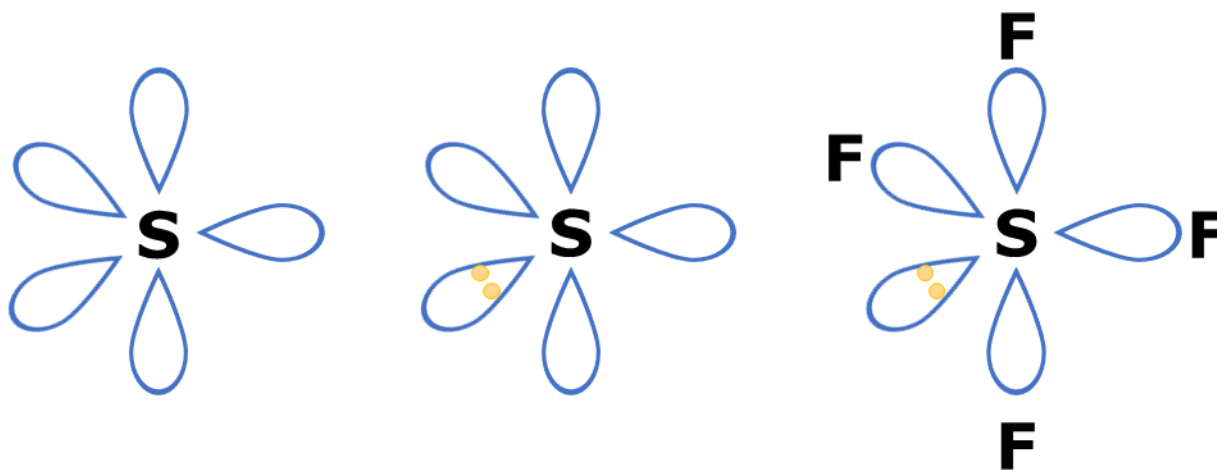


No hexafluoreto de enxofre (SF₆), o enxofre encontra-se na hibridização sp³d², com 6 orbitais híbridos, que se organizam na geométrica octaédrica. Todos os vértices são ocupados por átomos de flúor.

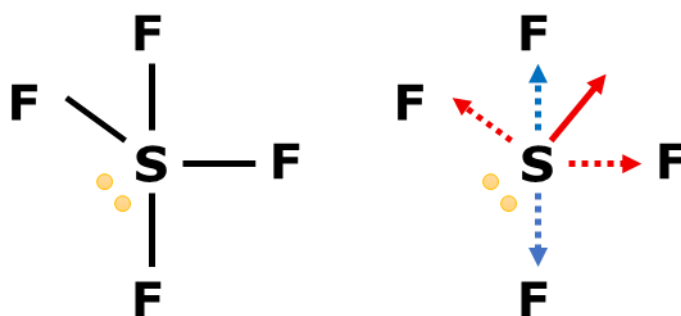


A molécula é, portanto, octaédrica e apolar, já que as seis ligações se equilibram duas a duas.

No tetrafluoreto de enxofre (SF_4), o enxofre encontra-se na hibridização sp^3d , com 5 orbitais híbridos, sendo um ocupado por um par não-ligante. Os 5 orbitais híbridos se organizam na geometria bipiramidal de base triangular. O par de elétrons não-ligante deve ocupar o plano equatorial.



A geometria do SF_4 é, portanto, uma gangorra. A molécula é polar, porque, embora as duas ligações axiais (marcadas em azul) se equilibrem, as duas ligações equatoriais (marcadas em vermelho) geram uma resultante.



No ozônio, o oxigênio central forma duas ligações sigma e possui um par de elétrons à sua volta.

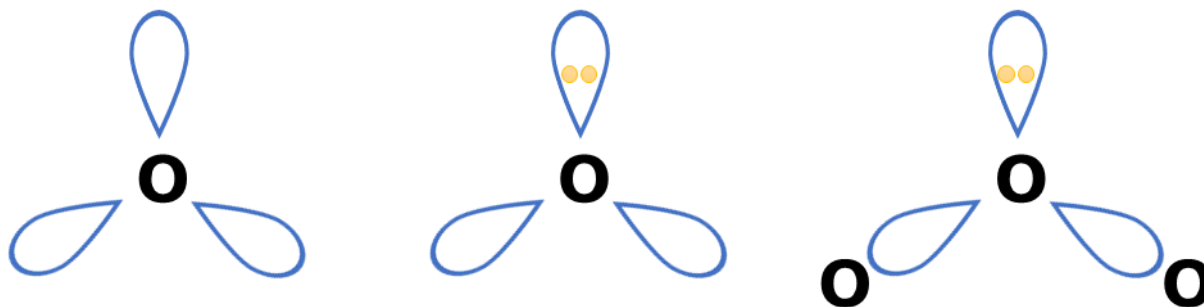




Sendo assim, o número estérico a ele associado é:

$$NE = n_{\sigma} + n_{PNL} = 2 + 1 = 3 (sp^2)$$

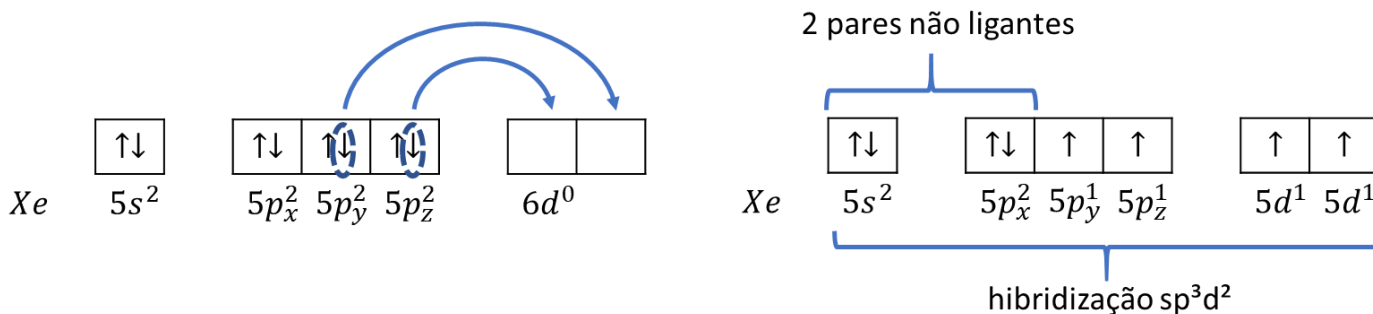
Os três orbitais híbridos se arranjam em um triângulo, que possui um dos vértices ocupado pelo par de elétrons não-ligante.



A molécula é angular. É também polar, porque existe diferença de eletronegatividade entre o átomo central (em azul) e os laterais (em preto). Essa diferença decorre do fato que a eletronegatividade é uma grandeza relativa, que depende, portanto, da situação em que o átomo se encontra na molécula.

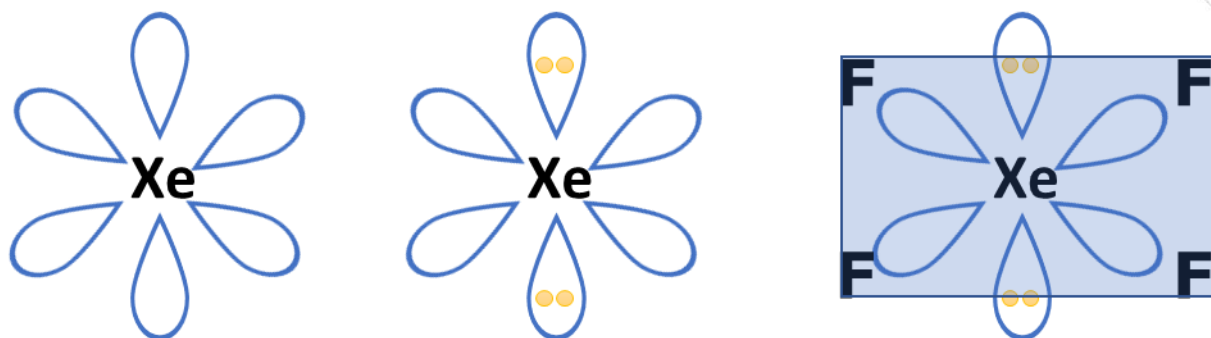
Como o átomo central azul está em uma situação diferente dos átomos laterais pretos, existe diferença de eletronegatividade entre eles, o que justifica que a molécula seja polar.

Na molécula XeF_4 , o xenônio apresenta a hibridização sp^3d^2 , como mostrado a seguir.



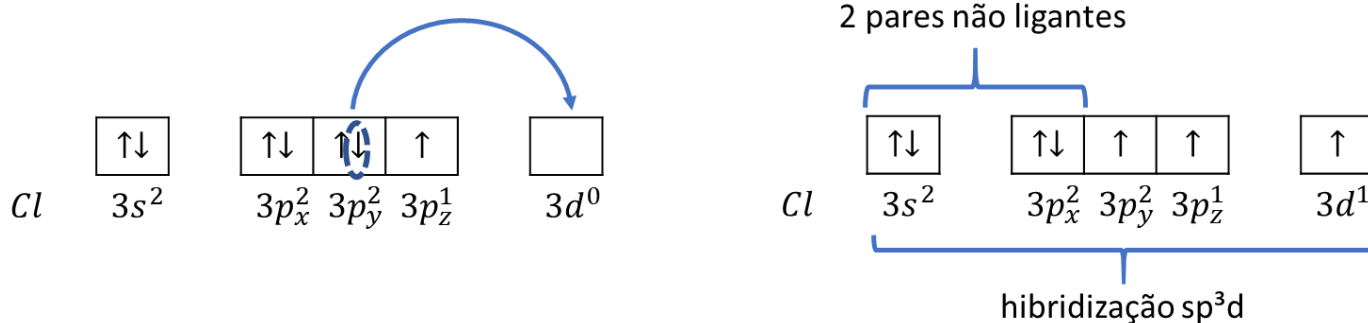
Para a geometria molecular, devemos levar em consideração que a hibridização sp^3d^2 tem 6 orbitais híbridos, que se organizam pelo arranjo octaédrico.



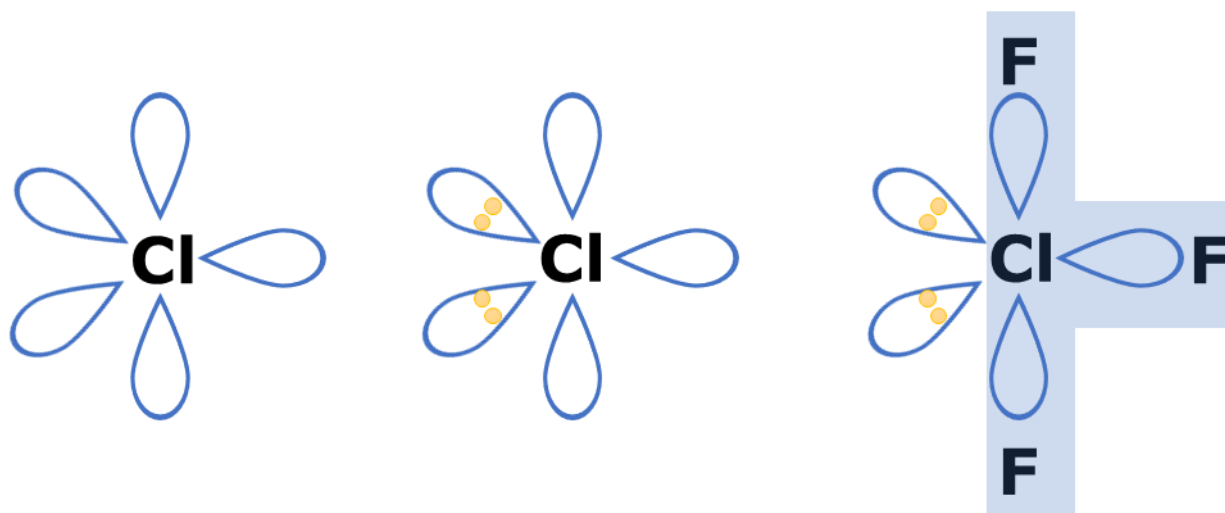


A molécula é, portanto, quadrada plana e apolar.

Por fim, o trifluoreto de cloro (ClF_3) requer o seguinte estado excitado do átomo de cloro.



Os 5 orbitais híbridos se organizam em forma de bipirâmide de base trigonal. Os pares de elétrons não-ligantes devem se localizar no plano equatorial.

