

# Química

## Química Inorgânica Descritiva



Augusto Leite Coelho



Geografia



História



Educação  
Física



Química



Ciências  
Biológicas



Artes  
Plásticas



Computação



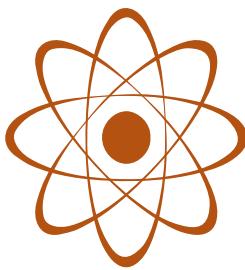
Física



Matemática



Pedagogia



# Química

## Química Inorgânica Descritiva

Augusto Leite Coelho

2<sup>a</sup> edição  
Fortaleza - Ceará



2015



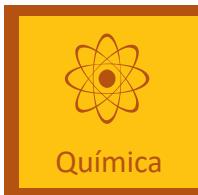
Geografia



História



Educação  
Física



Química



Ciências  
Biológicas



Artes  
Plásticas



Computação



Física



Matemática



Pedagogia

Copyright © 2015. Todos os direitos reservados desta edição à UAB/UECE. Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, dos autores.

Editora Filiada à



<b>Presidenta da República</b> Dilma Vana Rousseff	<b>Conselho Editorial</b>
<b>Ministro da Educação</b> Renato Janine Ribeiro	Antônio Luciano Pontes
<b>Presidente da CAPES</b> Carlos Afonso Nobre	Eduardo Diahyah Bezerra de Menezes
<b>Diretor de Educação a Distância da CAPES</b> Jean Marc Georges Mutzig	Emanuel Ângelo da Rocha Fragoso
<b>Governador do Estado do Ceará</b> Camilo Sobreira de Santana	Francisco Horácio da Silva Frota
<b>Reitor da Universidade Estadual do Ceará</b> José Jackson Coelho Sampaio	Francisco Josônio Camelo Parente
<b>Vice-Reitor</b> Hidelbrando dos Santos Soares	Gisafran Nazareno Mota Jucá
<b>Pró-Reitor de Pós-Graduação</b> Jeffeson Teixeira de Souza	José Ferreira Nunes
<b>Coordenador da SATE e UAB/UECE</b> Francisco Fábio Castelo Branco	Liduina Farias Almeida da Costa
<b>Coordenadora Adjunta UAB/UECE</b> Eloísa Maia Vidal	Lucili Grangeiro Cortez
<b>Direção do CED/UECE</b> José Albío Moreira de Sales	Luiz Cruz Lima
<b>Coordenação da Licenciatura em Geografia</b> Denise Cristina Bomtempo	Manfredo Ramos
<b>Coordenação de Tutoria da Licenciatura em Geografia</b> Edilson Alves Pereira Jr.	Marcelo Gurgel Carlos da Silva
<b>Editor da EdUECE</b> Erasmo Miessa Ruiz	Marcony Silva Cunha
<b>Coordenadora Editorial</b> Rocylânia Isidio de Oliveira	Maria do Socorro Ferreira Osterne
<b>Projeto Gráfico e Capa</b> Roberto Santos	Maria Salete Bessa Jorge
<b>Diagramador</b> Francisco Oliveira	Silvia Maria Nóbrega-Therrien
<b>Revisão Ortográfica</b> Fernanda Ribeiro	<b>Conselho Consultivo</b>
	Antônio Torres Montenegro (UFPE)
	Eliane P. Zamith Brito (FGV)
	Homero Santiago (USP)
	Ieda Maria Alves (USP)
	Manuel Domingos Neto (UFF)
	Maria do Socorro Silva Aragão (UFC)
	Maria Lírida Callou de Araújo e Mendonça (UNIFOR)
	Pierre Salama (Universidade de Paris VIII)
	Romeu Gomes (FIOCRUZ)
	Túlio Batista Franco (UFF)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Sistema de Bibliotecas

Biblioteca Central Prof. Antônio Martins Filho

Lúcia Oliveira – CRB-3/304

Bibliotecário

C691q	Coelho, Augusto Leite Química inorgânica descritiva / Augusto Leite Coelho. - Fortaleza : EdUECE, 2015. 136 p. - 20,0cm x 25,5cm. (Química) Inclui bibliografia. ISBN: 978-85-7826-642-4 1. Química. 2 . Química inorgânica. I. Título. II. Série. CDD: 546
-------	--

Editora da Universidade Estadual do Ceará – EdUECE  
Av. Dr. Silas Munguba, 1700 – Campus do Itaperi – Reitoria – Fortaleza – Ceará  
CEP: 60714-903 – Fone: (85) 3101-9893  
Internet [www.uece.br](http://www.uece.br) – E-mail: [eduece@uece.br](mailto:eduece@uece.br)  
Secretaria de Apoio às Tecnologias Educacionais  
Fone: (85) 3101-9962

