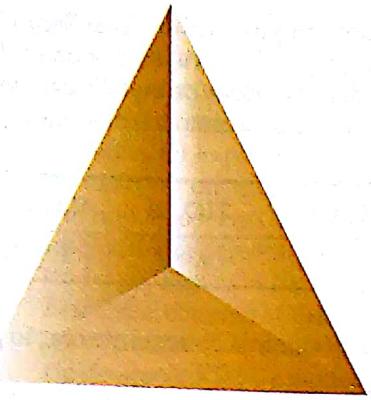


Capítulo

7

Propriedades periódicas dos elementos



A **tabela periódica** é a mais importante ferramenta que os químicos utilizam para organizar e lembrar fatos químicos. Como vimos no Capítulo 6, a tabela periódica surge a partir de padrões periódicos nas configurações eletrônicas dos elementos. Os elementos em uma mesma coluna contêm o mesmo número de elétrons em seus orbitais do nível mais externo, ou **orbitais de valência**. Por exemplo, o O ($[He]2s^22p^4$) e o S ($[Ne]3s^23p^4$) são ambos membros do grupo 6A; a similaridade na ocupação de seus orbitais de valência s e p levam a similaridades de propriedades.

Entretanto, quando comparamos O e S, é evidente que eles exibem diferenças também (Figura 7.1). Uma das principais diferenças entre os elementos é a configuração eletrônica: os elétrons mais externos de O estão no segundo nível, enquanto os de S estão no terceiro. Veremos que as configurações eletrônicas podem ser usadas para explicar as diferenças, bem como as similaridades nas propriedades dos elementos.

Neste capítulo, exploraremos como determinadas propriedades dos elementos variam à medida que nos movemos através de uma linha (período) ou para baixo, em uma coluna (família) da tabela periódica. Em muitos casos, as tendências dentro de uma linha ou coluna formam padrões que nos permitem determinar propriedades físicas e químicas.

7.1 O desenvolvimento da tabela periódica

A descoberta de novos elementos químicos tem sido um processo de avanços desde os tempos da Antigüidade (Figura 7.2). Determinados elementos, como o ouro, aparecem na natureza na forma elementar e foram descobertos milhares de anos atrás. Em contraste, alguns elementos são radioativos e intrinsecamente instáveis. Viemos conhecê-los apenas com a tecnologia do século XX.

A maioria dos elementos, apesar de estáveis, está vastamente dispersa na natureza e está incorporada em grande número de compostos. Por séculos os cientistas não tinham conhecimento de sua existência. No início do século XIX, os avanços na química fizeram com que ficasse mais fácil isolá-los a partir de seus compostos. Como resultado, o número de elementos conhecidos mais

► O que está por vir

- Abordagem começa com uma breve história da tabela periódica.
- Veremos que muitas propriedades dos átomos dependem tanto da atração líquida entre o núcleo e os elétrons externos (devido à *carga nuclear efetiva*) quanto da distância média desses elétrons para o núcleo.
- Examinaremos as tendências periódicas de três propriedades-chave dos átomos: *tamanho atômico*, *energia de ionização* (a energia necessária para remover elétrons) e a *afinidade eletrônica* (a energia associada à adição de elétrons).
- Como parte dessa abordagem, examinaremos também os tamanhos de íons e suas configurações eletrônicas.
- O *caráter metálico* de um elemento é demonstrado pela tendência do elemento para formar cátions e pela basicidade de seu óxido de metálico.
- Examinaremos algumas diferenças nas propriedades físicas e químicas de metais e não-metais.
- Finalmente, abordamos algumas tendências periódicas na química dos metais ativos (grupos 1A e 2A) e de vários não-metais (hidrogênio e grupos 6A a 8A).

À medida que o número de elementos conhecidos aumenta, os cientistas começam a investigar as possibilidades de classificá-los de maneira útil. Em 1869 Dmitri Mendeleev, na Rússia, e Lothar Meyer, na Alemanha, publicaram esquemas de classificação praticamente idênticos. Os dois cientistas observaram que as similaridades das propriedades físicas e químicas tornam a se repetir periodicamente quando os elementos são distribuídos em ordem crescente de massa atômica. Os cientistas daquela época não tinham conhecimento dos números atômicos. As massas atômicas, entretanto, geralmente cresciam com o aumento do número atômico, logo tanto Mendeleev quanto Meyer casualmente distribuíram os elementos em ordem apropriada. As tabelas dos elementos desenvolvidas por Mendeleev e Meyer foram as precursoras da tabela periódica moderna.

Apesar de Mendeleev e Meyer terem chegado basicamente à mesma conclusão sobre a periodicidade das propriedades dos elementos, a Mendeleev são dados os créditos por desenvolver suas idéias mais eficazmente e estimular mais trabalhos novos na química. Sua insistência em listar os elementos com características similares nas mesmas famílias forçou-o a deixar vários espaços em branco na tabela. Por exemplo, tanto o gálio (Ga) quanto o germânio (Ge) eram desconhecidos naquela época. Mendeleev corajosamente previu sua existência e suas propriedades, referindo-se a eles como eka-alumínio e eka-silício, termos criados por ele mesmo para indicar abaixo de quais elementos eles aparecem na tabela periódica. Quando esses elementos foram descobertos, soube-se que suas propriedades eram muito parecidas com as previstas por Mendeleev, como ilustrado na Tabela 7.1.

Em 1913, dois anos após Rutherford propor o modelo atômico do átomo, um físico inglês chamado Henry Moseley (1887–1915) desenvolveu o conceito de números atômicos. Moseley determinou as freqüências de raios X emitidas à medida que diferentes elementos eram bombardeados com elétrons de alta energia. Ele descobriu que cada elemento produz raios X de freqüência única;



Figura 7.1 Tanto o oxigênio – quanto o enxofre são elementos do grupo 6A. Como tal, eles têm muitas similaridades químicas. Eles também têm muitas diferenças, incluindo as formas que adquirem como elementos à temperatura ambiente. O oxigênio consiste em moléculas de O_2 que aparecem como gás incolor (mostrado aqui fechado em um recipiente de vidro). Por outro lado, o enxofre consiste em moléculas de S_8 que formam um sólido amarelo.

Figura 7.2 Tabela periódica mostrando as datas do descobrimento dos elementos.