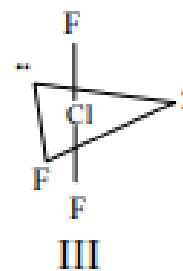
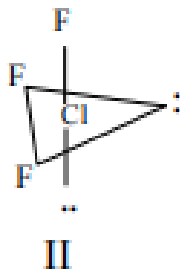
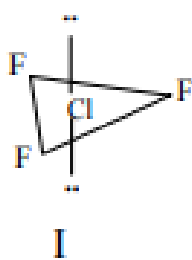


A molécula apresenta a forma de T e é polar.

Gabarito: discursiva

40. (IME – 2010)

Considere as seguintes possibilidades para a estrutura da molécula de trifluoreto de cloro (ClF_3):



Assinale a alternativa correta.

- a) A estrutura I é a mais estável, visto que as seis repulsões entre pares não-ligantes e pares ligantes equivalem à menor repulsão possível
- b) A estrutura II é a mais estável, visto que ocorrem três repulsões entre elétrons não-ligantes e pares ligantes e mais uma repulsão entre pares de elétrons não-ligantes, o que confere uma maior estabilidade ao sistema de forças.
- c) A estrutura III é a mais estável por equivaler à configuração na qual a repulsão entre todos os pares (ligantes e não-ligantes) é mínima
- d) A estrutura I é a mais provável por ser a mais simétrica, correspondendo à configuração de menor energia.
- e) Todas as três estruturas possuem a mesma energia e são encontradas na natureza.

Comentários

Os pares de elétrons não-ligantes são os que requerem maior espaço angular. Portanto, eles devem ocupar a posição em que as repulsões em 90° são minimizadas. É o que acontece na estrutura III.

A explicação proposta pelo enunciado não é das melhores, tendo em vista que as repulsões minimizadas são as que envolvem pares não-ligantes. Os pares ligantes foram preteridos às posições menos confortáveis. Porém, não vamos discutir com o IME, ok? A letra C é a única que fala que a estrutura III é a mais estável, então, vamos marcá-la.

É importante citar que não existem os teóricos isômeros das situações I e II. De fato, na natureza, o trifluoreto de cloro (ClF_3) acontece somente nas formas de T ilustradas pela estrutura III.

Gabarito: C

41. (ITA – 2000)

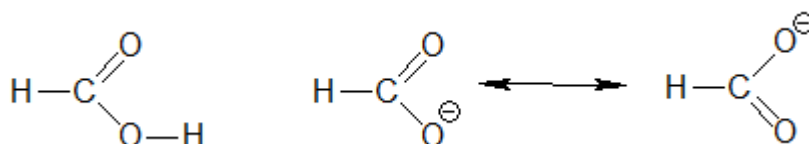
A opção que contém a seqüência CORRETA de comparação do comprimento de ligação química entre os átomos de carbono e oxigênio nas espécies CO , CO_2 , HCOOH e CH_3OH , todas no estado gasoso, é



- a) $\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_3\text{OH} > \text{HCOOH}$.
 b) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}_2 > \text{CO} > \text{HCOOH}$.
 c) $\text{HCOOH} > \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_3\text{OH}$.
 d) $\text{CO}_2 > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}$.
 e) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{HCOOH} > \text{CO}_2 > \text{CO}$.

Comentários

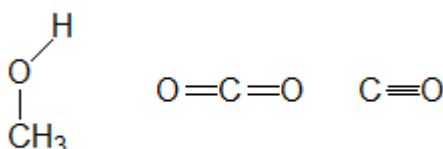
A única imprecisão no enunciado foi a respeito da molécula de ácido fórmico ou metanoico (HCOOH), que possui duas ligações diferentes entre carbono e oxigênio. Nesse caso, não é possível falar em ressonância.



Acredito que o objetivo do enunciado era trazer o íon formiato (HCOO^-), pois esse sim apresenta ressonância. Nesse caso, podemos falar de ligações intermediárias entre simples e dupla.

De qualquer forma, podemos resolver a questão considerando o comprimento médio das ligações CO no HCOOH , que é a média aritmética entre uma ligação simples e uma dupla.

Feito isso, devemos fazer as estruturas do CH_3OH , CO e CO_2 , utilizando sempre o carbono como átomo central, já que é o átomo que pode formar mais ligações.



Concluimos, portanto, que a ligação CO no CH_3OH é simples, no CO_2 é dupla e no CO é tripla. Lembrando-nos que, quanto maior a ordem de ligação, mais curta ela será. Sendo assim, a ordem dos comprimentos de ligação é:

CH_3OH	>	HCOOH	>	CO_2	>	CO
Simple		Intermediária Simple-Dupla		Dupla		Tripla

Exatamente como consta na letra E.

Gabarito: E



42. (ITA – 2011)

Assinale a opção que apresenta a relação ERRADA a respeito do comprimento de ligação (R) entre pares de moléculas (neutras, cátions ou ânions), todas no estado gasoso.

- a) R_{CO} em CO < R_{CO} em CO₂
- b) R_{NO} em NO⁺ < R_{NO} em NO⁻
- c) R_{NO} em NO₂⁻ < R_{NO} em NO₂⁺
- d) R_{NN} em N₂F₂ < R_{NN} em N₂F₄
- e) R_{SO} em SO₃ < R_{SO} em SO₃²⁻

Comentários

Questão bastante interessante. Ela pode ser resolvida facilmente pela Teoria do Orbital Molecular, mas também é possível resolver pelas Estruturas de Lewis. O aluno deve se lembrar que, quanto maior a ordem de ligação, mais curta é a ligação entre dois átomos.

- a) A molécula de monóxido de carbono (CO) é formada por uma ligação tripla (duas comuns e uma dativa), enquanto que o CO₂ é formado por duas ligações duplas.



Sendo assim, a ligação CO no monóxido de carbono é mais curta que as ligações CO no dióxido de carbono. Afirmação correta.

- b) Item interessantíssimo, pois requer que o aluno perceba a influência da carga. Quando se deparar com comprimentos de ligação em íons, o aluno pode resolver a questão de duas maneiras: da forma tradicional, apelando para as Estruturas de Lewis, ou absorver a carga por algum dos elementos.

Por exemplo, em NO⁺, a carga positiva pode ser absorvida pelo nitrogênio, que é menos eletronegativo que o oxigênio. Assim, o nitrogênio passaria a ter 4 elétrons na camada de valência. Sendo assim, a eletrosfera do NO⁺ é semelhante à eletrosfera do CO, que é formado por uma ligação tripla.

No caso do íon NO⁻, a carga negativa pode ser absorvida pelo oxigênio, que é mais eletronegativo que o nitrogênio. Assim, o oxigênio passaria a ter 7 elétrons na camada de valência, passando a ter a mesma configuração do flúor (F). Sendo assim, a eletrosfera do íon é semelhante à da molécula NF. Essa molécula não existe, mas a única forma de satisfazer as ligações necessárias para todos os átomos é por meio de uma ligação simples e outra dativa, formando, portanto, uma ligação dupla.

Podemos fazer também as Estruturas de Lewis para mostrar que a ligação em NO⁺ é tripla e que a ligação em NO⁻ é dupla.

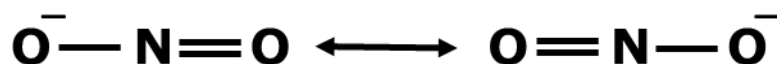




Colocamos também as estruturas de ressonância minoritárias das moléculas. Verifique que todos os átomos formaram ligações necessárias.

Portanto, a ligação NO em NO^+ é mais curta que a ligação NO em NO^- . Afirmação correta.

- c) Item interessantíssimo também. Para o íon nitrito (NO_2^-), podemos construir as seguintes estruturas de ressonância.



Certamente, também poderíamos considerar estruturas de ressonância com carga no átomo de nitrogênio.



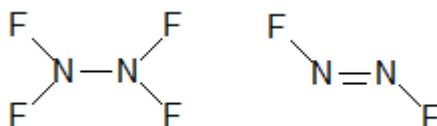
Porém, essas estruturas são menos viáveis, tendo em vista que o oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio. De qualquer maneira, temos que as ligações no NO_2 são intermediárias entre simples e dupla.

No caso do íon NO_2^+ , a estrutura predominante deve ser semelhante à do CO_2 , já que a carga positiva deve ficar no átomo de nitrogênio, por ser menos eletronegativo.



O íon nitrônio (NO_2^+) é formado por duas ligações duplas. Portanto, suas ligações devem ser mais curtas que as ligações no nitrito (NO_2^-). E não mais longas como diz o enunciado. Afirmação errada.

- d) Em N_2F_2 , a ligação entre os nitrogênios é dupla, enquanto que, em N_2F_4 , a ligação é simples.



Sendo assim, a ligação em N_2F_2 é mais curta. Afirmação correta.

- e) A molécula do trióxido de enxofre (SO_3) é formada por três ligações duplas. Já o íon sulfito (SO_3^{2-}) é formada por ligações intermediárias entre simples e dupla. Logo, as ligações no SO_3 são mais curtas. Afirmação correta.





Gabarito: C

43. (ITA – 2011)

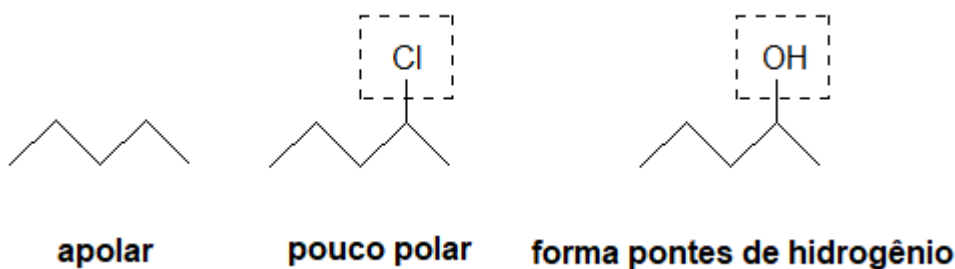
Assinale a opção que apresenta a ordem crescente ERRADA de solubilidade em água das substâncias abaixo, nas condições ambientes.



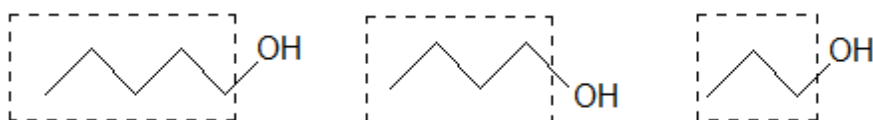
Comentários

Questão que cobrou o conceito de polarizabilidade de ligações com bastante profundidade.

Na letra A, temos que o aumento da polaridade justifica o aumento da solubilidade em água. Portanto, a ordem de solubilidade está correta.

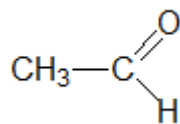


Na letra B, temos o efeito da redução da cadeia apolar. Quanto menor a cadeia apolar, mais solúvel em água deve ser o composto, já que essa cadeia tem baixa afinidade pela água.



A letra C cobrou o fato que o metano (CH_4) é menos polarizável que o etano (C_2H_6), porque aquele é uma molécula muito pequena, de nuvem eletrônica compacta. Por sua menos polarizável, a sua solubilidade em água se reduz bastante. Já o composto C_2H_4O é o etanal, que é polar, portanto, é bastante solúvel em água.



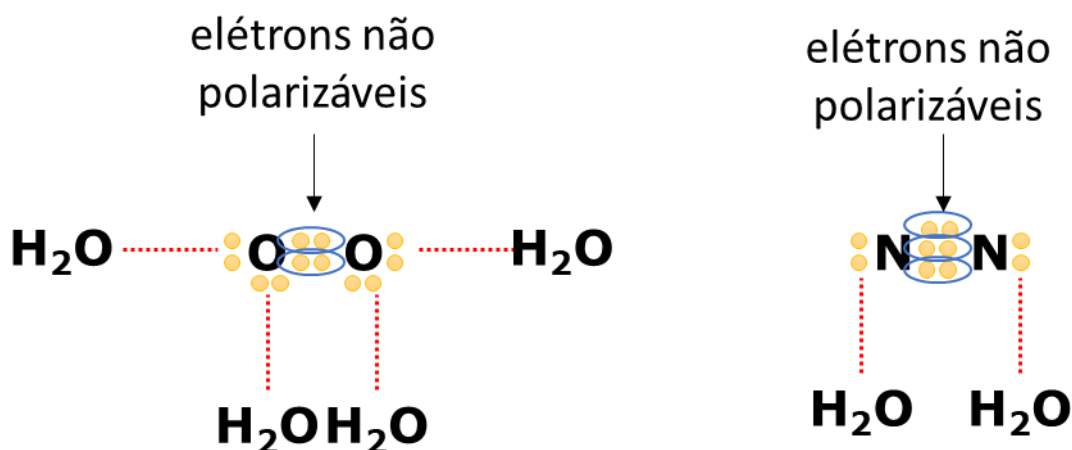


Portanto, a letra C está correta.