# Sumário

<b>Apresentação .....</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo 1 – Estrutura Atômica do Átomo.....</b>	<b>7</b>
1. Introdução .....	9
2. Estrutura Atômica do Átomo .....	10
3. Mecânica Quântica .....	16
4. O Spin do Elétron.....	25
5. ConFiguração Eletrônica dos Átomos .....	26
6. ConFiguração Eletrônica dos Íons .....	28
7. Cálculo da Carga Nuclear Efetiva .....	28
<b>Capítulo 2 – Tabela Periódica .....</b>	<b>33</b>
1. Introdução .....	35
2. Descrição da Tabela Periódica .....	38
3. Propriedades periódicas .....	40
<b>Capítulo 3 – Modelos de Ligações Químicas .....</b>	<b>49</b>
1. Introdução .....	51
2. Ligações Iônicas .....	51
3. Ligações covalentes.....	52
4. Orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares .....	65
<b>Capítulo 4 – As propriedades dos elementos químicos e a tabela periódica.....</b>	<b>73</b>
1. Introdução .....	75
2. Propriedades Físicas.....	75
3. O comportamento químico e o estado de oxidação .....	77
4. Abundância e ocorrência dos elementos.....	78
5. Hidrogênio .....	79
6. Metais Alcalinos – Grupo 1 .....	86
7. Metais alcalinos terrosos – Grupo 2 .....	89
8. Grupo do Boro – Grupo 13 .....	94
9. Grupo do Carbono – Grupo 14 .....	101
10. Grupo do Nitrogênio – Grupo 15 .....	110
11. Grupo do Oxigênio – Grupo 16.....	117
12. Grupo dos Halogênios – Grupo 17 .....	125
13. Grupos dos Gases Nobres – Grupo 18 .....	132
<b>Sobre o autor .....</b>	<b>136</b>



# Apresentação

Quando me propuseram escrever o material sobre Química Inorgânica Descritiva para o Curso de Licenciatura em Química - modalidade a distância -, da Universidade Estadual do Ceará/Universidade Aberta, não imaginei que, dominando o assunto, encontraria dificuldades na seleção do que deveria ser conteúdo prioritário neste livro. Isto porque sua abordagem deveria ser para os iniciantes da QUÍMICA INORGÂNICA. Para suprir esta dificuldade, dividi o livro em quatro unidades. Na capítulo I, abordei o que julguei ser imprescindível para a Química Inorgânica Descritiva, que são os conhecimentos sobre a estrutura atômica.

Optei por fazer um breve relato sobre a história do desenvolvimento das teorias atômicas, procurando enfatizar, dentro da teoria moderna, tópicos ainda não abordados em estudos já realizados em disciplinas iniciais do Curso de Licenciatura em Química. Sendo o assunto uma abordagem descritiva dos elementos representativos, achei que seria importante, então, descrever, na capítulo II, a Tabela Periódica.

Em se tratando do estudo dos elementos químicos e seus compostos, na capítulo III, discuti os diferentes tipos de ligações químicas e as teorias de repulsão do par de elétrons da camada de valência, da ligação de valência e dos orbitais moleculares desenvolvidas para explicar as estruturas e propriedades dos compostos moleculares. Na última unidade, analisei as diferentes propriedades físicas e químicas de todos os grupos dos elementos representativos.

Detive-me na descrição detalhada sobre abundância, ocorrência e reatividade destes elementos químicos. Os compostos com hidrogênio, oxigênio, halogênios e nitrogênio, principalmente, foram discutidos de forma clara e acessível aos leitores. Espero que, desta maneira, tenha possibilitado uma visão da Química Inorgânica Descritiva de maneira fácil e agradável para os que se interessam por esta área do conhecimento.

O autor



1

Capítulo

# Estrutura Atômica do Átomo



## Objetivos

- Revisar o histórico do desenvolvimento da Teoria atômica; discutir a teoria atômica moderna dando ênfase as solução da equação de ondas de Schrödinger; analisar qualitativamente as funções de onda radiais e angulares; discutir o preenchimento dos orbitais distinguindo entre ordem de preenchimento e ordem de energia de cada orbital atômico; exemplificar o preenchimento usando os elementos do 4º período da tabela periódica; discutir os cálculos da carga nuclear efetiva com base nas regras de Slater; analisar as regras com base nas curvas de densidade de probabilidade para as funções de onda radial.

## 1. Introdução

Podemos considerar que a Química Inorgânica começou a ser desenvolvida, mesmo antes da alquimia, quando reações químicas foram usadas e seus produtos aplicados no nosso cotidiano. O ouro e o cobre, na sua forma metálica, foram talvez os primeiros metais a serem utilizados pelo homem. Temos informações de que metais, tais como a prata, o antimônio e o chumbo eram também conhecidos desde o ano 3000 AC. Vidros, cerâmicas, ferro fundidos, óxidos metálicos já haviam sido introduzidos por volta de 1500 AC. Glidewell relata que textos datados do primeiro milênio AC demonstram um grande conhecimento da Química Inorgânica pelos chineses.

Apesar destes fatos sobre a Química Inorgânica e de sempre procurarmos fazer uma associação com a Química Orgânica já então em pleno desenvolvimento, apenas no início do século XX é que foi concedido a um químico inorgânico o primeiro prêmio Nobel (Alfred Werner, 1913). Bailar em seu artigo sobre a história da química inorgânica na American Chemical Society mostra que, em 1908, foi criada a divisão de Físico Química e Química Inorgânica naquela Sociedade Científica e, somente em 1957, foi criada a Divisão de Química Inorgânica.

No Brasil, a Sociedade Brasileira de Química foi fundada somente em 1972 e a divisão de Química Inorgânica criada em 1994.

Não podemos, entretanto, deixar de considerar a importância desta área da Química que trata de todos os outros elementos químicos, exceto do carbono. Por ser bastante abrangente, iniciaremos o nosso estudo com um assunto que é primordial para o entendimento das propriedades dos elementos, que é a estrutura atômica dos átomos.



Filho de Jean-Adam A. Werner e Salomé Jeannette Thesché, **Alfred Werner** nasceu em 12 de dezembro de 1866 e faleceu em 15 de novembro de 1919, aos 53 anos. Em 1913, Werner tornou-se o primeiro químico inorgânico a receber um prêmio Nobel assim como também foi a primeira vez que um químico recebia este prêmio por trabalhos em Química Inorgânica. O prêmio foi dado em "reconhecimento pelos seus trabalhos sobre ligação de átomos em moléculas em que lançou uma luz sobre velhos problemas e abriu novos campos de pesquisa, particularmente em Química Inorgânica."