ATIVIDADE

Tabela periódica

TABELA 7.1 Comparação das propriedades do eka-silício previstas por Mendeleev com as propriedades observadas para o germânio

Propriedade	Previsões de Mendeleev para o eka-silício (feitas em 1871)	Propriedades observadas para o germânio (descoberto em 1886)
Massa atômica	72	72,59
Densidade (g/cm^3)	5,5	5,35
Calor específico ($\text{J}/(\text{g K})$)	0,305	0,309
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	Alto	947
Cor	Cinza-escuro	Branco-acinzentado
Fórmula do óxido	XO_2	GeO_2
Densidade do óxido (g/cm^3)	4,7	4,70
Fórmula do cloreto	XCl_4	GeCl_4
Ponto de ebullição do cloreto ($^\circ\text{C}$)	Um pouco abaixo de 100	84

além disso, ele descobriu que a freqüência geralmente aumenta quando a massa atômica aumenta. Ele distribui as freqüências de raios X em ordem atribuindo um número inteiro exclusivo para cada elemento, chamado *número atômico*. Moseley identificou corretamente o número atômico como o número de prótons no núcleo do átomo e o número de elétrons no átomo. (Seção 2.3)

O conceito de número atômico esclareceu alguns problemas nas versões anteriores da tabela periódica, que eram baseadas na massa atômica. Por exemplo, a massa atômica do Ar (número atômico 18) é maior que a do potássio (número atômico 19). Entretanto, quando os elementos são arranjados em ordem crescente de número atômico, em vez de ordem crescente de massa atômica, Ar e K aparecem em seus lugares corretos na tabela. Os estudos de Moseley tornaram possível também identificar os 'buracos' na tabela periódica, que levaram à descoberta de novos elementos.

7.2 Carga nuclear efetiva

Para entender as propriedades dos átomos, devemos estar familiarizados não apenas com as configurações eletrônicas, mas também com a intensidade da força de atração entre o núcleo e os elétrons mais externos. A lei de Coulomb de atração indica que a força da atração entre as duas cargas elétricas depende da magnitude das cargas e da distância entre elas. (Seção 2.3) Portanto, a força de atração entre um elétron e o núcleo depende da magnitude da carga nuclear líquida agindo no elétron e da distância média entre o núcleo e o elétron. A força de atração aumenta na mesma proporção que a carga nuclear, e diminui à medida que o elétron se afasta do núcleo.

Em um átomo polieletônico, cada elétron é simultaneamente atraído pelo núcleo e repelido pelos outros elétrons. Em geral, existem tantas repulsões elétron-elétron que não podemos analisar exatamente a situação. Entretanto, podemos estimar a energia de cada elétron considerando como ele interage com o ambiente *médio* criado pelo núcleo e os outros elétrons no átomo. Essa abordagem permite-nos tratar cada elétron individualmente como se ele estivesse se movendo no campo elétrico criado pelo núcleo e pela densidade eletrônica vizinha dos outros elétrons. Esse campo elétrico é equivalente ao campo gerado por uma carga localizada no núcleo, chamada **carga nuclear efetiva**. A carga nuclear efetiva, Z_{ef} , agindo em um elétron é igual ao número de prótons no núcleo, Z , menos o número médio de elétrons, S , que está entre o núcleo e o elétron em questão:

$$Z_{ef} = Z - S \quad [7.1]$$

Como S representa uma média, não é necessário que ele seja um número inteiro.

Muitas das propriedades dos átomos são determinadas pela carga nuclear sofrida por seus elétrons mais externos, ou de valência. Qualquer densidade eletrônica entre o núcleo e um elétron mais externo diminui a carga nuclear efetiva agindo em um elétron mais externo. Diz-se que a densidade eletrônica relativa aos elétrons mais internos *blinda* ou *protege* os elétrons mais externos da carga total do núcleo. Uma vez que os elétrons mais internos estão localizados basicamente entre o núcleo e os elétrons mais externos, eles são mais eficientes em blindar os elétrons mais externos. Por outro lado, os elétrons de mesmo nível dificilmente blindam uns aos outros da carga. Como resultado, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos é determinada basicamente pela diferença entre a carga do núcleo e a carga dos elétrons internos.



ANIMAÇÃO
Carga nuclear efetiva

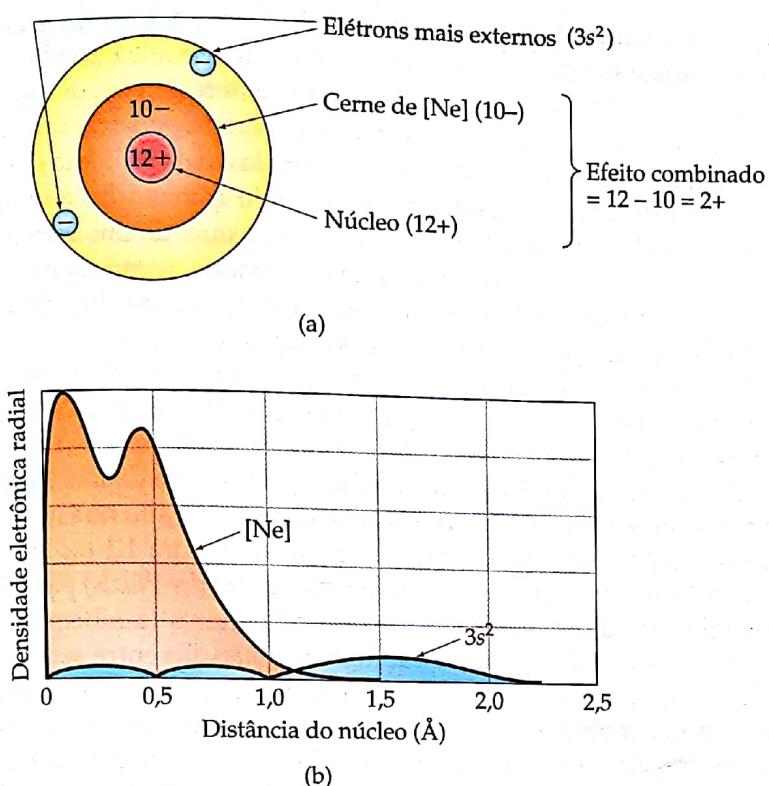


Figura 7.3 (a) A carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência do magnésio depende principalmente da carga $12+$ do núcleo e da carga $10-$ do cerne de neônio. Se o cerne de neônio fosse totalmente eficiente em blindar do núcleo os elétrons de valência, cada elétron de valência sofreria uma carga nuclear efetiva de $2+$. (b) Os elétrons $3s$ têm alguma probabilidade de estar dentro do cerne de Ne. Como consequência dessa ‘penetração’, os elétrons mais internos não são totalmente eficientes em blindar os elétrons $3s$ do núcleo. Assim, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons $3s$ é maior que $2+$.

Podemos estimar aproximadamente a carga nuclear efetiva usando a carga nuclear e o número de elétrons internos. O magnésio (número atômico 12), por exemplo, tem configuração eletrônica $[Ne]3s^2$. A carga nuclear do átomo é $12+$, e a camada mais interna de Ne consiste em dez elétrons. Grossso modo, esperaríamos que cada elétron mais externo sofresse uma carga nuclear efetiva de aproximadamente $12 - 10 = 2+$, como mostrado de modo simplificado na Figura 7.3(a). Entretanto, esse cálculo subestima a carga nuclear efetiva porque os elétrons mais externos de um átomo têm muitas probabilidades de estar no cerne, como mostrado na Figura 7.3 (b). De fato, cálculos mais detalhados indicam que a carga nuclear efetiva agindo nos elétrons mais externos do Mg é na realidade $3,3+$.

A carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos aumenta quando passamos de elemento para elemento por um período da tabela. Apesar de o número de elétrons internos permanecer o mesmo à medida que nos movemos no período, a carga nuclear real aumenta. Os elétrons de nível mais externo adicionados para contrabalançar o aumento da carga nuclear blindam uns aos outros com muito pouca eficiência. Logo, a carga nuclear efetiva aumenta progressivamente. Por exemplo, os elétrons mais internos $1s^2$ do lítio ($1s^22s^1$) blindam os elétrons mais externos $2s$ do núcleo carregado $3+$ com eficiência satisfatória. Conseqüentemente, os elétrons mais externos sofrerem carga nuclear efetiva de aproximadamente $3 - 2 = 1+$. Para o berílio ($1s^22s^2$), a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons $2s$ mais externos é maior; nesse caso, os elétrons mais externos blindam apenas parcialmente o outro. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sofrida por cada elétron $2s$ é em torno de $4 - 2 = 2+$.

Descendo em uma família, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons dos níveis mais externos varia muito menos do que varia ao longo do período. Por exemplo, esperaríamos que a carga nuclear efetiva para os elétrons mais externos no lítio e no sódio fosse aproximadamente a mesma, em torno de $3 - 2 = 1+$ para o lítio e $11 - 10 = 1+$ para o sódio. Entretanto, na realidade, a carga nuclear efetiva aumenta ligeiramente à medida que descemos na família, porque cernes de elétrons maiores são mais eficientes em blindar da carga nuclear os elétrons mais externos. Nem por isso a pequena variação na carga nuclear efetiva ocorrida ao se descer na família é menos relevante que o aumento ocorrido ao longo do período.

7.3 Tamanhos de átomos e íons

Uma das propriedades mais importantes de um átomo ou íon é o tamanho. Geralmente pensamos em átomos e íons como objetos esféricos e duros. Entretanto, de acordo com o modelo da mecânica quântica, os átomos e os íons não têm limites pontuais definidos nos quais a distribuição eletrônica torna-se zero. (Seção 6.5) As bordas dos átomos e íons são, portanto, bastante ‘vagias’. Não obstante, podemos definir seus respectivos tamanhos de várias maneiras com base nas distâncias entre os átomos em várias situações.

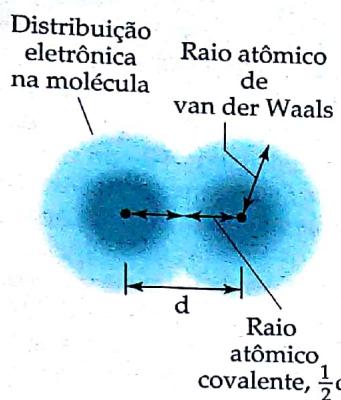


Figura 7.4 Ilustração da distinção entre raio atômico covalente e de van der Waals. Os valores dos raios atômicos covalente são obtidos a partir de medidas de distâncias interatômicas em compostos químicos.

as distâncias separando núcleos em moléculas. A partir de observações dessas distâncias em muitas moléculas, a cada elemento pode ser atribuído um raio covalente. Por exemplo, na molécula de I_2 , observou-se que a distância separando os núcleos de iodo é 2,66 Å¹. Com base nisso, podemos definir o raio covalente do iodo como 1,33 Å. Similarmente, a distância separando dois núcleos de carbono adjacentes no diamante, que é uma rede sólida tridimensional, é 1,54 Å; assim, ao raio covalente do carbono é atribuído o valor de 0,77 Å. Os raios de outros elementos podem ser definidos de maneira similar (Figura 7.5). (Para o hélio e o neonio, os raios ligantes devem ser estimados porque não existem combinações químicas conhecidas.)

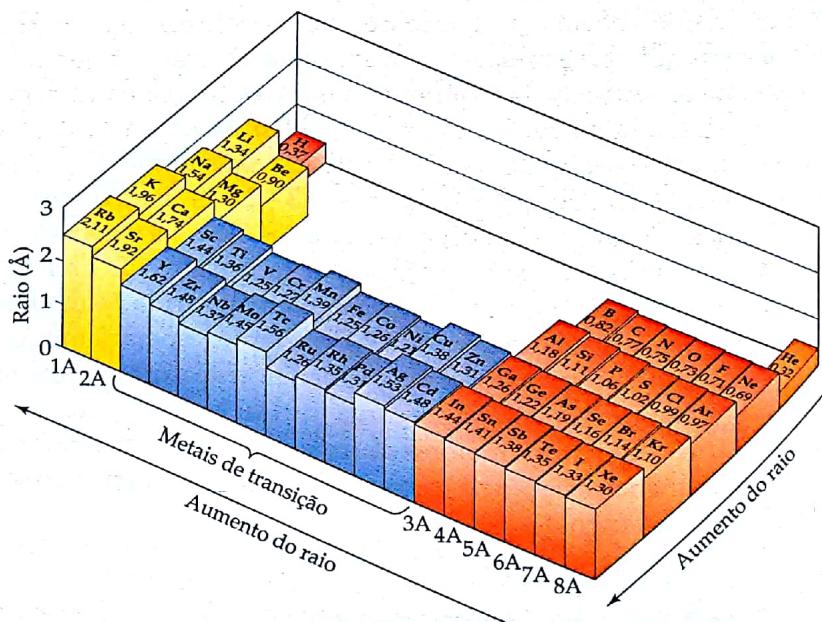
Os raios atômicos permitem-nos estimar os comprimentos de ligação entre diferentes elementos em moléculas. Por exemplo, o comprimento da ligação Cl—Cl no Cl_2 é 1,99 Å, logo se atribui um raio de 0,99 Å para o Cl. No composto CCl_4 , o comprimento da ligação C—Cl é 1,77 Å, muito próximo da soma (0,77 + 0,99 Å) dos raios atômicos para C e Cl.

Figura 7.5 Raios atômicos de ligação para os primeiros 54 elementos da tabela periódica. A altura da barra para cada elemento é proporcional a seu raio, fornecendo uma vista dos raios em ‘mapa de relevos’.

Imagine um conjunto de átomos de argônio na fase gasosa. Quando os átomos colidem uns com os outros durante os movimentos, eles ricocheteiam, se parando-se — como bolas de bilhar. Isso acontece porque as nuvens eletrônicas dos átomos que estão colidindo não podem penetrar umas nas outras até certa quantidade significativa. As distâncias mais próximas separando os núcleos durante tais colisões determinam o raio *aparente* dos átomos de argônio. Podemos chamar esses raios de *raios não-ligantes* de um átomo.