A letra D cobrou um ponto bem interessante. A presença de duas ligações diferentes em CCl_2F_2 faz que essa molécula seja mais polar que CClF_3 . Já a molécula CF_4 é apolar. Portanto, a ordem de solubilidade em água é a inversa da proposta pelo enunciado. O CF_4 , por ser apolar, é praticamente insolúvel em água; o CCl_2F_2 é um pouco mais solúvel, portanto, o gabarito.

A molécula NO é polar, enquanto que N_2 e O_2 são apolares. Portanto, é de se esperar, mesmo, que NO seja mais solúvel em água que os demais.

O oxigênio é, de fato, mais solúvel que o nitrogênio, porque ele possui dois pares de elétrons que podem ser polarizados por uma molécula de água.



Gabarito: D

44. (TFC – Inédita)

Um químico compilou os valores dos pontos de ebulição dos haletos de hidrogênio. Os resultados foram:

Haleto	HF	HCl	HBr	HI
Ponto de Ebulição (°C)	+20	-85	-67	-3
Distância de Ligação (pm)	91,7	127,4	141,41	160,9

- Explique a ordem dos pontos de ebulição dos haletos.
- Explique a ordem de distâncias de ligação dos haletos.

Comentários

O fluoreto de hidrogênio (HF) tem ponto de ebulição mais alto que os demais haletos, porque suas moléculas interagem por ligações de hidrogênio, que são interações bem mais fortes que as dos demais haletos.

As interações intermoleculares nos demais haletos são do tipo dipolo permanente-dipolo permanente. Como são interações semelhantes, a massa molar é que determina a sequência de massa. O HI apresenta maior massa, portanto, maior temperatura de ebulição. Depois vem o HBr e, por último, o HCl.

A ordem das distâncias de ligação é diretamente relacionada com os raios atômicos. Como o flúor tem menor raio atômico, a ligação pode ser mais curta. Por outro lado, como o iodo tem maior raio atômico, a ligação é mais longa.

Por ser mais curta, a ligação no HF é mais eletronegativa e mais energética.

Gabarito: discursiva

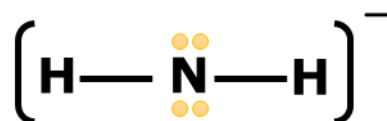
45. (TFC – Inédita)

A amida de sódio (NaNH_2) é um importante reagente em química orgânica. Esse composto é obtido pela reação de sódio metálico com gás amônia perto de seu ponto de ebulição (-33°C) na presença de nitrato de ferro (III) como catalisador. A respeito desse composto, responda os

Determine a geometria molecular do ânion NH_2^- . O seu ângulo de ligação deve ser maior ou menor que o da água?

Comentários

No íon amideto, o nitrogênio apresenta configuração semelhante ao oxigênio da forma, pois forma duas ligações sigma e possui dois pares não ligantes à sua volta.

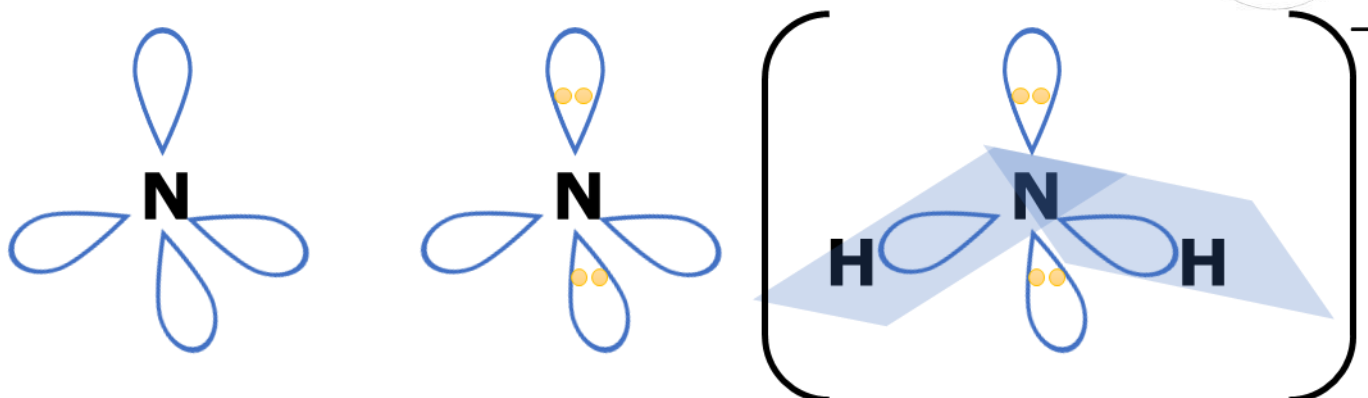


Dessa maneira, o número estérico associado ao nitrogênio é igual a 4. Portanto, ele apresenta quatro orbitais híbridos e hibridização sp^3 .

$$NE = n_\sigma + n_{PNL} = 2 + 2 = 4 (sp^3)$$

Os quatro orbitais híbridos, portanto, se organizam em um arranjo tetraédrico, em que duas posições são ocupadas por pares de elétrons não ligantes.





A geometria do íon NH_2^- é angular com dois pares não ligantes, assim como a água

Porém, a ligação N – H é menos eletronegativa que a ligação O – H, portanto, requer menos espaço angular. Sendo assim, o ângulo de ligação no íon NH_2^- é menor.

Gabarito: discursiva

46. (USNCO-2018-Part I)

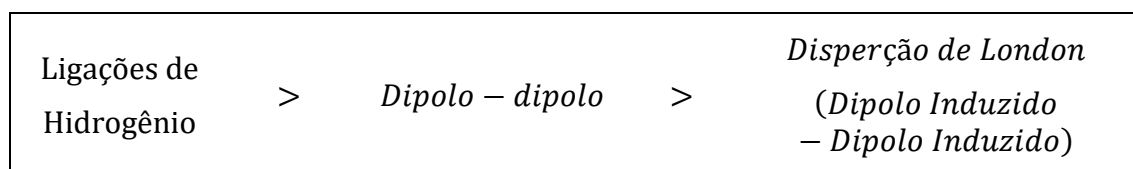
O ponto de ebulição normal do 2-propanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, é de 83°C , enquanto o da acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, é de 56°C . Qual é a principal razão para o maior ponto de ebulição do 2-propanol?

- a) A ligação O-H no 2-propanol é mais forte que as ligações C – H em acetona.
- b) O 2-Propanol possui maiores forças de dispersão de London do que a acetona.
- c) O 2-Propanol possui interações dipolo-dipolo mais fortes que a acetona.
- d) O 2-Propanol possui ligação de hidrogênio mais forte que a acetona.

Comentários

O ponto de ebulição é uma propriedade das substâncias que depende das interações intermoleculares (entre moléculas vizinhas). Quanto maior forem as interações, mais fortemente as moléculas estarão ligadas e, dessa forma, mais difícil será para elas passarem para o estado gasoso.

Nesse contexto, convém analisar a intensidade dos tipos de ligações intermoleculares:



Dessa forma, percebe-se que no 2-Propanol haverá pontes de hidrogênio. Já na acetona, a princípio não há. Contudo, devido ao processo de tautomerização, algumas acetonas se transformarão em enóis, surgindo algumas ligações de hidrogênio, que embora ajudem, não supera as do 2-propanol.

Portanto, a alternativa correta é a D.



Gabarito: D

47. (USNCO-2018-Part I)

Um sólido tem um ponto de fusão de 1710 ° 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

48. (USNCO-2018-Part I)

Um béquer contendo 25 mL de 1 – aminopentano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ é submetido a um agitador magnético com placa de aquecimento e é levado a ebulição. Enquanto o 1 – aminopentano ferver,

- a) A energia total do sistema permanece constante
- b) As pontes de hidrogênio entre as moléculas de 1-aminopentano são quebradas
- c) As forças íon –dipolo entre as moléculas de 1-aminopentano são quebradas



d) São formados pentano e amônia

Comentários

- (A) – Em um sistema em ebulição, a temperatura permanece constante mas a energia não, visto que as moléculas da substância precisam adquirir mais energia para romper seu estado líquido (maior aproximação entre moléculas e menor mobilidade) e ir para o estado gasoso (estado de maior mobilidade das moléculas).
- (B) – As pontes de hidrogênio são interações intermoleculares as quais ocorrem apenas no estado sólido e líquido da matéria, por conta da distância média entre as moléculas nesse estado. Então, como durante a ebulição há moléculas no estado gasoso e no estado líquido, as moléculas que já passaram para o estado de vapor romperam suas ligações de ponte de hidrogênio, logo a afirmativa é verdadeira.
- (C) – Não há interações íon – dipolo significativas nessa molécula, visto a quase nula presença de íons no 1-aminopentano líquido (o pouco seria advindo de uma parcela de auto-ionização).
- (D) – Não há decomposição térmica no 1-aminopentano por conta da elevação de temperatura ao ponto de ebulição.

Gabarito: B

49. (USNCO – 2017 – Part I)

O ponto de fusão do dióxido de silício (1713°C) é mais alto que o ponto de fusão do silício (1414°C). Qual é a melhor explicação para essa diferença apresentada?

- a) As ligações Silício – oxigênio são mais fortes que as silício – silício.
- b) Dióxido de silício é um sólido iônico enquanto o silício é um sólido metálico.
- c) Dióxido de silício é polar enquanto o silício é apolar.
- d) Dióxido de silício forma cristais tetragonais enquanto o silício forma cristais cúbicos.

Comentários

- (A) – No caso de um sólido covalente, as ligações intermoleculares são substituídas por ligações covalentes propriamente ditas. Como existe uma diferença de polaridade Si – O, isso fará que essa



ligação seja mais forte que a ligação Si – Si. E, portanto, o dióxido de silício (SiO₂) apresentará maior ponto de fusão que o silício.

- (B) – não é verdade pois tanto o silício quanto o dióxido de silício são sólidos covalentes.
- (C) – não é verdade pois ambos são apolares (SiO₂ forma um cristal tetraédrico apolar)
- (D) – ambos formam cristais tetragonais

Gabarito: A

50. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual das seguintes espécies contém o elemento químico no maior estado de oxidação?

- a) OsO₄
- b) Mn₂(CO)₁₀
- c) N₅⁺
- d) XeF₈²⁻

Comentários

Vamos calcular o nox em cada alternativa:

(A) $Os^x O_4^{-2} \therefore x - 4 \cdot 2 = 0 \therefore x = 8$

(B) Como o CO é uma molécula neutra que está associada ao mangânes, temos que:

$Mn_2^x (CO)_{10}^0 \therefore 2x + 0 = 0 \therefore 2x = 0 \therefore x = 0$

(C) $[N_5^x]^+ \therefore 5x = 1 \therefore 5x = 1 \therefore x = \frac{1}{5}$

(D) $[Xe^x F_8^{-1}]^{-2} \therefore x - 8 = -2 \therefore x = 8 - 2 \therefore x = 6$

Gabarito: A

51. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual íon tem a maior ligação N-O?

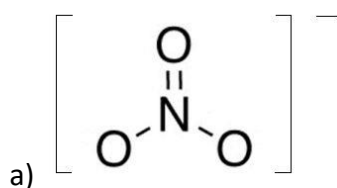
- a) NO₃⁻
- b) NO₂⁻
- c) NO₂⁺
- d) NO⁺



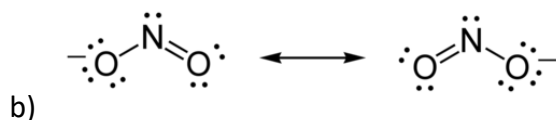
Comentários

Para analisarmos o comprimento da ligação basta analisar a ordem de ligação do composto. Por serem estruturas complexas, não precisamos recorrer ao teorema do orbital molecular e seu diagrama energético. Basta aplicar uma regra prática, em que você monta a estrutura de cada composto e a ordem de ligação é dada por:

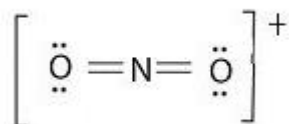
$$OL = \frac{n^{\circ} \text{ de ligações}}{\text{átomos ligados}}$$



$$OL = \frac{4}{3} = 1,33$$

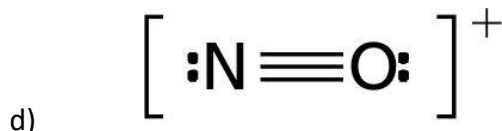


$$OL = \frac{3}{2} = 1,5$$



c)

$$OL = \frac{4}{2} = 2$$



d)

$$OL = \frac{3}{1} = 3$$

Como quanto menor a ordem de ligação maior o comprimento, temos que a alternativa “A” é a resposta.