**John Dalton** nasceu em 5 de setembro de 1766, na aldeia de Eaglesfield, em Cumberland, na Inglaterra. Aos 11 anos, ele terminou seus estudos e fundou uma escola. Em 1793, ele mudou-se para Manchester, na Inglaterra e, neste mesmo ano, publicou seu primeiro livro intitulado "Observações Meteorológicas e Ensaios" (Meteorological Observations and Essays), o tema que mais o cativou durante a sua vida. Dalton, quando tutor em Manchester, ensinou, tendo como base o trabalho Elementos de Química de Lavoisier (Lavoisier's Elements of Chemistry). Em 1799, deixou o emprego para dedicar-se à pesquisa em tempo integral. Em 21 de outubro de 1803, apresentou o trabalho "Teoria Atômica da Química" na Sociedade Literária e Filosófica de Manchester. Tornou-se, em 1810, membro da sociedade científica mais importante da Inglaterra, a Royal Society.

## 2. Estrutura Atômica do Átomo

Com os desafios surgidos após o conhecimento de alguns elementos químicos e seus compostos, tornou-se preeminente a pergunta: Qual a partícula fundamental da matéria? O filósofo grego Leucippus de Ionia (450 a.C.) realizou a experiência de dividir a matéria em pequenas partículas até que, na sua compreensão, era impossível obter uma porção menor ainda. Ele então conceituou que a partícula fundamental, a menor porção da matéria fosse chamada de átomo, ou seja, indivisível.

Este conceito foi aceito durante muitos anos, sem ter havido grandes evoluções em seu conteúdo e, somente em 1803, apesar de ainda considerar o átomo como indivisível, John Dalton (1766 – 1844) escreveu os seguintes postulados que consideramos a primeira Teoria Atômica.

1. Toda a matéria é feita de átomos, corpos indivisíveis e indestrutíveis que constituem as partículas finais da química;
2. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos não só quanto à massa, mas também quanto às outras propriedades. Átomos de elementos diferentes têm massas e propriedade diferentes;
3. Os compostos se formam pela combinação de duas ou mais espécies diferentes de átomos na razão de números inteiros pequenos. Por exemplo, um átomo de uma substância A combina-se com um átomo da substância B; dois átomos de uma substância C combinam-se com um átomo de uma substância D;
4. Os átomos são as unidades das mudanças químicas. Uma reação química envolve apenas combinação, separação e rearranjo de átomos, mas eles não são criados, nem destruídos, nem divididos ou convertidos em outras espécies durante uma reação química.

O primeiro postulado afirma que o átomo é indivisível, o que sabemos atualmente não ser verdade. Quanto a dizer que toda matéria é constituída de átomos é uma afirmação correta. O quarto postulado está certo desde que não consideremos as reações nucleares.

### 2.1. Evidências de Partículas Subatômicas

No fim do século XIX e início do século XX, algumas experiências demonstraram a existência de partículas subatômicas e fenômenos que evidenciam a existência de partículas outras que não são os chamados "átomos". A teoria de Dalton sobre o átomo ser indivisível ainda continuou sendo aceita por alguns anos.

Dentro de uma ordem cronológica, podem-se citar as seguintes descobertas:

- **Eletricidade:** A existência de dois tipos de cargas elétricas foi proposta por Benjamin Franklin (1706 – 1790), que as denominou carga positiva (+) e carga negativa (-). A partir dos seus experimentos envolvendo eletrólise de ácidos e sais em soluções aquosas, Michael Faraday, em 1834, sugeriu pela primeira vez a existência de uma partícula fundamental de eletricidade. Em 1874, George J. Stoney sugeriu o nome ELETRINO para esta unidade de carga elétrica que Faraday anunciou. Posteriormente, este nome evoluiu para ELÉTRON.
- **Radioatividade:** Em 1896, o físico francês Henri Bequerel (1852 – 1908) descobriu que um minério de urânio emitia raios que podiam escurecer uma chapa fotográfica, mesmo que a chapa estivesse protegida por um papel negro. Em 1898, Marie Curie (1867 – 1934) e colaboradores isolaram o polônio e o rádio, que emitiam a mesma espécie de raios provenientes do minério de urânio. Em 1899, Marie Curie sugeriu que os átomos das substâncias que emitiam tais raios, ao fazê-lo, desintegravam-se. Este fenômeno recebeu o nome de RADIOATIVIDADE. Esta observação foi mais uma evidência de que os átomos não eram indivisíveis.
- **Experimentos De Crookes:** Outra evidência de que os átomos eram constituídos por partículas menores foram os experimentos de Crookes. O físico britânico Willian Crookes (1832 - 1919) construiu um tubo em que dois eletrodos, colocados em extremidades opostas, eram ligados a uma fonte de alta voltagem. Quando se aplicava uma voltagem elevada entre os eletrodos, observava-se um feixe de partículas, chamado de “raio catódico”, que fluía do eletrodo com carga negativa (cátodo) para o eletrodo positivo (ânodo).

Os raios catódicos possuem as seguintes propriedades: propagam-se em linha reta; provocam sombras nítidas; causam luminescência dos gases e de materiais fluorescentes; aquecem ao rubro os metais; podem ser desviados por campos magnéticos e são atraídos por placas com carga positiva.