Quando dois átomos estão quimicamente ligados, como na molécula de Cl_2 , existe uma interação atrativa entre eles, que os leva a uma ligação química. Abordaremos a natureza de tais ligações no Capítulo 8. Para o momento, precisamos apenas compreender que essa interação atrativa coloca os dois átomos mais próximos do que eles estariam em uma colisão não-ligante. Podemos definir um raio atômico com base na distância que separa os núcleos dos átomos quando eles estão quimicamente ligados. Essa distância, chamada **raio ligante**, é menor que o raio não-ligante, como ilustrado na Figura 7.4. Os modelos de preenchimento de espaço, como os da Figura 1.1 ou Figura 2.20, usam o raio não-ligante (também chamado *raio de Van der Waals*) para determinar o tamanho dos átomos. Os raios atômicos ligantes (também chamados *raios covalentes*) são usados para determinar as distâncias entre seus centros.

Os cientistas têm desenvolvido uma variedade de métodos para medir



1 Lembre-se: o angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) é uma unidade métrica conveniente para medidas atômicas de comprimento. O angström não é uma unidade SI. A unidade SI mais comumente usada para tais medidas é o picômetro ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$).

COMO FAZER 7.1

O gás natural usado em aquecimentos e fogões residenciais não tem cheiro. Sendo que o vazamento de gás natural apresenta perigo de explosão ou sufocação, várias substâncias de mau cheiro lhe são adicionadas para permitir a detecção de um vazamento. Uma dessas substâncias é a metilmercaptana, CH_3SH , cuja estrutura está mostrada ao lado. Use a Figura 7.5 para prever os comprimentos das ligações C—S, C—H e S—H nessa molécula.

Solução

Análise e Planejamento: foram dadas três ligações específicas e a lista de raios atômicos. Admitiremos que os comprimentos de ligação são a soma dos raios dos átomos envolvidos.

Resolução: usando os raios para C, S e H da Figura 7.5, supomos:

$$\text{Comprimento da ligação C—S} = \text{raio de C} + \text{raio de S}$$

$$= 0,77 \text{ \AA} + 1,02 \text{ \AA} = 1,79 \text{ \AA}$$

$$\text{Comprimento da ligação C—H} = 0,77 \text{ \AA} + 0,37 \text{ \AA} = 1,14 \text{ \AA}$$

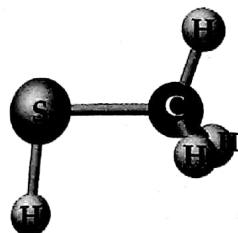
$$\text{Comprimento da ligação S—H} = 1,02 \text{ \AA} + 0,37 \text{ \AA} = 1,39 \text{ \AA}$$

Conferência: os comprimentos de ligação, na metilmercaptana, determinados experimentalmente são C—S = 1,82 Å, C—H = 1,10 Å e S—H = 1,33 Å. (Em geral, os comprimentos de ligação envolvendo o hidrogênio mostram maiores desvios dos valores previstos pela soma dos raios atômicos do que as ligações envolvendo metais maiores.)

PRATIQUE

Usando a Figura 7.5, faça a previsão de qual será maior, o comprimento de ligação P—Br no PBr_3 ou As—Cl no AsCl_3 .

Respostas: o comprimento de ligação P—Br.

**ANIMAÇÃO**

Tendências periódicas: raios atômicos

Tendências periódicas nos raios atômicos

Se examinarmos o ‘mapa de ajuda’ de raios atômicos na Figura 7.5, observaremos duas tendências interessantes nos dados:

1. Em cada coluna (grupo) o número atômico tende a crescer à medida que descemos. Essa tendência resulta basicamente do aumento do número quântico principal (n) dos elétrons mais externos. Conforme descemos em um grupo, os elétrons mais externos passam mais tempo afastados do núcleo, fazendo com que o átomo aumente de tamanho.
2. Em cada período o raio atômico tende a diminuir quando vamos da esquerda para a direita. O principal fator influenciando essa tendência é o aumento na carga nuclear efetiva (Z_{eff}) à medida que nos movemos ao longo do período. O aumento da carga nuclear efetiva atrai continuamente os elétrons, inclusive os mais externos, para perto do núcleo, fazendo com que o raio diminua.

COMO FAZER 7.2

Recorrendo à tabela periódica, organize (tanto quanto possível) os seguintes átomos em ordem crescente de tamanho: ${}^{15}\text{P}$, ${}^{16}\text{S}$, ${}^{33}\text{As}$, ${}^{34}\text{Se}$. (Os números atômicos dos elementos foram dados para ajudá-lo a localizá-los mais rapidamente na tabela periódica.)

Solução

Análise e Planejamento: dados os símbolos químicos de quatro elementos, podemos usar suas posições relativas na tabela periódica e as duas tendências que acabamos de relacionar para prever a ordem relativa de seus raios atômicos.

Resolução: observe que o P e o S estão no mesmo período da tabela periódica, com o S à direita do P. Portanto, esperamos que o raio de S seja menor que o de P. (O raio diminui à medida que vamos da esquerda para a direita.) Igualmente, espera-se que o raio de Se seja menor que o de As. Observamos também que As está imediatamente abaixo de P e que Se está imediatamente abaixo de S. Portanto, esperamos que o raio de As seja maior que o de P e que o de Se seja maior que o do S (os raios aumentam à medida que descemos em grupo). A partir dessas observações podemos concluir que os raios seguem a seguinte relação: $\text{S} < \text{P}, \text{P} < \text{As}, \text{S} < \text{Se} & \text{Se} < \text{As}$. Consequentemente, podemos concluir que S tem o menor raio dos quatro elementos e que As tem o maior.

Usando essas duas tendências gerais, não podemos determinar se P ou Se tem o maior raio; indo do P para o Se na tabela periódica, devemos descer (o raio tende a crescer) e ir para a direita (o raio tende a diminuir). Na Figura 7.5 vemos que o raio de Se (1,17 Å) é maior que o de P (1,10 Å). Se você examinar cuidadosamente a Figura 7.5, descobrirá que para os elementos representativos o aumento no raio na proporção que descemos na coluna tende a ser o maior efeito. Entretanto, existem exceções.

Conferência: da Figura 7.5, temos S (1,02 Å) < P (1,10 Å) < Se (1,17 Å) < As (1,19 Å).

PRATIQUE

Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raios atômicos: Na, Be, Mg.