Gabarito: A



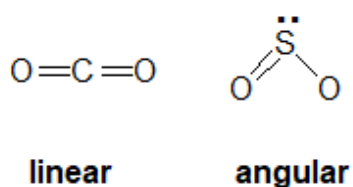
52. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual par de espécies tem a mesma geometria?

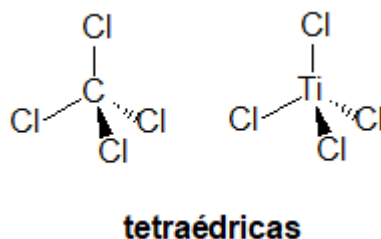
- a) CO_2 e SO_2
- b) CCl_4 e TiCl_4
- c) C_2H_6 e B_2H_6
- d) NO_3^- e PO_3^{3-}

Comentários

(A) Carbono e enxofre se diferenciam por conta do par de elétrons não ligante apresentado pelo enxofre e não apresentado pelo carbono, o que interfere diretamente na geometria.



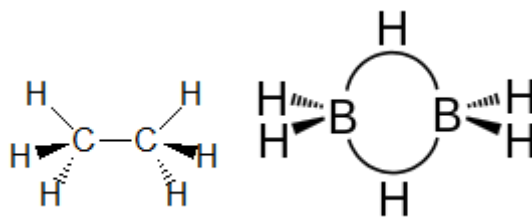
(B) Devemos lembrar que tanto titânio quanto carbono tem 4 elétrons de valência. Logo, ao se ligarem com 4 ligantes apresentam geometria tetraédrica, pois não tem par de elétrons não ligantes.



Basta trocar o átomo de Carbono por Titânio que teremos a outra estrutura.

(C) O B_2H_6 é um composto muito especial da química chamado de diborano que apresenta uma ligação em ponte entre os dois boros e um átomo de hidrogênio, algo muito diferente do etano, hidrocarboneto onde cada carbono apresenta geometria tetraédrica (Carbonos sp^3).
Veja a estrutura do diborano:





(D) O íon nitrato é trigonal, pois não possui pares de elétrons não-ligantes no nitrogênio. Por outro, o íon PO_3^{3-} não existe, pois o ácido fosforoso (H_3PO_3) é um diácido, formando apenas o íon fosfito (HPO_3^{2-}).

Gabarito: B

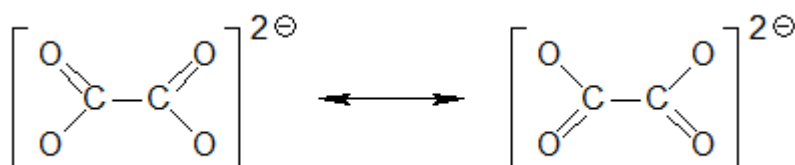
53. (USNCO – 2017 – Part I)

Quantas ligações distintas do tipo C-O são apresentadas pelo íon oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$?

- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4

Comentários:

De forma mais concisa, o íon oxalato pode ser representado pelas estruturas de ressonância abaixo:



Daí, percebe-se que, na verdade, todas as ligações C-O são iguais, pois contribuem da mesma forma para a estrutura de ressonância.

Gabarito: A

54. (USNCO – 2017 – Part I)

Qual afirmativa acerca dos orbitais moleculares em uma molécula está correta?



- a) Nenhum orbital molecular pode apresentar alguma porcentagem de sobreposição a outro orbital molecular
- b) Cada orbital molecular deve ter um número diferente de nós que todo outro orbital molecular.
- c) O número de orbitais moleculares é igual a metade do número de orbitais atômicos dos átomos que compõem a molécula
- d) Os orbitais moleculares de mais baixa energia são os antiligantes e os de alta energia, os ligantes.

Comentários:

Os orbitais moleculares sempre são mutuamente ortogonais entre si. Logo, a sobreposição entre dois orbitais moleculares distintos é sempre zero, visto que eles se estendem por diferentes direções no espaço.

Gabarito: A

55. (USNCO – 2017 – Part I)

O NF_3 apresenta um ângulo de ligação de $102,5^\circ$, ao passo que o PF_3 apresenta um ângulo de ligação de $96,3^\circ$. Qual é a melhor explicação para o maior ângulo de ligação apresentado pelo NF_3 ?

- a) O orbital 2s do nitrogênio participa mais da ligação no NF_3 que o orbital 3s do fósforo no PF_3 .
- b) O nitrogênio é mais eletronegativo que o fósforo.
- c) NF_3 não elétrons desemparelhados enquanto o PF_3 possui 2 elétrons desemparelhados.
- d) NF_3 é um composto iônico enquanto o PF_3 forma ligações covalentes

Comentários:

Sabemos que o orbital s é tido como mais penetrante por conta de sua simetria esférica. Sendo assim, caso o orbital s tenha maior participação numa ligação a mesma apresentará maior ângulo de ligação, pois os elétrons da ligação poderão se acomodar dentro da região esférica permitida pelo orbital em busca da menor repulsão possível, visto que uma esfera engloba todas as direções possíveis dentro do espaço. Logo, sabendo que as ligações do NF_3 tem maior ângulo, essa perspectiva se torna coerente.

Gabarito: A

56. (USNCO – 2017 – Part I)

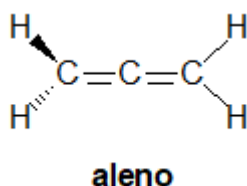
O aleno tem a estrutura $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$. Qual é a melhor descrição da geometria do aleno?



	Geometria do carbono central	Posição dos átomos de H
(A)	Linear	Todos no mesmo plano
(B)	Linear	Em dois planos perpendiculares
(C)	angular	Todos no mesmo plano
(D)	angular	Em dois planos perpendiculares

Comentários

O carbono central é **sp**, portanto, a geometria a seu redor é linear. Porém, a molécula não é plana.



Os hidrogênios, portanto, ficam em dois planos perpendiculares.

Gabarito: B

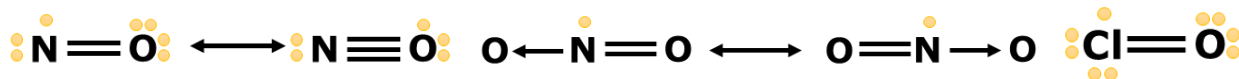
57. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

São exemplos de moléculas paramagnéticas:

- a) NO, NO₂ e O₂.
- b) CO, ClO e N₂O.
- c) NO₂, CO e O₂.
- d) NO, NO₂ e N₂O.
- e) ClO, NO e CO.

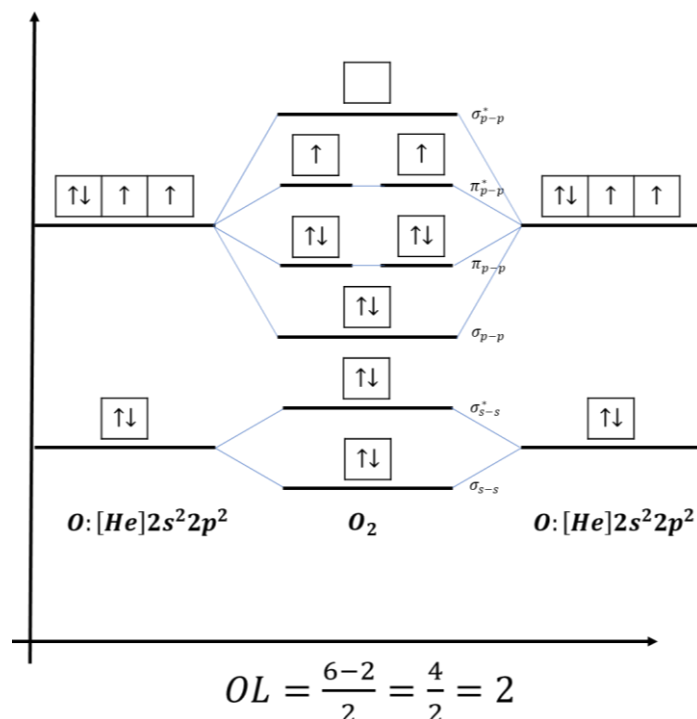
Comentários

Na questão, temos três moléculas paramagnéticas que podem ser explicadas pelas respectivas Estruturas de Lewis.



A molécula O₂ também é paramagnética, mas esse fato só pode ser explicado pela Teoria do Orbital Molecular.





Com base nisso, vejamos as alternativas.

- De fato, todas são paramagnéticas como visto anteriormente.
- A molécula CO é diamagnética. Afirmação incorreta.
- A molécula CO é diamagnética. Afirmação incorreta.
- A molécula N₂O é diamagnética. Afirmação incorreta.
- A molécula CO é diamagnética. Afirmação incorreta.

Gabarito: A

58. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um sistema está em equilíbrio instável – ou em um estado metaestável – quando qualquer perturbação, ainda que leve, mas de natureza adequada, levará o sistema rapidamente a um estado de equilíbrio bem distinto do estado original. A respeito dessas situações, assinale a alternativa CORRETA:

- Uma garrafa de cerveja, quando colocada no congelador, é capaz de permanecer no estado líquido, mesmo abaixo da temperatura de fusão. Essa situação é favorecida, porque a garrafa é bastante áspera e o congelamento é feito de maneira muito lenta.
- A absorção de radiação por um isótopo estável de Gálio-67 poderá produzir um isótopo radioativo Ga*, com o mesmo número de massa. Esse radioisótopo se decompõe produzindo o isótopo estável de Gálio-67 por meio da emissão de uma partícula sem massa, como a partícula beta.



- c) Se o coeficiente de solubilidade do hidróxido de magnésio em água é 9 mg/L a 25 °C, a dissolução de 100 miligramas em 1 litro de água nessa mesma temperatura, por agitação, produzirá uma solução supersaturada, conhecida como leite de magnésia.
- d) Uma micela formada por gotas de gordura envolvidas por sabão e dispersas em água pode ser desfeita pela adição de um sal de cátion polivalente, como o nitrato de alumínio.
- e) Uma solução supersaturada é mais facilmente formada por aquecimento do que por resfriamento, tendo em vista que o aquecimento fornece maior energia às moléculas, permitindo-as exceder as energias de ativação necessárias para atingir o estado metaestável.

Comentários

Vamos analisar cada assertiva.

- a) O sólido precisa de um ponto de início para o congelamento. Se a garrafa for muito lisa, não tem uma região para formar o pedaço inicial do cristal. Por isso, que a superfusão precisa de uma garrafa lisa e congelamento lento.
- b) A segunda decomposição acontece por meio de emissão de partícula gama, pois não há alteração do número atômico nem do número de massa.
- c) A solução será saturada com corpo de fundo.
- d) O sabão forma micelas negativas, devido ao íon carboxilato. Portanto, elas podem ser desmanchadas por um cátion positivo. É o que faz a água dura. Afirmação correta.
- e) A solução supersaturada é formada por resfriamento. O aquecimento aumenta a energia cinética das partículas e isso facilita formar os primeiros cristais e precipitar todo o excesso de soluto.

Gabarito: D

59. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O cloreto de potássio é utilizado como sal light, pois partilha muitas propriedades do íon sódio, inclusive o sabor. A respeito desses dois importantes cátions, assinale a alternativa correta:

- a) Quando uma solução de cloreto de potássio é aquecida, libera uma luz violeta, enquanto o íon sódio libera uma luz amarela.
- b) Os sais do potássio geralmente são mais solúveis que os sais de sódio, pois o potássio apresenta maior raio iônico.
- c) É de se esperar que uma solução 1 mol/L de cloreto de potássio seja melhor condutora que uma solução 1 mol/L de cloreto de sódio, devido às diferenças de mobilidades dos íons.



d) O sódio e o potássio são importantes no mecanismo das contrações musculares, por meio da bomba de sódio e potássio, mecanismo pelo qual ambos os íons são transferidos por osmose através das membranas celulares.

e) O íon potássio pode ser facilmente precipitado, borbulhando-se H_2S em solução aquosa.