### 2.1.1. Descoberta do Elétron

Em 1897, Sir Joseph John Thomson (1856 -1940), usando um tubo de raios catódicos especial em que podia aplicar simultaneamente o campo elétrico e o magnético, calculou a razão carga/massa das partículas do feixe de raio catódico. Thomson, trabalhando com 20 metais diferentes e com diversos gases, encontrou a mesma razão carga massa ( $e/m = 1,75 \times 10^8$  gramas/Coulomb). Ele então sugeriu que essas partículas que compunham o raio catódico eram os ELÉTRONS descritos nas experiências de Faraday. Os resultados sugeriram também que os elétrons estavam presentes em todas as espécies de materiais e que, possivelmente, existiam nos átomos de todos os elementos químicos.

A unidade de carga elétrica no sistema internacional é o Coulomb, cujo símbolo é C.

**Partículas Alfa ( $\alpha$ )** são partículas constituídas de dois prótons e dois nêutrons, obtidas pelo decaimento de substâncias radioativas.

### 2.1.2. Experiência de Millikan

Em 1923, Robert Andrews Millikan (1868 – 1953) recebeu o prêmio Nobel de Física pelos seus trabalhos envolvendo a determinação da carga do elétron e a comprovação do efeito fotoelétrico.

A experiência de Millikan consistiu em observar a queda de uma gota de óleo, através de um pequeno orifício. Simultaneamente, foi aplicado um campo elétrico variável, fazendo a força do campo elétrico variar até que ficasse igual à atração gravitacional. Pode-se então, através da física clássica, determinar a carga da partícula. Realizando este experimento em diferentes situações, detecta-se que os valores da carga da elétrica encontrados são sempre múltiplos inteiros de um valor menor que vem a ser a carga do elétron, ou seja,  $1,60 \times 10^{-19}$  C. A carga do elétron tem como valor relativo igual a -1.

Desde que a razão carga/massa já havia sido determinada foi possível então encontrar o valor de  $9,11 \times 10^{-28}$  g para a massa do elétron.

A experiência original de Millikan ofereceu provas suficientemente convincentes de que a carga elétrica existe em unidades naturais básicas. Todos os métodos distintos subsequentes de medir a unidade básica de ponto de carga elétrica têm o mesmo valor fundamental.

### 2.1.3. Descoberta do Próton

O primeiro indício experimental sobre uma partícula fundamental com carga positiva surgiu no estudo dos “raios canal” que se observava num tubo de raios catódicos especial, isto é, ele tinha o cátodo perfurado. Neste caso, além dos raios já observados em experiências anteriores, também se detetava raios que eram atraídos pelos eletrodos negativos, portanto deveriam ser cargas positivas.

Determinando-se a razão carga/massa para os raios canal observou-se que a mesma dependia do gás presente no tubo de Crookes. O gás hidrogênio é que apresenta maior razão carga/massa, significando que, para este elemento, as partículas positivas apresentavam menor massa. Estas partículas, consideradas fundamentais, posteriormente foram denominadas por Ernest Rutherford de PRÓTONS (da palavra grega que significa “o primário”). A massa do próton foi determinada, experimentalmente, com o valor de  $1,672623 \times 10^{-24}$  g. A carga do próton é igual a do elétron em valor absoluto, e o seu valor relativo é +1.

### 2.1.4. Descoberta do Nêutron

Como os elementos são nêutrons, isto é, não possuem carga elétrica (o número de prótons é igual ao número de elétrons em um átomo), e a maioria dos átomos tem massa maior do que a prevista para uma estrutura em que tivesse apenas elétron e prótons, sugeria-se, que deveria existir outra partícu-

la responsável por este acréscimo de massa, mas que não possuísse carga elétrica. E, em 1932, o físico inglês James Chadwick (1891 – 1974) provou, através de experiência bastante complicada, a existência desta partícula. Sabe-se hoje que o NÊUTRON não tem carga e possui massa igual a  $1,6749286 \times 10^{-24}$ g, portanto, um pouco maior do que o próton ( $m_p = 1,672623 \times 10^{-24}$ ).

### 2.1.5. O Núcleo do Átomo

Joseph J. Thomson, após a sua descoberta dos elétrons, propôs um modelo para o átomo. Ele considerou que o átomo era constituído de uma esfera onde se localizava a carga positiva e dentro dela circulavam milhares de elétrons em órbitas coplanares. Suas experiências futuras não foram conclusivas quanto à distribuição das cargas positivas e negativas, mas ele reformulou sua teoria considerando que não deveriam existir tantos elétrons quanto ele e seus colaboradores imaginavam.

Em 1920, Ernest Rutherford realizou uma experiência semelhante à idealizada por Thomson; só que, no lugar de usar elétrons para bombardear uma lâmina muito fina de ouro, ele usou partículas alfa ( $\alpha$ ).

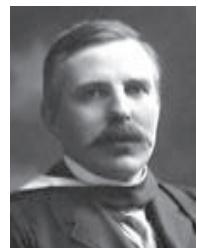
Este experimento consistia de um emissor de partículas  $\alpha$ , uma lâmina de ouro e um anteparo de sulfeto de zinco, que funcionava como um detector de partículas  $\alpha$ . Estas partículas, quando incidiam sobre o sulfeto de zinco, emitiam cintilações. A lâmina de ouro foi então bombardeada por um feixe de partículas  $\alpha$ , oriundas do emissor, e foi observado se havia mudanças na trajetória do feixe. Como resultado desta experiência, foi observado que não havia desvio total do feixe de partículas  $\alpha$ , apenas algumas eram desviadas, outras refletidas para trás e a grande maioria atravessava a placa sem sofrer nenhum desvio. Rutherford descreveu então sobre o inesperado resultado:

“... era tão inacreditável como se você disparasse um projétil de 15 polegadas contra uma folha de papel e ele refletisse e viesse atingi-lo”.