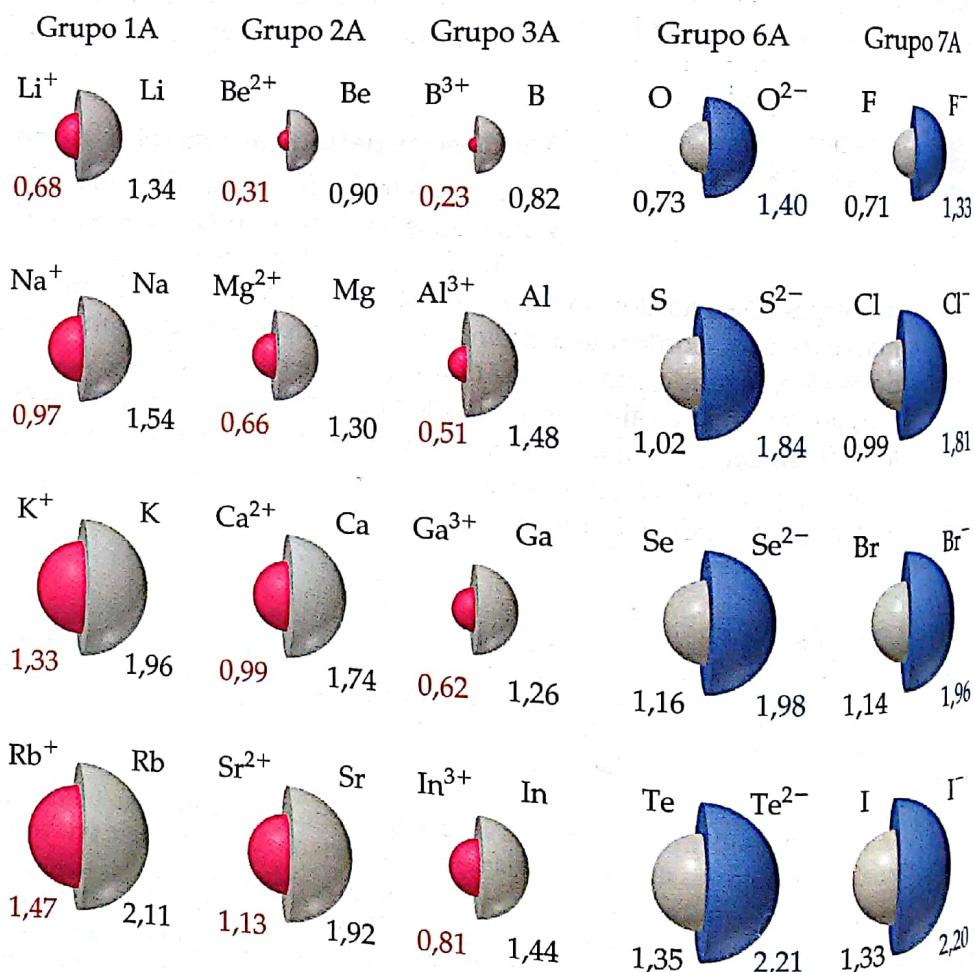
Resposta: Be < Mg < Na

Tendências nos tamanhos dos íons

Os tamanhos dos íons são baseados nas distâncias um do outro em compostos iônicos. Como o tamanho de um átomo, o tamanho de um íon depende de sua carga nuclear, do número de elétrons que ele possui e dos orbitais nos quais os elétrons de nível mais externo localizam-se. A formação de um cátion desocupa os orbitais mais extensos em relação ao espaço e também diminui as repulsões totais elétron-elétron. Como consequência, os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem, como ilustrado na Figura 7.6. O oposto é verdade para íons negativos (ânions). Quando elétrons são adicionados a um átomo neutro para formar um ânion, o aumento das repulsões elétron-elétron faz com que os elétrons se espalhem mais no espaço. Assim, os ânions são maiores que os átomos que lhes dão origem.

Para íons de mesma carga, o tamanho aumenta à medida que descemos um grupo na tabela periódica. Essa tendência é também vista na Figura 7.6. À medida que o número quântico principal do orbital mais externo ocupado de um íon aumenta, o tamanho dele próprio aumenta.

Figura 7.6 Comparações dos raios, em Å, de átomos neutros e íons para vários dos grupos de elementos representativos.



COMO FAZER 7.3

Ordene os átomos e íons a seguir em ordem decrescente de tamanho: Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ca .

Solução Os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem; logo, Ca^{2+} é menor que o átomo Ca. Como Ca está abaixo de Mg no grupo 2A da tabela periódica, Ca^{2+} é maior que Mg^{2+} . Conseqüentemente, $Ca > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

PRATIQUE

Qual dos seguintes átomos e íons é o maior: S^2 , S ou O^{2-} ?

Resposta: S^2

A química e a vida O tamanho iônico faz uma GRANDE diferença!

O tamanho iônico tem importante papel na determinação das propriedades de íons em solução. Por exemplo, uma pequena diferença no tamanho iônico é normalmente suficiente para um íon metálico ser biologicamente importante e um outro não o ser. Para ilustrar, vamos examinar a química biológica do íon de zinco (Zn^{2+}) e compará-lo com o íon de cádmio (Cd^{2+}).

Lembre-se do quadro "Química e a vida" na Seção 2.7, que diz ser o zinco necessário em nossa dieta em microquantidades. O zinco é parte essencial de várias enzimas, as proteínas que facilitam ou regulam as velocidades de reações biológicas chave. Por exemplo, uma das mais importantes enzimas que contêm zinco é a *anidrase carbônica*. Essa enzima é encontrada nos glóbulos vermelhos do sangue. Sua função é formar o íon de bicarbonato (HCO_3^-):



Você pode estar surpreso em saber que nosso organismo precisa de enzima para uma reação tão simples. Na ausência da anidrase carbônica, no entanto, o CO_2 produzido nas células, quando elas estão oxidando a glicose ou outros combustíveis em exercícios vigorosos, seria eliminada demasiadamente devagar. Cerca de 20% do CO_2 produzido pelo metabolismo celular se liga à hemoglobina e é levado aos pulmões, onde é expelido. Cerca de 70% do CO_2 produzido é convertido em íon de bicarbonato pela ação da anidrase carbônica. Como o CO_2 foi convertido em íon bicarbonato, ele se mistura ao plasma sanguíneo e naturalmente é passado pelos pulmões no caminho inverso da Equação 7.2. Esses processos são ilustrados na Figura 7.7. Na ausência do zinco, a anidrase carbônica seria inativa, e isso resultaria em sérios desequilíbrios na quantidade de CO_2 presente no sangue.

O zinco é também encontrado em várias outras enzimas, incluindo algumas encontradas no fígado e rins. É obviamente um elemento essencial. Em contraste, o cádmio, vizinho do zinco no grupo 2B, é extremamente tóxico aos humanos. Por que esses dois elementos são tão diferentes? Ambos ocorrem como íons 2+, mas Zn^{2+} menor que Cd^{2+} . O raio de

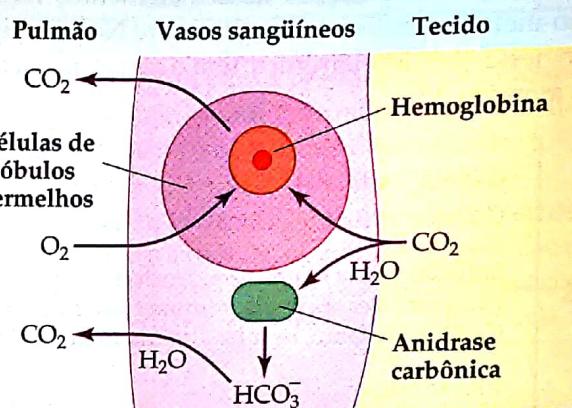


Figura 7.7 Ilustração do fluxo de CO_2 dos tecidos para os vasos sanguíneos e, conseqüentemente, aos pulmões. Cerca de 20% do CO_2 se liga à hemoglobina e é liberado nos pulmões. Cerca de 70% é convertido pela anidrase carbônica em íons HCO_3^- , que permanecem no plasma sanguíneo até uma reação reversa liberar CO_2 nos pulmões. Pequenas quantidades de CO_2 simplesmente se dissolvem no plasma sanguíneo e são liberadas nos pulmões.