Comentários

Vamos analisar cada assertiva.

a) Verdadeiro. Essa situação é conhecida como teste de chama e é conhecida que a chama do potássio é violeta, enquanto a do sódio é amarela.

b) Falso. É justamente o contrário, quanto maior o raio, menor a solubilidade, pois enfraquece o campo elétrico existente na solvatação dos íons, o que define a solubilidade.

c) Falso. Quanto menor o íon, maior a mobilidade iônica, visto que eles têm a mesma carga.

d) Falso. O transporte dos íons é feito através do processo de difusão. A osmose é um tipo de difusão, onde ocorre a passagem de água através da membrana celular, enquanto na bomba de sódio e potássio temos a passagem dos próprios íons entre os ambientes de diferentes concentrações.

e) Falso. Regra geral, todos os sais da família IA são solúveis. Assim, o K_2S que poderia ser formado no borbulhamento é um sal solúvel, logo, não haveria precipitação de K^+ .

Gabarito: A

60. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O oxigênio líquido apresenta surpreendentemente propriedades magnéticas, que não podem ser explicadas por sua estrutura de Lewis. Esse fato levou à proposição de uma nova teoria para explicar ligações químicas.

Segundo a teoria dos orbitais, as ligações covalentes são formadas a partir da interpenetração dos orbitais atômicos. Esta interpenetração leva à formação de orbitais moleculares.

Considerando uma molécula de O_2 , cujos núcleos atômicos estão localizados ao longo do eixo y , assinale a afirmação correta. (Dado: número atômico do oxigênio = 8)

a) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x e π_y e uma ligação sigma $\sigma_{p_x-p_x}$.

b) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x^* e π_y^* e uma ligação sigma $\sigma_{p_x-p_x}$.

c) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x e π_z e uma ligação sigma $\sigma_{p_y-p_y}$.

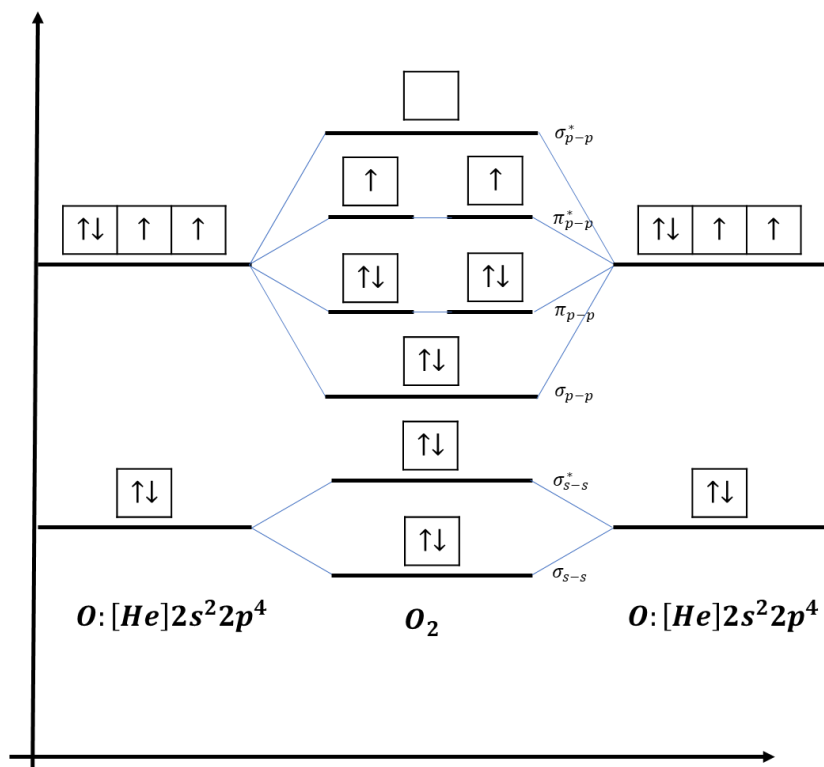
d) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x^* e π_z^* e uma ligação sigma $\sigma_{p_y-p_y}$.

e) O O_2 possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_y^* .

Comentários



De acordo com a Teoria do Orbital Molecular, a estrutura da molécula de oxigênio (O_2) é a seguinte:



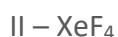
Observe que a molécula de oxigênio tem dois elétrons desemparelhados nos orbitais antiligantes π^* .

A ligação sigma acontece no eixo que une os átomos, no caso, o eixo y. Já as ligações pi acontecem nos eixos perpendiculares, no caso, os eixos x e z.

Gabarito: D

61. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes moléculas:



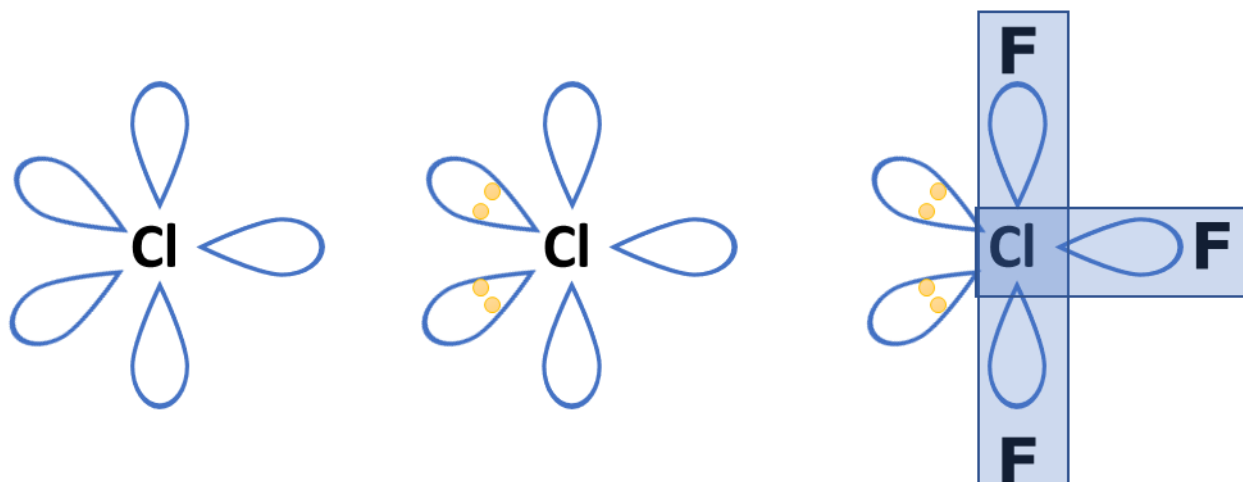
Determine a geometria molecular e classifique as moléculas em polares e apolares:

Comentários

I – Em ClF_3 , o cloro tem 7 elétrons na camada de valência. Utiliza 3 para formar ligações com o flúor, restando-lhe 4 elétrons não ligantes, ou seja, 2 pares não ligantes. Assim, seu número estérico é NE

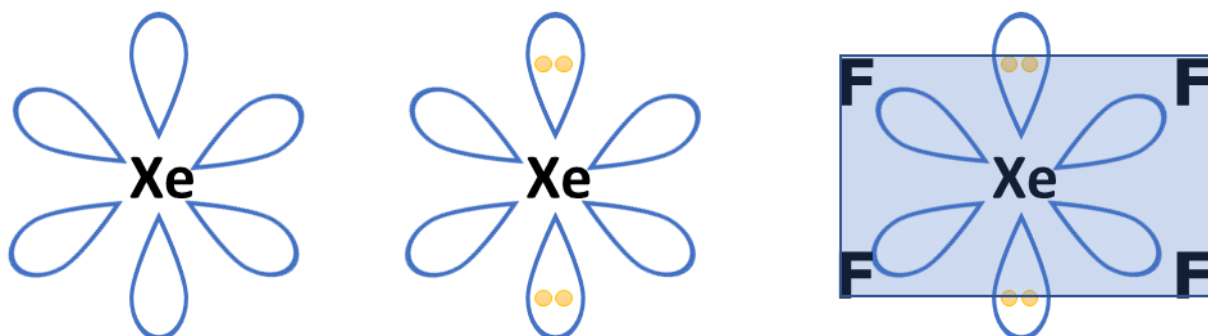


= 2 + 3 = 5. Logo, o arranjo dos orbitais híbridos é bipiramidal de base trigonal. Os pares não ligantes devem necessariamente ocupar as posições equatoriais, pois são mais confortáveis.



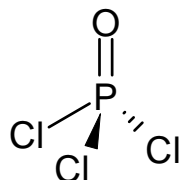
Dessa forma, a molécula é uma forma de T, que é polar.

II – Em XeF₄, o xenônio tem 8 elétrons na camada de valência. Utiliza 4 para formar ligações com o flúor, restando-lhe 4 elétrons não ligantes, ou seja, 2 pares não ligantes. Assim, seu número estérico é NE = 2 + 4 = 6. Logo, o arranjo dos orbitais híbridos é octaédrico.



Considerando as posições ocupadas pelos pares não ligantes, a molécula será quadrada plana, portanto, apolar.

III – Em POCl₃, o fósforo forma uma ligação dupla com o oxigênio e três ligações simples com os átomos de cloro, não sobrando nenhum par não ligante. Como ele realiza apenas quatro ligações sigma, a geometria é tetraédrica.



A molécula é polar, porque o tetraedro não é equilibrado.

Gabarito: discursiva



62. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

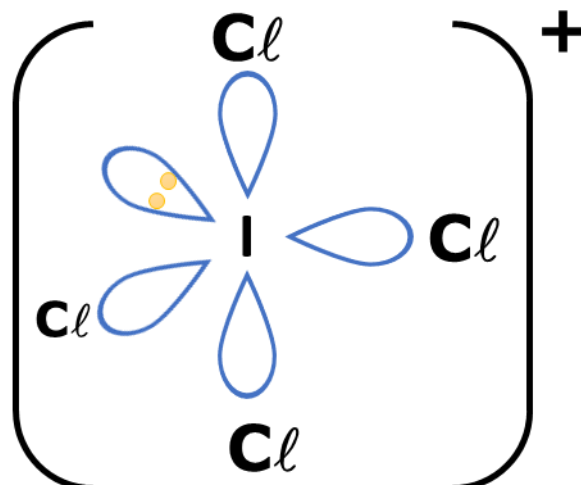
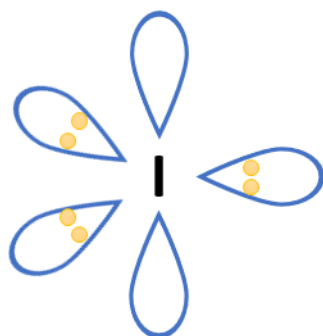
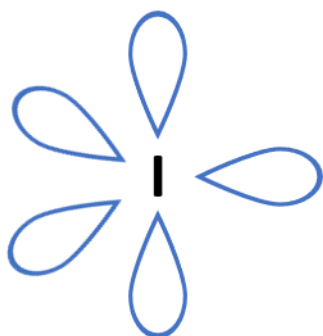
Determine a geometria dos seguintes íons:

- a) ICl_4^+
- b) I_3^-
- c) H_3O^+
- d) XeF_6^{2-}
- e) SF_5^-

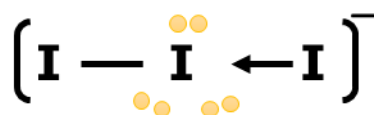
Comentários:

Vamos analisar as afirmações.

- a) Gangorra.

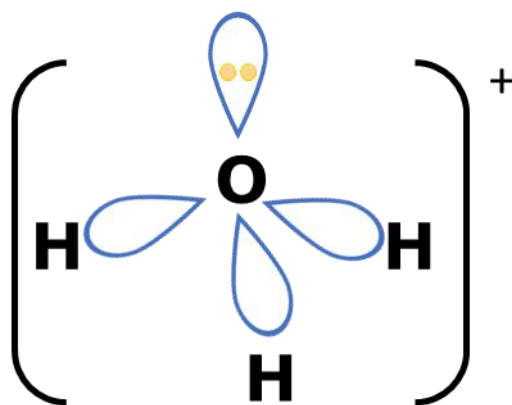


- b) Linear.

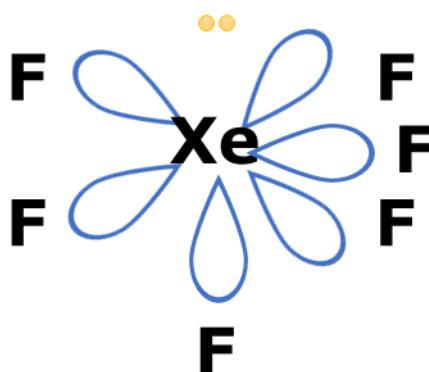


- c) Piramidal.