Desta experiência, Rutherford concluiu que o átomo devia ser constituído de um núcleo onde estariam as partículas positivas e, em torno dele, os elétrons. Considerando o tamanho das partículas, ele afirmou que existe um grande vácuo entre os elétrons e o núcleo. Esta foi também uma teoria atômica, apesar de não ter sido apresentado em termos de postulados, como as anteriores.

## 2.2. As Radiações Eletromagnéticas

Observando o espectro eletromagnético, verificamos os diferentes tipos de radiação que ocorrem na natureza. Podemos verificar que o comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência, ou seja, elas possuem energias diferentes. Em 1900, o físico alemão Max Planck (1858 – 1947),



**Ernest Rutherford** (1871 – 1937) – Nasceu na Nova Zelândia. Foi professor e pesquisador em diversas instituições na Nova Zelândia, na Inglaterra e no Canadá. ([http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1908/rutherford-bio.htm](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1908/rutherford-bio.htm)) Foi aluno no final do século XVII e substituiu J.J. Thomson, em 1919. Pesquisou em diferentes áreas, tais como propriedades magnéticas e radioatividade, e deu grandes contribuições para o esclarecimento sobre a teoria atômica. Em 1912, teve como companheiro, em Manchester, Niels Bohr, que adaptou os conhecimentos de Rutherford e com a Teoria quântica de Max Planck desenvolveu a teoria atômica, que leva o seu nome. Rutherford, que era físico, recebeu em 1908 o prêmio Nobel de Química devido às suas pesquisas sobre desintegração dos elementos e a química das substâncias radioativas.

estudando o comportamento dos corpos aquecidos, mostrou que a energia de uma radiação é inversamente proporcional ao comprimento de onda desta radiação. A constante de proporcionalidade recebeu o nome de constante de Planck, que é representada pela letra  $h$  e é igual a  $6,626 \times 10^{-34}$  Joules.s.

$$E = h.c/\lambda \text{ ou } E = h.v \text{ desde que } \lambda.v = c$$

A variação da energia da radiação cresce da esquerda para a direita.

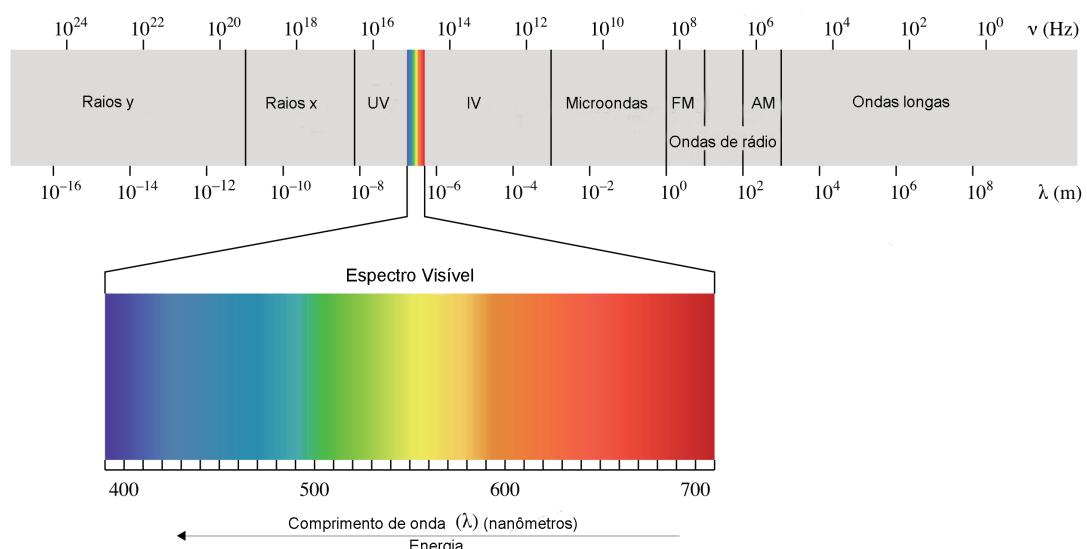


Figura 1 – Espectro eletromagnético

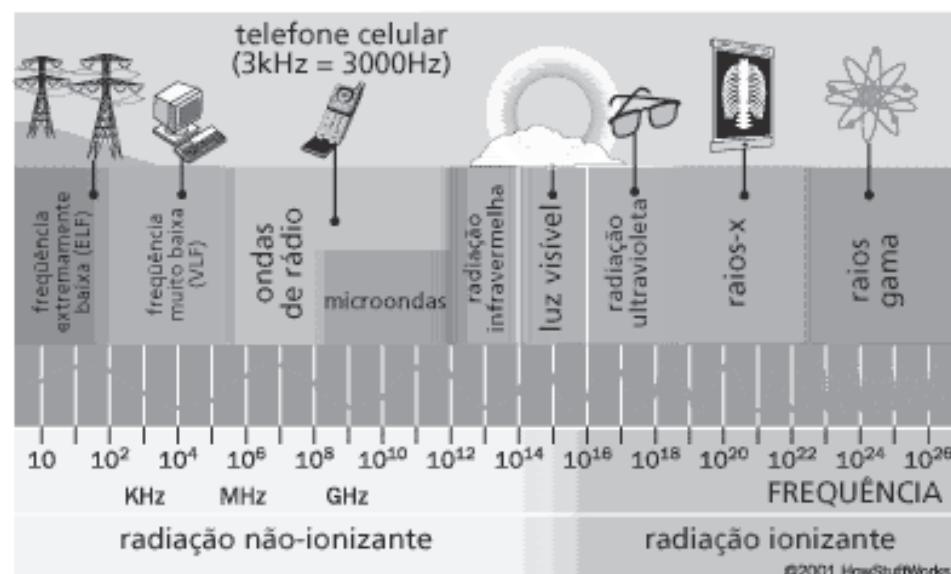


Figura 2 – Espectro eletromagnético em função das suas aplicações  
[www.sobiologia.com.br/Figuras/oitava\\_serie/ondas5.gif](http://www.sobiologia.com.br/Figuras/oitava_serie/ondas5.gif) (12/08/2009)

Podemos relembrar que uma onda possui as seguintes características.