Zn^{2+} é de 0,74 Å, o de Cd^{2+} de 0,95 Å. Essa diferença pode ser a causa de tão dramática inversão de propriedades biológicas? A resposta é que, embora o tamanho não seja o único fator, ele é muito importante. Na enzima anidrase carbônica o íon Zn^{2+} é encontrado ligado eletrostaticamente a átomos de proteína, como mostrado na Figura 7.8. Ocorre que Cd^{2+} se liga neste mesmo lugar preferencialmente sobre Zn^{2+} , dessa forma o substituindo. Quando Cd^{2+} está presente em vez de Zn^{2+} , no entanto, a reação de CO_2 com água não é facilitada. Mais seriamente, Cd^{2+} inibe reações que são essenciais ao funcionamento dos rins. Além disso, o cádmio é um veneno cumulativo; a exposição crônica em níveis até bem baixos por período longo leva ao envenenamento.

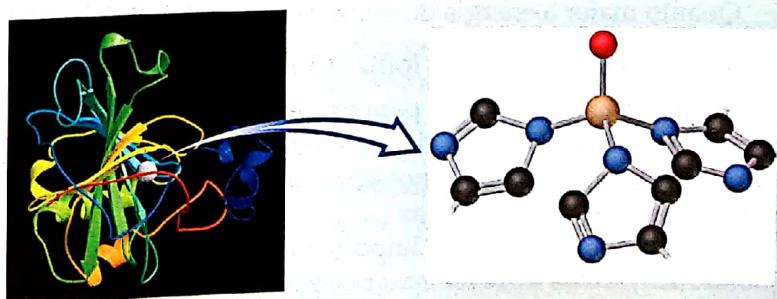


Figura 7.8 A molécula da anidrase carbônica (mais à esquerda) catalisa a reação entre CO_2 e a água para formar HCO_3^- . A fita representa a cobertura da cadeia de proteína. O 'sítio ativo' da enzima (à direita) é onde a reação ocorre. Os átomos de H foram excluídos para maior clareza. Desse modo, a esfera vermelha representa o oxigênio de uma molécula de água que está ligada ao zinco. A água é substituída pelo CO_2 na reação. As ligações saíndo dos anéis de cinco membros se unem ao sítio ativo da proteína.

O efeito da variação da carga nuclear nos raios iônicos é visto na variação dos raios em uma série **isoeletônica** de íons. O termo **isoeletônico** significa que os íons possuem o mesmo número de elétrons. Por exemplo, cada íon na série O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} tem dez elétrons. A carga nuclear nessa série aumenta continuamente na ordem listada. (Lembre-se de que a carga no núcleo de um átomo ou íon monoatômico é dada pelo número atômico do elemento.) Uma vez que o número de elétrons permanece constante, o raio do íon diminui com o aumento da carga nuclear, à medida que os elétrons estão mais fortemente presos ao núcleo:

	Aumentando a carga nuclear →				
	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
	1,40 Å	1,33 Å	0,97 Å	0,66 Å	0,51 Å
	Diminuindo o raio iônico →				

Observe as posições desses elementos na tabela periódica e também seus números atômicos. Os ânions não-metálicos antecedem o gás nobre Ne na tabela. Os cátions metálicos estão logo após o Ne. O oxigênio, o maior íon nessa série isoeletônica, tem o menor número atômico, 8. O alumínio, o menor desses íons, tem o maior número atômico, 13.

COMO FAZER 7.4

Coloque os íons S^{2-} , Cl^- , K^+ e Ca^{2+} em ordem decrescente de tamanho.

Solução Essa é uma série isoeletônica de íons, com todos eles tendo 18 elétrons. Em tais séries, o tamanho diminui conforme a carga nuclear (número atômico) do íon aumenta. Os números atômicos dos íons são S (16), Cl (17), K (19) e Ca (20). Portanto, os íons diminuem de tamanho na ordem: $S^{2-} > Cl^- > K^+ > Ca^{2+}$.

PRATIQUE

Qual dos seguintes íons é o maior, Rb^+ , Sr^{2+} ou Y^{3+} ?

Resposta: Rb^+

7.4 Energia de ionização



ANIMAÇÕES

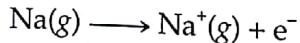
Ganho e perda de elétrons, Energia de ionização, Tendências periódicas: energia de ionização



ATIVIDADE

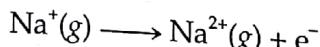
Energia de ionização

A facilidade com que os elétrons podem ser removidos de um átomo é um indicador importante do comportamento químico dele. A **energia de ionização** de um átomo ou íon é a mínima necessária para remover um elétron de um átomo ou íon gasoso isolado em seu estado fundamental. A *primeira energia de ionização*, I_1 , é a energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo neutro. Por exemplo, a primeira energia de ionização para o átomo de sódio é a energia necessária para o seguinte processo:



[7.3]

A *segunda energia de ionização*, I_2 , é a energia necessária para remover o segundo elétron, e assim por diante, para remoções de elétrons adicionais. Portanto, I_2 , para o átomo de sódio, é a energia associada com o seguinte processo:



[7.4]

Quanto maior a energia de ionização, mais difícil a remoção de um elétron.

Variações nas energias de ionização sucessivas

As energias de ionização para os elementos do sódio até o argônio estão relacionadas na Tabela 7.2. Observe que elas aumentam de magnitude à medida que os elétrons são removidos: $I_1 < I_2 < I_3$ etc. Essa tendência ocorre porque, com cada remoção sucessiva, um elétron é afastado de um íon cada vez mais positivo, necessitando, por isso, de cada vez mais energia.

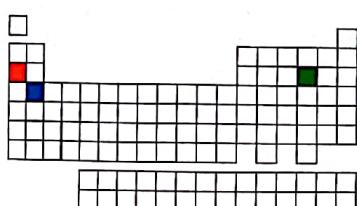
A segunda característica importante da Tabela 7.2 é o aumento brusco na energia de ionização, que ocorre quando um elétron do nível mais interno é removido. Por exemplo, considere o silício, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ou $[Ne] 3s^2 3p^2$.