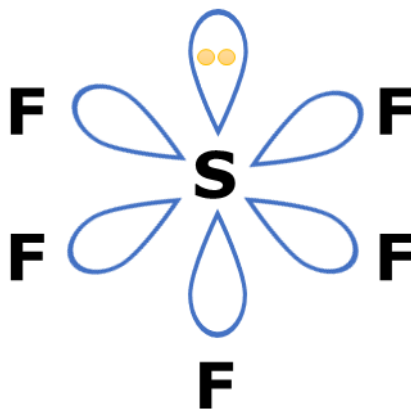




d) Pirâmide de base pentagonal.



e) Pirâmide de base quadrada.



Gabarito: discursiva

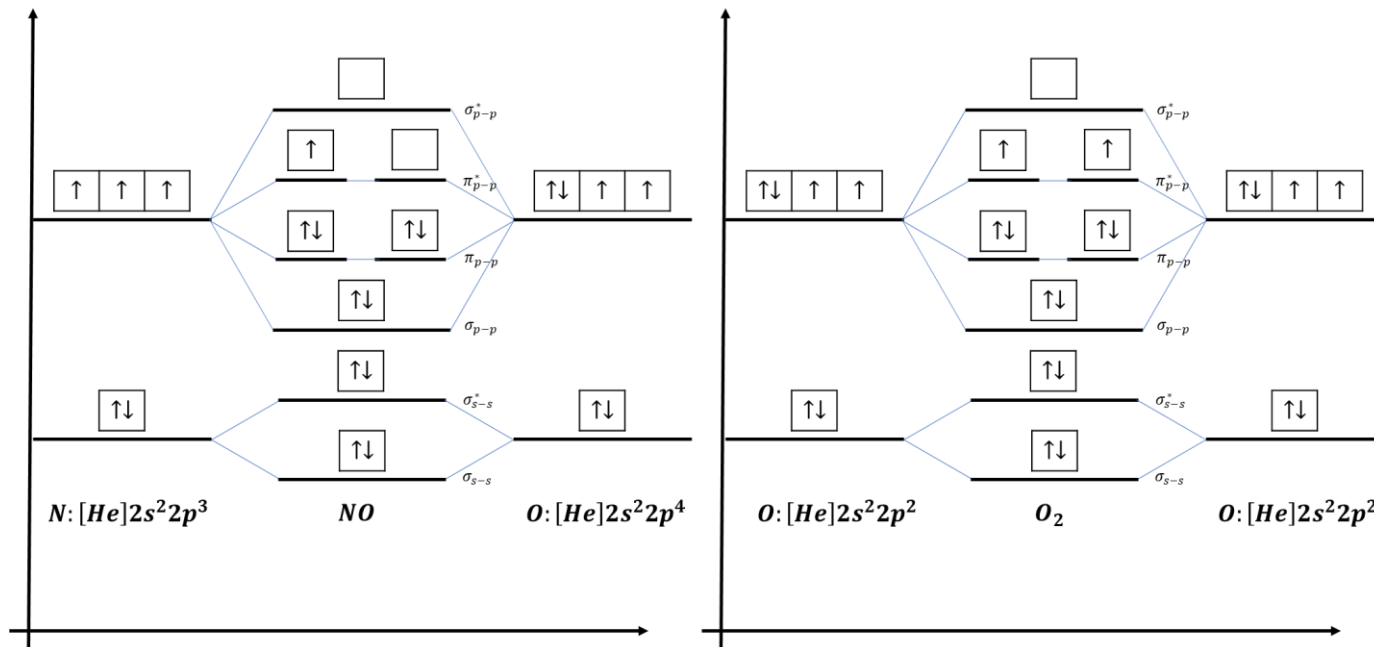
63. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes moléculas: O₂, NO, CO e N₂. Duas delas possuem energias de ionização muito menores do que as demais. Aponte quais as moléculas e justifique por que esse fenômeno acontece.



Comentários:

O oxigênio (O₂) e o monóxido de nitrogênio (NO) possuem energia de ionização significativamente baixa, porque os seus elétrons mais energéticos estão alocados em orbitais antiligantes.



Dessa forma, ao remover o elétron mais externo de ambas as moléculas, haverá um aumento na ordem de ligação, e, conseqüentemente, da energia de ligação.

Por esse motivo, os íons NO⁺ e O₂⁺ são relativamente estáveis. Logo, as energias de ionização das moléculas NO e O₂ são significativamente baixas.

Gabarito: discursiva

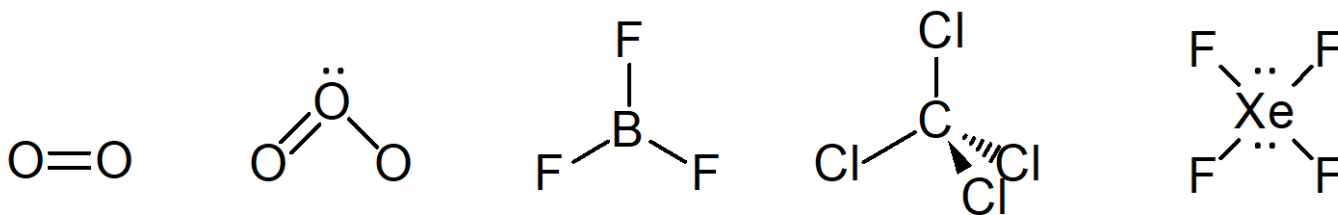
64. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

É um exemplo de molécula polar:

- a) O₂
- b) O₃
- c) BF₃
- d) CCl₄
- e) XeF₄

Comentários

Considere as moléculas apresentadas na questão e suas respectivas geometrias.

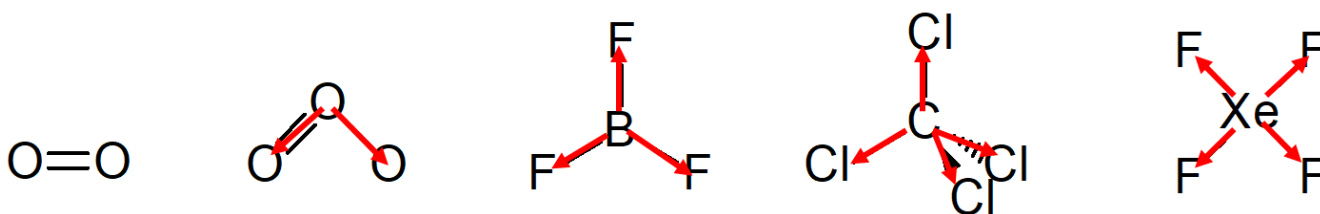


- a) A molécula O_2 é apolar, porque a ligação $O = O$ é apolar. Afirmação errada.
b) Na molécula O_3 , existe uma pequena diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio, porque o átomo central se encontra numa situação diferente dos átomos laterais. A eletronegatividade é uma grandeza relativa, portanto, ela é afetada pelas ligações químicas que o átomo realiza.

Portanto, a eletronegatividade do átomo central é ligeiramente diferente dos outros dois, porque o átomo central forma duas ligações com dois átomos de oxigênio, enquanto os átomos laterais formam apenas uma.

Além disso, como a molécula é angular, os vetores de momento polar não se equilibram. Logo, haverá um momento resultante na molécula. Afirmação correta.

- c) Embora as três ligações $B - F$ sejam fortemente polares, o vetor resultante da soma é nulo, porque o triângulo é um polígono regular.
d) De forma semelhante ao item C, embora as quatro ligações $C - Cl$ sejam fortemente polares, o vetor resultante da soma é nulo, porque o tetraedro é um poliedro regular.
e) Dessa vez, a geometria da molécula é um quadrado plano, porque o xenônio possui dois pares de elétrons não ligantes. Porém, mesmo assim, os vetores das ligações $Xe - F$ se equilibram, tornando o vetor momento dipolar resultante da molécula nulo.



Gabarito: B

65. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um exemplo de espécie química com geometria linear é:

- a) OF_2
b) SO_2
c) NH_2^-
d) I_3^-



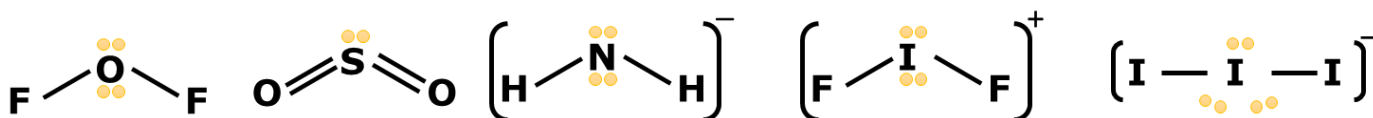
e) IF_2^+

Comentários

Uma espécie química triatômica apresenta geometria linear quando apresenta 0 ou 3 pares de elétrons em volta do átomo central. Quando o átomo central apresenta 1 ou 2 pares de elétrons, a molécula é angular.

- Em OF_2 , o oxigênio tem 6 elétrons na camada de valência. Ele utiliza dois elétrons para formar duas ligações simples com o flúor, sobrando 4 elétrons (ou 2 pares) não ligantes. Portanto, a molécula é angular;
- Em SO_2 , o enxofre tem 6 elétrons na camada de valência. Ele utiliza quatro elétrons para formar duas ligações duplas com o oxigênio, sobrando 2 elétrons (ou 1 par) não ligante. Portanto, a molécula é angular;
- Em NH_2^- , o nitrogênio tem 5 elétrons na camada de valência. Podemos considerar que ele ganha 1 elétron devido à carga negativa e utiliza 2 para formar duas ligações com o hidrogênio. Sobram, portanto, 4 elétrons (ou 2 pares) não ligantes. Portanto, a espécie é angular;
- Em I_3^- , o iodo tem 7 elétrons na camada de valência. Podemos considerar que ele ganha 1 elétron devido à carga negativa do íon e faz duas ligações simples com os átomos vizinhos de iodo, sobrando 6 elétrons (ou 3 pares) não ligantes. Portanto, a espécie é linear;
- Em IF_2^+ , o iodo tem 7 elétrons na camada de valência. Podemos considerar que ele perde 1 devido à carga positiva e faz duas ligações simples com o flúor, sobrando 4 elétrons (ou 2 pares) não ligantes. Portanto, a espécie é angular.

Tome cuidado, pois, numa prova discursiva, você jamais poderia dizer que, em um íon, a carga está concentrada em um dos elementos. Fizemos aqui, porque é um artifício que facilita a sua compreensão. O correto seria simplesmente desenhar as estruturas de Lewis a seguir, evidenciando que o I_3^- é a única espécie química que possui 3 pares de elétrons não ligantes em volta do átomo central.



Gabarito: D

66. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



Assinale a alternativa que indica a substância que apresenta o maior caráter covalente:

- a) BeF_2
- b) MgF_2
- c) CaF_2
- d) SrF_2
- e) RaF_2

Comentários

Quanto maior a eletronegatividade do metal, maior será o caráter covalente do composto. Todos os elementos que formam os compostos binários com o flúor pertencem à família II – A (ou família dos metais alcalinos terrosos).

II – A

Be
Mg
Ca
Sr
Ba
Ra

Em uma família da Tabela Periódica, a eletronegatividade cresce para cima. Portanto, o elemento mais eletronegativo da família é o berílio.

Portanto, o composto de maior caráter covalente é o BeF_2 (fluoreto de berílio).

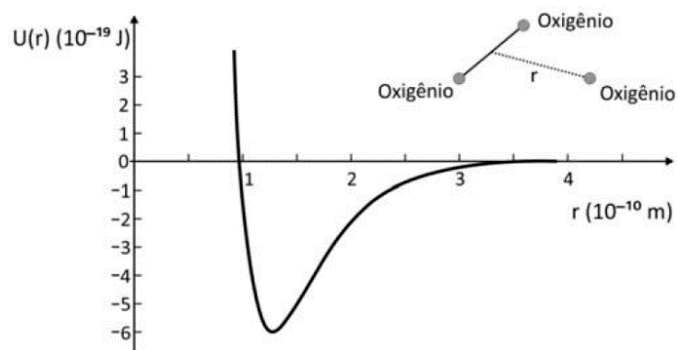
Gabarito: A

67. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A molécula de ozônio funciona como um filtro de radiação ultra-violeta. Quando absorve um fóton de comprimento específico de radiação, ela se quebra em um átomo de oxigênio e uma molécula O_2 .

A quebra de uma molécula de ozônio é ilustrada pelo seguinte diagrama de energia potencial.