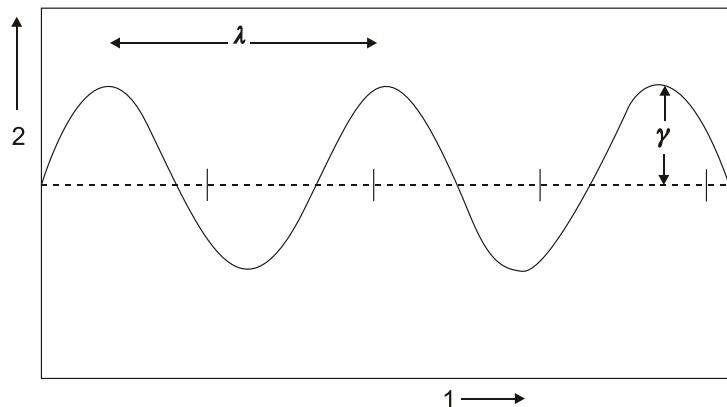


Figura 3 – Elementos de uma onda - 1=Distância; 2=Deslocamento;

$\lambda$ =Comprimento de onda;  $\gamma$ =Amplitude

No final do século XIX, já eram conhecidos os espectros atômicos de diferentes elementos. Pesquisadores, tais como Lyman, Balmer e Paschen sugeriram equações empíricas que estimavam a posição das linhas do espectro destes elementos nas regiões do ultravioleta, do visível e do infravermelho, respectivamente.

Vamos considerar uma parte de espectro eletromagnético da chamada de região do visível. Nas Figuras abaixo (Figura 4; Figura 5 e Figura 6) mostramos os espectros atômicos para os elementos químicos H, He e C, respectivamente. A posição das linhas de emissão no visível foi esclarecida pela equação empírica desenvolvida por Balmer.



Figura 4 – Espectro do Hidrogênio:



Figura 5 – Espectro do Helio:



Figura 6 – Espectro do Carbono:

Com base nestas observações e nas experiências de Rutherford, Niels Bohr (1885 – 1962) propôs a sua teoria atômica contendo os seguintes postulados:

1. Um elétron em um átomo move-se em uma órbita circular em torno do núcleo sob a influência da atração Coulombica entre o elétron e o próton, obedecendo às leis da mecânica clássica.
2. O momento orbital angular  $L$  é quantizado. Portanto somente certas órbitas são permitidas,  $L = mv\ell = n\hbar$ , ou seja, o momento angular orbital ( $L$ ) é um múltiplo inteiro de  $\hbar$  no lugar de uma infinidade de órbitas, como é previsto pela mecânica clássica.
3. Apesar de um elétron estar constantemente acelerado, um elétron movendo-se em uma órbita permitida não emite radiação eletromagnética. Então sua energia total é constante.

Um elétron pode mudar de uma órbita para outra através da emissão de radiação eletromagnética. Se, inicialmente, ele movia-se em uma órbita cuja energia total era  $E_i$  passando para uma órbita de energia total  $E_f$ , a frequencia da radiação emitida  $v$  é igual a:  $(E_f - E_i)/h$  onde  $h$  é a constante de Planck.

Com base nos postulados acima citados, Bohr escreveu a configuração eletrônica dos átomos, por exemplo:  $_{11}\text{Na} = K^2L^8M^1$ .

A teoria atômica de Niels Bohr foi, em 1926, substituída pela teoria atômica moderna desenvolvida por Erwin Schrödinger e tendo como base os conceitos da mecânica quântica.

### 3. Mecânica Quântica

#### 3.1. A relação de “de Broglie”

Max Planck explicou que as partículas do microcosmo (elétrons, núcleos, átomos e moléculas) absorvem e emitem luz de maneira descontínua. Ele concluiu que no nível atômico os elétrons só absorvem ou emitem luz em pequenos pacotes de energia, que chamou de quantas de energia. Em 1905, Albert Einstein propôs que a luz era transmitida de maneira descontínua, isto é, era formada por pequenos pacotes. Por exemplo, uma partícula de luz, o fóton, tem uma energia definida por:  $E = hv$ .

Em 1923, o físico francês Louis de Broglie (1892 – 1987) sugeriu que a luz, sob condições apropriadas, poderia exibir aspectos corpusculares. Talvez as partículas da matéria, em circunstâncias apropriadas, também pudessem exibir aspectos ondulatórios. Postulou então que uma partícula de massa  $m$  e velocidade  $v$  é associada a um comprimento de onda  $\lambda$  através da seguinte relação:  $\lambda = h/mv$

Esta equação é denominada de relação “de Broglie”.

O **joule** (símbolo: J) é a unidade de energia e trabalho SI, sendo definida como:

$$1J = 1\text{kg.m}^2\text{s}^{-2}$$

Constante de Planck ( $h$ )  
 $h = 6,626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$  ou  $h = 6,62068 \times 10^{-34} \text{ Joules}$ .