TABELA 7.2 Valores das energias de ionização sucessivas, I_i , para os elementos do sódio até o argônio (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560					
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750				
Si	786	1.580	3.230	11.600			
P	1.012	1.900	2.910	4.360	16.100		
S	1.000	2.250	3.360	4.960	6.270	22.200	
Cl	1.251	2.300	3.820	4.560	7.010	8.500	27.100
Ar	1.521	2.670	3.930	5.160	6.540	9.460	11.000
				5.770	7.240	8.780	12.000

As energias de ionização aumentam continuamente de 786 para 4.360 kJ/mol para a perda de quatro elétrons nos subníveis. A remoção do quinto elétron, que vem do subnível $2p$, requer uma quantidade muito maior de energia: 16.100 kJ/mol. O grande aumento da energia ocorre porque os elétrons $2p$ do nível mais interno estão muito mais próximos do núcleo e sofrem carga nuclear efetiva maior que os elétrons $3s$ e $3p$ do nível de valência.

Cada elemento exibe um aumento maior na energia de ionização quando os elétrons são removidos de seu cerne de gás nobre. Essa observação ampara a idéia de que apenas os elétrons mais externos, aqueles além do cerne de gás nobre, estão envolvidos no compartilhamento e transferência de elétrons que dão origem às ligações e reações até compartilhados com outro átomo.



COMO FAZER 7.5

Três elementos estão indicados na tabela periódica à esquerda. Baseado em suas localizações, determine qual terá a segunda maior energia de ionização.

Solução

Análise e Planejamento: as localizações dos elementos na tabela periódica permitem-nos determinar as configurações eletrônicas dos elementos. As maiores energias de ionização envolvem a remoção dos elétrons mais internos. Portanto, devemos procurar primeiro por um elemento com apenas um elétron no nível mais externo.

Resolução: o elemento no grupo 1A (Na), indicado pelo quadrado vermelho, tem apenas um elétron mais externo. A segunda energia de ionização desse elemento está associada, consequentemente, com a remoção de um elétron do cerne. Os outros elementos indicados têm dois ou mais elétrons mais externos. Portanto, o sódio tem a segunda maior energia de ionização.

Conferência: se consultarmos um manual de química, do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, encontraremos os seguintes valores para as segundas energias de ionização (I_2) dos elementos: Ca (1.145 kJ/mol) < S (2.251 kJ/mol) < Na (4.562 kJ/mol).

PRATIQUE

Quem terá a maior terceira energia de ionização, Ca ou S?

Resposta: Ca, porque a terceira energia de ionização é um elétron de cerne.

Tendências periódicas nas primeiras energias de ionização

Temos visto que a energia de ionização para certo elemento aumenta à medida que removemos elétrons sucessivamente. Quais as tendências que observamos nas energias de ionização conforme passamos de um elemento para outro na tabela periódica? A Figura 7.9 mostra um gráfico de I_1 versus número atômico para os primeiros 54 elementos. As importantes tendências são como se seguem:

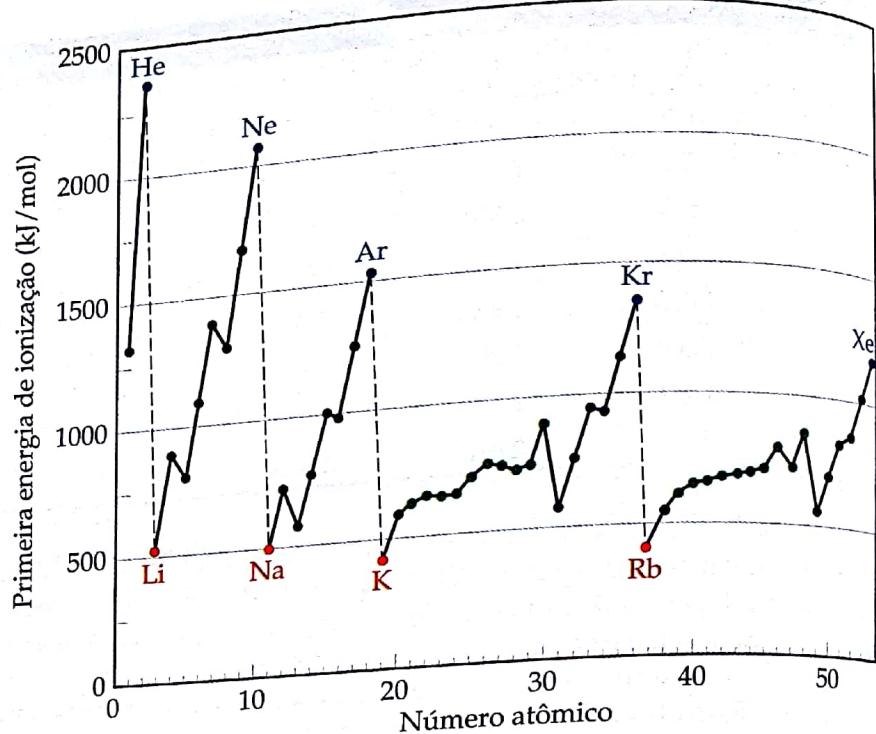
- Em cada período, I_1 geralmente aumenta com o aumento do número atômico. Os metais alcalinos têm a menor energia de ionização em cada período e os gases nobres, as maiores. Existem pequenas irregularidades nessa tendência que abordaremos em breve.
- Em cada grupo a energia de ionização geralmente diminui com o aumento do número atômico. Por exemplo, as energias de ionização dos gases nobres seguem a seguinte ordem He > Ne > Ar > Kr > Xe.

Figura 7.9 Primeira energia de ionização versus número atômico. Os pontos vermelhos marcam o início de um período (metais alcalinos), e os pontos azuis, o fim de um período (gases nobres). Os pontos verdes indicam os elementos situados entre os metais alcalinos e os gases nobres ao longo de cada período da tabela periódica.