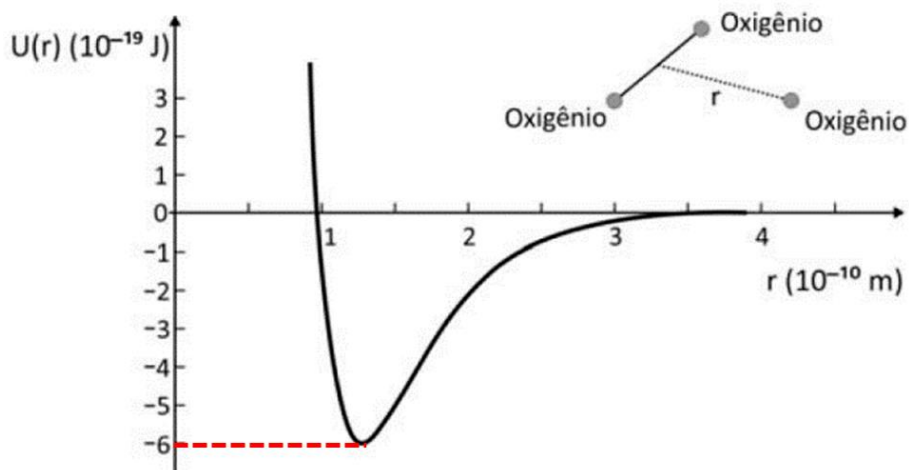


Assinale a alternativa que indica o comprimento de onda da radiação absorvida.

- a) 100 nm
- b) 200 nm
- c) 250 nm
- d) 300 nm
- e) 360 nm

Comentários

A energia de ligação corresponde ao mínimo de energia no gráfico de diagrama potencial.



Da Equação de Planck, podemos escrever:

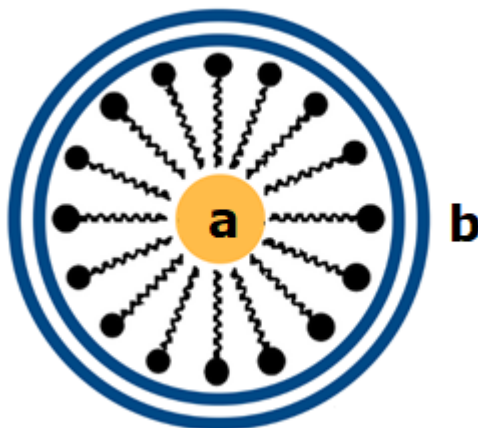
$$U = 6.10^{-19} = \frac{hc}{\lambda}$$
$$\therefore \lambda = \frac{hc}{U} = \frac{(6.10^{-34} \cdot 3.10^8)}{6.10^{-19}} = 3.10^{-34+8+19}$$
$$\lambda = 3.10^{-7} = 300.10^{-9} = 300 \text{ nm}$$

Gabarito: D



68. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os sabões possuem são sais de ácidos carboxílico com sódio. Eles possuem uma porção formada por uma longa cadeia carbônica, representada por uma linha poligonal em zigue-zague e um pequeno grupo iônico formado por uma carboxila carregada negativamente e um íon sódio.



A respeito deles, são feitas as seguintes afirmações:

I – A porção “a” refere-se a gotas de gorduras e a porção “b” refere-se à água.

II – A formação de espuma quando se esfrega uma panela suja de gordura com água e sabão se deve à dispersão de gorduras na água.

- a) Nenhuma.
- b) Apenas I.
- c) Apenas II.
- d) I e II.

Comentários

Vamos analisar todas as afirmativas da questão:

I – Verdadeiro. A imagem da questão ilustra a formação de uma estrutura conhecida como micela, em que a parte apolar da molécula de sabão (cadeia carbônica) interage com as moléculas de gordura, ficando voltada para o interior da estrutura. Enquanto a parte polar da molécula é atraída pela água, conforme mostra a figura.

II – Falso. Ao esfregar uma panela suja de gordura com água e sabão, ocorre a formação das micelas, cuja estrutura está descrita no item II e ilustrada na figura da questão. Essas micelas são carregadas pela água, formando uma emulsão (mistura).



A espuma é uma dispersão coloidal caracterizada pela dispersão de um gás em um líquido. Portanto, ela é formada pela dispersão de ar atmosférico na água.

A participação do sabão na formação de espuma se dá pelo efeito surfactante, que diminui a tensão superficial da água, facilitando que o ar nela se misture.

Gabarito: B

69. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O sulfeto de arsênio (As_2S_3) é pouco solúvel em água. Porém, quando misturado lentamente, pode formar uma dispersão coloidal estável.

Essa dispersão é chamada um colóide negativo, pois alguns íons do As_2S_3 sofrem hidrólise, liberando moléculas de H_2AsO_3 , que se dissolvem e migram para a solução, e íons HS^- , que ficam adsorvidos na superfície de uma partícula de As_2S_3 , contribuindo para estabilizar a dispersão coloidal desse composto.

Assinale a alternativa que indica o composto que é capaz de desestabilizar com maior facilidade uma dispersão coloidal de As_2S_3 .

Dados:

Íon	Raio iônico (pm)
Al^{3+}	68
Na^+	116
K^+	152
Zn^{2+}	88
Ca^{2+}	100

- a) $Al(NO_3)_3$
- b) $NaCl$
- c) KCl
- d) $ZnCl_2$
- e) $CaCl_2$

Comentários:

A capacidade de um sal de desestabilizar a dispersão coloidal da questão está relacionada à liberação de íons de carga positiva, que atrairão a parte polar (região negativa) da estrutura das micelas,



quebrando essa estrutura. Uma vez que todos os sais das alternativas são solúveis, quanto maior a densidade de carga do íon positivo liberado pelo sal, maior será o poder de desestabilização do colóide, uma vez que cada unidade do íon conseguirá atrair uma quantidade maior de íons negativos.

Entre os íons positivos dos sais das alternativas, o que possui maior densidade de carga é o Al^{3+} , pois possui a maior carga e o menor raio, como podemos ver na tabela do enunciado. A alta densidade eletrônica dos íons Al^{3+} possibilitam que ele atraia com mais eficiência uma maior quantidade de íons negativos, formadores da superfície da micela, e também os íons HS^- , que contribuem para a estabilização do colóide. Portanto, o nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, é o sal mais indicado para desestabilizar a dispersão coloidal.

Na tabela abaixo, encontram-se os valores experimentais das quantidades de sal (em milimol) necessárias para desestabilizar a dispersão coloidal do enunciado.

Sal	Milimol de Sal
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,09
ZnCl_2	0,69
CaCl_2	0,65
NaCl	51
KCl	53

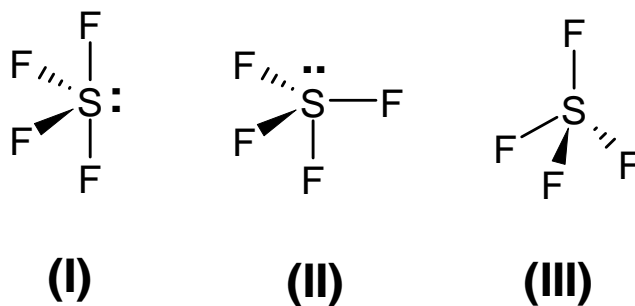
Conforme previsto, o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ é o sal mais eficiente na desestabilização, uma vez que apresenta a menor quantidade, em milimols, necessária para desestabilizar o colóide.

Gabarito: A

70. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, a estrutura do SF_4 e a polaridade da molécula.



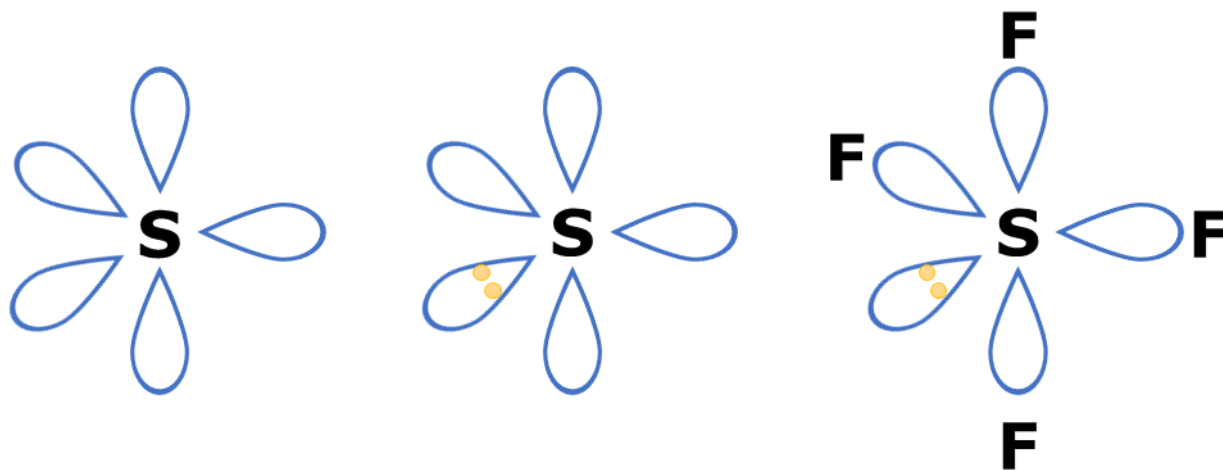


- a) I, polar.
- b) I, apolar.
- c) II, polar.
- d) II, apolar.
- e) III, apolar.

Comentários

Inicialmente, perceba que o enxofre tem 6 elétrons na camada de valência. Em SF_4 , forma 4 ligações, restando 2 elétrons não ligantes, ou seja, 1 par.

Essa situação característica resulta uma geometria de gangorra, o que está expresso na figura (I). Além disso, perceba que a soma dos momentos dipolares não é nula, o que configura a polaridade da molécula.





Gabarito: A

71. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta a substância com a ligação NO mais curta.

- a) NO
- b) NO⁺
- c) NO₂
- d) NO₂⁺
- e) NO₃⁻

Comentários

Sempre que você pensar em comprimento de ligações, devemos identificar a ordem de ligação de cada composto, lembrando que quanto maior a ordem, menor o comprimento da ligação.

Nesse contexto, podemos lembrar que as ligações triplas (ordem 3), são menores que as ligações duplas (ordem 2), que, por sua vez, são menores que as ligações simples (ordem 1).

Vejamos as estruturas de cada espécie das alternativas:

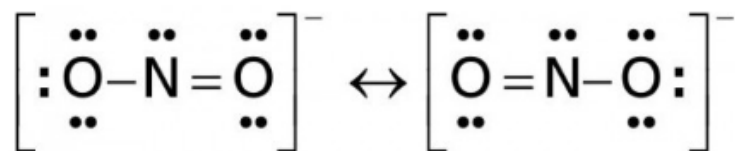
- a) NO



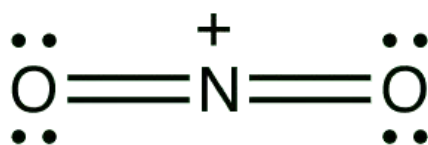
- b) NO⁺



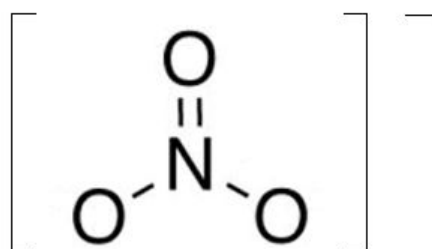
c) NO₂



d) NO₂⁺



e) NO₃⁻



Perceba que a única espécie que apresenta ligação tripla sem híbrido de ressonância é o NO. Portanto ele é o único que apresenta ligação tripla efetivamente (ordem 3), apresentando o menor comprimento de ligação.

Gabarito: A

72. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que indica as forças intermoleculares que permitem a dissolução do gás oxigênio na água:

- a) íon – dipolo.
- b) ligações de hidrogênio.
- c) dipolo induzido – dipolo induzido.
- d) dipolo induzido – dipolo permanente.



e) dipolo permanente – dipolo permanente.

Comentários

Como o oxigênio é apolar, ele só forma dipolos induzidos. Já a água é polar, portanto, ela forma dipolos permanentes.

Dessa forma, a interação entre as duas moléculas são dipolo induzido (O_2) – dipolo permanente (H_2O).

Gabarito: D

73. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em muitas moléculas simétricas, é bastante comum que todas as ligações sejam exatamente iguais, ou seja, possuam o mesmo comprimento e a energia de ligação. Porém, nem sempre isso acontece.

Assinale a alternativa que indica uma molécula em que as ligações químicas **apresentam comprimentos de ligação diferentes** entre si:

- a) NCl_3
- b) CH_4
- c) XeF_4
- d) PCl_5
- e) SF_6

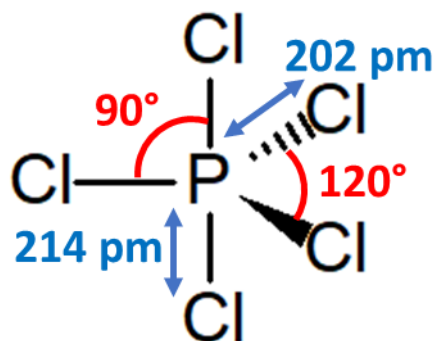
Comentários

Como o tetraedro (hibridização sp^3) e o octaedro (hibridização sp^3d^2) são poliedros regulares, todos vértices são iguais. Logo, todas as ligações seriam exatamente iguais nesse tipo de geometria.