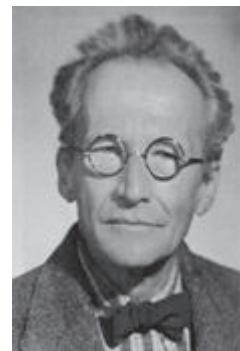
Exemplo 1: Calcule o comprimento de onda que teria uma bola de massa igual a 0,145 kg movendo-se a 96 km/h.

**Resolução:** Aplicando a relação de “de Broglie”  $\lambda = h/mv$

$$\lambda = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Joule.s} / (0,145 \text{ kg} \times 27 \text{ ms}^{-1}) \text{ portanto}$$

$$\lambda = 1,69 \times 10^{-34} \text{ m}$$

Analisando este resultado, podemos concluir que é impossível com os equipamentos de hoje detectar esta onda.



**Erwin Schrödinger** nasceu em 12 de agosto de 1887 em Erdberg, Áustria. Filho único, foi educado pelo seu pai, Rudolf Schrödinger, até aos 11 anos de idade. Em 1927, mudou-se para Berlim, onde beneficiou-se da grande atividade científica que se fazia sentir na capital alemã, participando de diversos colóquios, palestras e conferências. Substituiu Max Planck na Universidade de Berlim (1927-1933) e publicou algumas das suas teorias mais importantes, entre as quais a sua visão da Mecânica Quântica, com base na equação de onda descoberta por si, que viria a revolucionar a teoria quântica. Foi professor do Institute for Advanced Studies de Dublin, onde permaneceu até o ano de 1955. Neste mesmo ano, aposentou-se para se estabelecer em Viena, onde viria a falecer no dia 4 de janeiro de 1961. Pelos seus trabalhos sobre mecânica ondulatória, recebeu, em 1933, em conjunto com Paul Dirac, o Prêmio Nobel de Física.

### 3.2. Funções de Onda

A grande diferença entre a teoria proposta por Schrödinger e a teoria de Bohr é que esta última previa que o elétron movia-se em órbita circular perfeitamente conhecida, ou seja, era possível determinar a posição e a velocidade do elétron em torno do núcleo. Pela mecânica quântica, o elétron não ocupa uma órbita bem definida, mas determinamos a região do espaço onde existe a probabilidade de se encontrar um elétron. Em 1927, Werner Heisenberg mostrou pela mecânica quântica que era impossível conhecer simultaneamente com absoluta exatidão, a posição e a velocidade de uma partícula, como o elétron.

A mecânica quântica não nos permite descrever o elétron no átomo de hidrogênio como se movendo em uma órbita. O que nos permite é determinar enunciados estatísticos sobre a posição do elétron no átomo. Portanto, podemos calcular a probabilidade de encontrar o elétron em uma determinada região do espaço a uma distância  $r$  do núcleo.

No desenvolvimento da teoria atômica atualmente aceita, Schrödinger resolveu a seguinte equação  $H\Psi = E\Psi$  para o átomo de hidrogênio.

Nesta equação,  $H$  representa o operador Hamiltoniano que relaciona a energia cinética e a potencial do sistema, que é constituído de um núcleo e um elétron, ou seja, um átomo de hidrogênio.  $\Psi$  é a função de onda que se deseja encontrar. Como ela é uma autofunção, a sua solução será um autovalor  $E$  e a própria função de onda,  $\Psi$ .

A solução desta equação não é muito simples e não é objetivo deste livro resolvê-la, mas apenas discutirmos e analisarmos a sua solução.

Para resolver a equação é mais fácil utilizarmos não o sistema de coordenadas cartesianas, mas as coordenadas polares, ou seja, as coordenadas  $r$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$  definidas conforme a Figura 7.

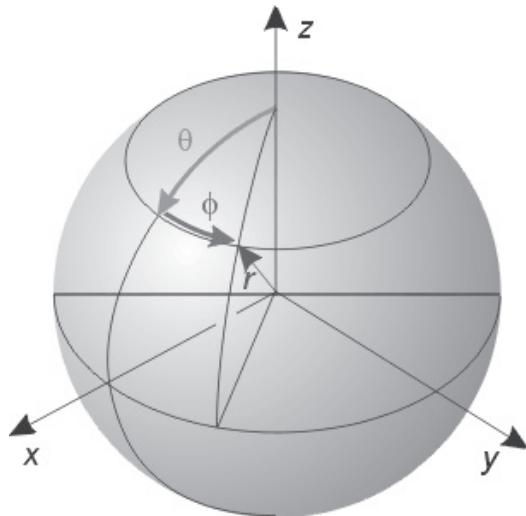


Figura 7 – Coordenadas polares

Estas coordenadas são relacionadas com as coordenadas cartesianas de acordo com as seguintes expressões:

$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

Esta transformação facilita a resolução da equação de onda porque ela pode assumir a seguinte forma contendo três partes: função de onda radial,  $R(r)$ , e duas funções angulares  $\Theta(\theta)$  e  $\Phi(\phi)$

$$\Psi(x,y,z) = \Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

As equações de função de onda propostas para representar os elétrons devem ser real e finita e, para isto ser verdade, os números quânticos assumem os valores mostrados no quadro 1.

Quadro 1

Valores assumidos pelos diferentes números quânticos			
Número Quântico	Símbolo	Valores assumidos	Significado Físico
Principal	n	1, 2, 3, 4.... $\infty$	Energia do sistema
Momento angular	l	0, 1, 2, 3 ....n-1	Forma ou contorno
Momento magnético orbital	$m_e$	-l, ..0..+l	Orientação no espaço

Para descrever um elétron, necessitamos, portanto, do conhecimento dos três números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m$ . Devemos ressaltar que estes números quânticos são todos inteiros. Seus valores não foram escolhidos aleatoriamente.