ATIVIDADE

Primeiras energias de ionização

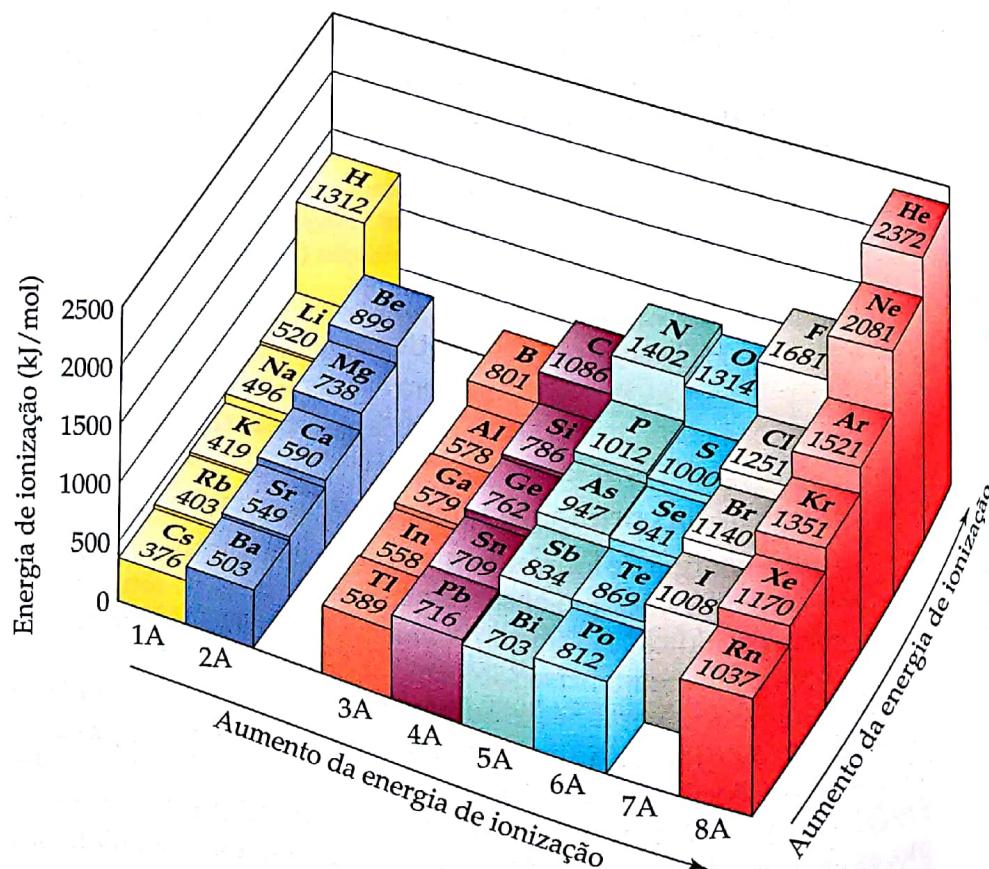


3. Os elementos representativos apresentam uma maior faixa de valores de I_1 que os elementos metálicos de transição. Em geral, as energias de ionização dos elementos de transição aumentam vagarosamente na medida em que vamos da esquerda para a direita em um período. Os metais do bloco *f*, os quais não estão mostrados na Figura 7.9, também apresentam apenas uma pequena variação nos valores de I_1 .

Informações adicionais sobre as tendências periódicas nas primeiras energias de ionização dos elementos representativos são ilustradas na Figura 7.10.

Normalmente, os menores átomos têm energias de ionização maiores. Os fatores que influenciam o tamanho atômico também influenciam as energias de ionização. A energia necessária para remover um elétron de um nível mais externo depende tanto da carga nuclear efetiva quanto da distância média do elétron ao núcleo. À medida que essa atração aumenta, torna-se mais difícil remover o elétron e, assim, a energia de ionização aumenta.

Figura 7.10 As primeiras energias de ionização para os elementos representativos nos primeiros seis períodos. A energia de ionização geralmente aumenta da esquerda para a direita e diminui de cima para baixo. A energia de ionização do astato não foi determinada.



Conforme nos movemos por um período, existe tanto aumento na carga nuclear efetiva quanto diminuição no raio atômico, fazendo com que a energia de ionização aumente. Entretanto, à proporção que descemos em uma coluna, o raio atômico aumenta, enquanto a carga nuclear efetiva varia pouco. Portanto, a atração entre o núcleo e os elétrons diminui, provocando diminuição na energia de ionização.

As irregularidades dentro de um dado período são um pouco sutis, mas são explicadas facilmente. Por exemplo, a diminuição na energia de ionização do berílio ($[He]2s^2$) ao boro ($[He]2s^22p^1$) ocorre porque os elétrons no orbital preenchido $2s$ são mais eficientes em blindar os elétrons no subnível $2p$ do que são em se blindarem. Essa é essencialmente a mesma razão pela qual os orbitais $2p$ de átomos polieletônicos apresentam energia mais alta que o $2s$ (Figura 6.22). A diminuição na energia de ionização quando passamos do nitrogênio ($[He]2s^22p^3$) para o oxigênio ($[He]2s^22p^4$) é relativa à repulsão dos elétrons emparelhados na configuração p^4 . (Lembre-se de que, de acordo com a regra de Hund, cada elétron na configuração p^3 localiza-se em diferentes orbitais p .)

COMO FAZER 7.6

Recorrendo a uma tabela periódica, ordene os seguintes átomos em ordem crescente de primeira energia de ionização: Ne, Na, P, Ar, K.

Solução

Análise e Planejamento: foram dados os símbolos químicos de cinco elementos. Para colocá-los em ordem crescente de primeira energia de ionização, precisamos localizar cada elemento na tabela periódica. Podemos, então, usar as posições relativas e as tendências nas primeiras energias de ionização para determinar suas ordens.

Resolução: a energia de ionização cresce conforme vamos da esquerda para a direita em um período. Ela diminui à medida que desemos um grupo. Uma vez que Na, P e Ar estão no mesmo período da tabela periódica, esperamos que I_1 varie na ordem

$$\text{Na} < \text{P} < \text{Ar}$$

Como Ne está acima de Ar no grupo 8A, esperamos que Ne exiba a maior primeira energia de ionização:

$$\text{Ar} < \text{Ne}$$

Da mesma maneira, K é o metal alcalino diretamente abaixo de Na no grupo 1A, de forma que esperamos que a I_1 para o K seja menor que aquela para o sódio:

$$\text{K} < \text{Na}$$

A partir dessas observações, concluímos que as energias de ionização seguem a seguinte ordem:

$$\text{K} < \text{Na} < \text{P} < \text{Ar} < \text{Ne}$$

Conferência: os valores mostrados na Figura 7.10 confirmam essa previsão.

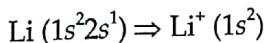
PRATIQUE

Baseado nas tendências abordadas nesta seção, determine qual dos seguintes átomos — B, Al, C ou Si — tem a menor primeira energia de ionização e qual tem a maior.

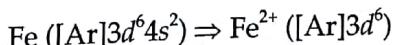
Resposta: o Al tem a mais baixa, e o C, a mais alta.

Configurações eletrônicas de íons

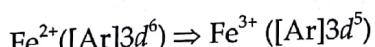
Quando elétrons são removidos de um átomo para formar um cátion, eles são sempre removidos primeiro do orbital com o maior número quântico principal disponível, n . Por exemplo, quando um elétron é removido de um átomo de lítio ($1s^22s^1$), é o elétron $2s^1$ que é removido:



Da mesma forma, quando dois elétrons são removidos do Fe ($[\text{Ar}]3d^64s^2$), eles são os elétrons $4s^2$:



Se um elétron adicional é removido, formando Fe^{3+} , ele virá de um orbital $3d$ porque todos os orbitais com $n = 4$ estão vazios:



Pode parecer estranho que os elétrons $4s$ sejam removidos antes dos elétrons $3d$ na formação de cátions de metais de transição. Afinal, quando escrevemos as configurações eletrônicas, os elétrons $4s$ são adicionados antes dos