Logo, as ligações de NCl_3 , CH_4 , XeF_4 e SF_6 são exatamente iguais, dado que essas moléculas se baseiam nessas duas hibridizações.

Por outro lado, a molécula de PCl_5 é baseada na hibridização sp^3d , cujos orbitais híbridos apontam para uma bipirâmide de base trigonal, que não é um poliedro regular. Por esse motivo, existem duas posições diferentes na molécula: as posições axiais, que correspondem aos átomos nos vértices da bipirâmide, e as posições equatoriais, que correspondem aos três átomos na base triangular.

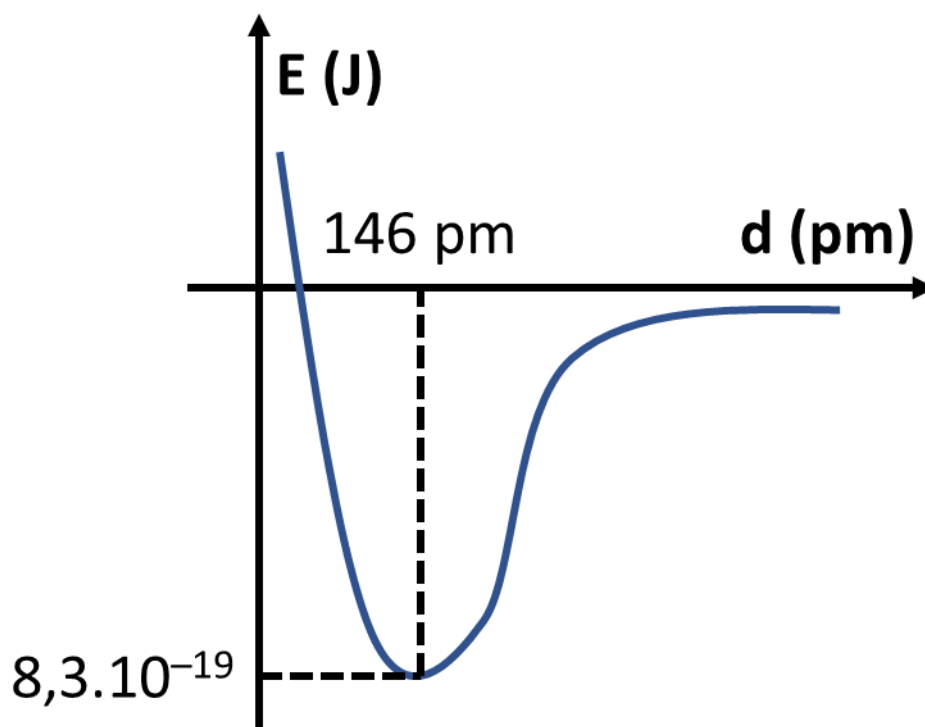




Gabarito: D

74. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Dois átomos de oxigênio estão inicialmente colocados a uma distância muito grande. À medida que eles se aproximam, registrou-se no gráfico a seguir a energia potencial entre eles.



Com base nesse gráfico, são feitas as seguintes afirmações:

I – O raio covalente do oxigênio é igual a 146 pm.

II – A energia de ligação da molécula de oxigênio é igual a 498 kJ/mol.

III – O fóton de energia necessário para quebrar uma molécula de O_2 tem comprimento de onda aproximadamente igual a 240 nm

Das afirmações feitas, estão corretas:



- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

Comentários

Vamos analisar as afirmações:

I – O raio covalente, na verdade, corresponde à metade da distância de ligação. Portanto, corresponde à 73 pm. Afirmação incorreta.

II – A energia de ligação pode ser obtida como o vale da curva, no caso, igual a $8,3 \cdot 10^{-19}$ J para uma única molécula. Como queremos por mol, precisamos multiplicar pelo Número de Avogadro.

$$E = 8,3 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 49,8 \cdot 10^{-19+23} = 49,8 \cdot 10^4 = 498 \cdot 10^3 = 498 \text{ kJ}$$

Afirmação correta.

III – A energia do fóton deve corresponder à energia de ligação da molécula de oxigênio.

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

Agora, vamos substituir os valores das constantes e da energia obtida no gráfico.

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{8,3 \cdot 10^{-19}} = \frac{6,6 \cdot 3}{8,3} \cdot 10^{-34+8+19}$$

$$E = 2,38 \cdot 10^{-7} = 238 \cdot 10^{-9} = 238 \text{ nm} \cong 240 \text{ nm}$$

Afirmação correta.

Gabarito: E

75. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

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

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



e) SiC

Comentários

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

Gabarito: E

76. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O gás oxigênio, quando liquefeito, apresenta um interessante comportamento de paramagnetismo. Nessa situação, ele pode ser atraído pelos polos de um ímã.

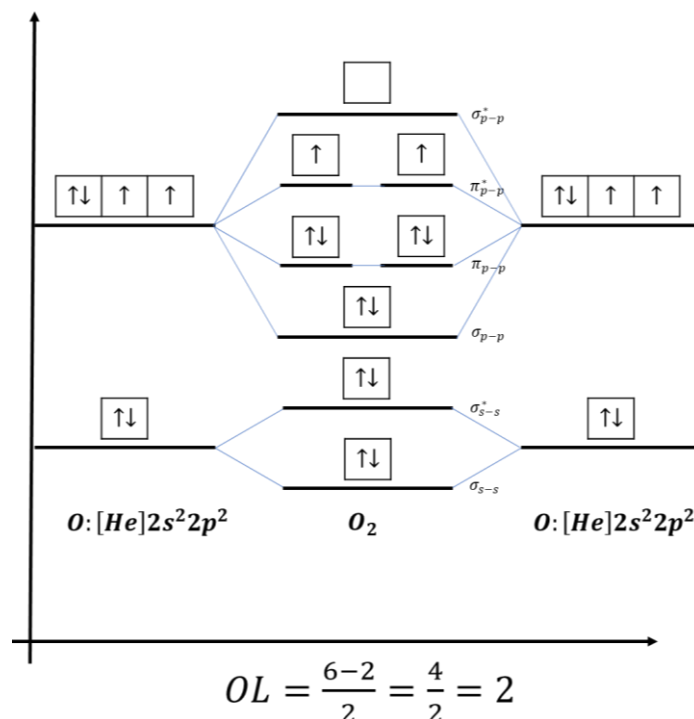
Considerando uma molécula de gás oxigênio formada por dois átomos de oxigênio alinhados no eixo z, o paramagnetismo dessa molécula se deve a:

- a) dois elétrons localizados nos orbitais π_z e π_z^* .
- b) dois elétrons localizados nos orbitais π_z^* .
- c) dois elétrons localizados nos orbitais π_x e π_y .
- d) dois elétrons localizados nos orbitais π_x^* e π_y^* .
- e) dois elétrons localizados nos orbitais σ e σ^* .

Comentários

Vamos trazer a configuração eletrônica da molécula de oxigênio (O_2).





Observe que os elétrons desemparelhados estão nos orbitais π^* . Os orbitais σ encontram-se no eixo que une os átomos, enquanto as ligações π se localizam no eixo perpendicular. Logo, as ligações π são π_x e π_y .

Gabarito: D

77. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

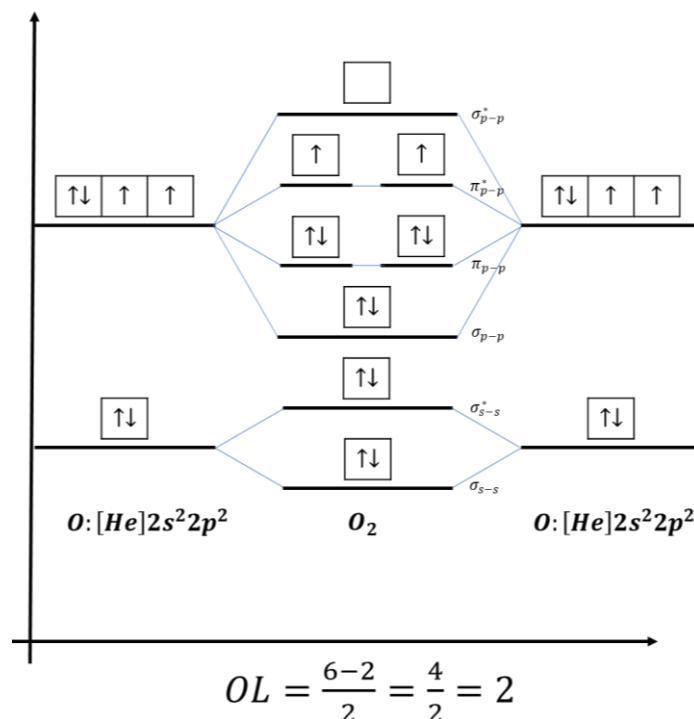
De maneira geral, é muito raro que não metais formem cátions. Uma interessante exceção é o interessante íon O_2^+ , que aparece em compostos com o O_2PtF_6 . A respeito desse composto, responda os seguintes itens:

- Explique por que a energia de ligação do íon O_2^+ é maior que a energia de ligação do átomo de oxigênio (O_2).
- Explique por que a energia de ionização do átomo de oxigênio é maior que a energia de ionização do átomo de nitrogênio.

Comentários

- A distribuição eletrônica do átomo de oxigênio tem dois elétrons nos orbitais antiligantes.



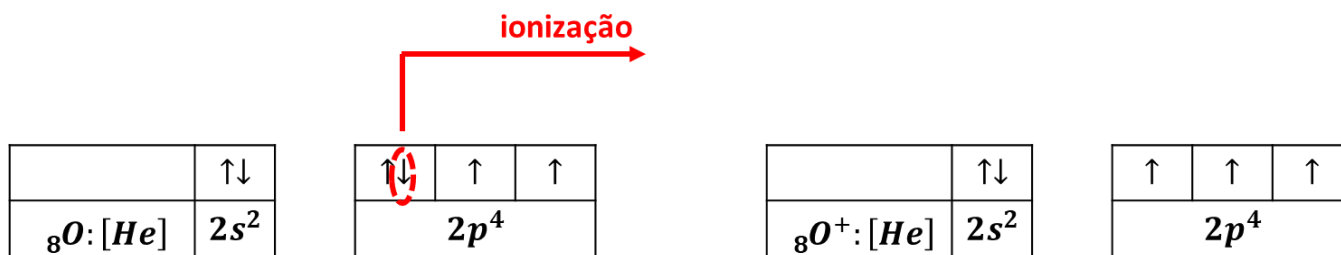


O íon O_2^+ perderá um elétron antiligante. Dessa forma, a sua ordem de ligação será:

$$OL(O_2^+) = \frac{6-1}{2} = \frac{5}{2} = 2,5$$

Como a ordem de ligação do íon O_2^+ é maior que a ordem de ligação do O_2 , a sua energia de ligação é maior.

b) Trata-se de uma interessante exceção. O átomo de oxigênio tem uma configuração com um par de elétrons emparelhados. Quando ele se ioniza, ele deixa de ter elétrons emparelhados, o que atenua a repulsão nos orbitais 2p.



Ao se ionizar, o oxigênio adquirará uma configuração semiestável. E, por isso, a sua energia de ionização é mais fácil que a ionização do nitrogênio.

Gabarito: discursiva

78. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere as seguintes comparações a respeito do caráter covalente de compostos químicos:

I – $LiF > LiCl$.



II – $\text{PCl}_3 > \text{AsCl}_3$.

III – $\text{NCl}_3 > \text{OF}_2$.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA (S):

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

Comentários

Devemos nos lembrar que:

- Para compostos iônicos, o caráter covalente depende da diferença de eletronegatividade entre os elementos;
- Para compostos moleculares, o caráter covalente depende da eletronegatividade absoluta dos elementos.

I – Como o flúor é mais eletronegativo que o cloro, a diferença de eletronegatividade se torna muito grande. Portanto, LiF tem menor caráter covalente que LiCl. Afirmação incorreta.

II – Com o fósforo é mais eletronegativo que o arsênio, a molécula PCl_3 é mais eletronegativa que AsCl_3 . Afirmação correta.

III – Como o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio e o cloro é menos eletronegativo que o flúor, a afirmação está incorreta.

Gabarito: C