O número quântico principal  $n$  pode assumir qualquer valor inteiro de 1 até o infinito. Como o nome indica, é o número quântico mais importante, pois o valor de  $n$  é o principal fator determinante da energia do elétron.

O valor de  $n$  também está associado às prováveis distâncias ao núcleo de encontrar um elétron. Quanto maior o valor de  $n$  mais distante do núcleo será a probabilidade de encontrar o elétron.

Os elétrons são identificados pelo número quântico principal e mais de um elétron pode assumir este mesmo valor, ou seja, estão na mesma camada.

**O número quântico do momento angular ( $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ ).** Este número quântico representa a forma da subcamada que contém os elétrons de uma mesma camada. Analisando os valores que  $\ell$  pode assumir, observamos que ele depende de  $n$ , isto é, quando  $n = 1$ ,  $\ell = 0$ , ou seja, a quantidade de subcamadas é igual ao valor de  $n$ . Cada valor de  $\ell$  corresponde a uma forma diferente do orbital e, portanto, um tipo de diferente orbital.

Podemos representar o número quântico do momento angular pelos valores de 0, 1, 2, 3, ..., ou pelas letras s, p, d, f, ..., respectivamente. Nas Figuras 1 a 4, mostramos as formas e orientações dos orbitais de número quântico do momento angular que mais utilizam.

**O número quântico magnético ( $m_\ell = 0, +1, +2, +3, \dots, +\ell$ ).** Cada número quântico magnético individualmente é chamado de orbital. Com este número, podemos verificar a orientação de uma determinada região do espaço ocupada por um elétron. O número máximo de orbitais por número quântico do momento orbital  $\ell$  é  $(2\ell + 1)$ , ou seja, para um dado valor de  $\ell$ , os orbitais podem assumir os seguintes valores de  $-\ell$  a  $+\ell$  passando pelo zero.

Exemplo: Para o número quântico principal  $n=3$ , quantas subcamadas são possíveis e para cada uma delas quanto e quais são os orbitais?

**Resolução:** Para  $n = 3$ , pode-se ter os seguintes valores de  $\ell$ : 0, 1, 2, isto é, os valores de 0 até  $n-1$ , portanto pode-se ter 3 subcamadas.

No quadro 2, resumimos informações sobre o número quântico do momento orbital e o número quântico magnético.

Cadê o quadro 2?

Quadro 2

Informações sobre número quântico orbital e número quântico magnético orbital			
c	Símbolos para $\ell$	Forma do orbital	$m\ell$
0	s	Esférico	0
1	$p_x$ $p_y$ $p_z$	Forma de alteres, sendo em número de 2	+1 +1 0
2	$d_{x^2}$ $d_{y^2}$ $d_{z^2}$ $d_{xy}$ $d_{xz-y^2}$	Forma de alteres sendo em número de 4 por orbital	+1 +1 0 +2 +2

### 3.2.1. Função de onda Radial

Pela solução da função de onda radial, podemos avaliar a variação da energia do sistema em função da distância ao núcleo, sendo expressa pela equação 1.

$$En = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \quad \text{eq. 1}$$

onde  $E_n$  é a energia;  $n$  varia de 1, 2, 3, 4,...;  $M$  massa do elétron;  $e$  carga do elétron;  $h$  a constante de Plank. ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Js).

A função de onda radial depende ainda de  $\ell$ , que assume os valores de 0, 1, 2, 3,... n-1. Da solução da equação de onda radial, obtemos informações sobre a energia E e a função de onda dos orbitais. Algumas funções de onda radial são mostradas na tabela 1.

n	$\ell$	$R_{n,\ell}(r)$
1	0	$2(Z/a'_o)^{3/2} e^{-Zr/2 a'}$
2	0	$1/(2\sqrt{2})(Z/a'_o)^{3/2} (2 - Zr/a'_o) e^{-Zr/2 a'}$
2	1	$1/(2\sqrt{6})(Z/a'_o)^{3/2} (Zr/a'_o) e^{-Zr/2 a'}$
3	0	$2/(81\sqrt{3})(Z/a'_o)^{3/2} [2(Zr/a'_o)^2 - 18(Zr/a'_o) + 27] e^{-Zr/3 a'}$
3	1	$2\sqrt{2}/(81\sqrt{3})(Z/a'_o)^{3/2} [6 - (Zr/a'_o)] (Zr/a'_o) e^{-Zr/3 a'}$
3	2	$2\sqrt{2}/(81\sqrt{15})(Z/a'_o)^{3/2} (Zr/a'_o)^2 e^{-Zr/3 a'}$

Funções radiais do hidrogênio

Tabela 1 – Funções de onda radial para o hidrogênio

O gráfico destas funções versus  $r$  não apresentam uma interpretação com significado físico, mas, quando usamos a densidade de probabilidade que é dada pelo quadrado do módulo de  $\Psi$ , obtemos a região do espaço que apresentam nós, ou seja, onde a função é zero e as regiões de probabilidade máxima de encontrar um elétron. A Figura 8 apresenta um exemplo do formato dos dois gráficos para funções de onda do hidrogênio.

Na Figura 9, temos a curva de densidade de probabilidade para os orbitais 2s e 2p. Vemos que o orbital 2s apresenta dois máximos de probabilidade e um nó, e no orbital 2p apenas um máximo. A posição relativa destes três máximos em relação à distância ao núcleo, como podemos verificar, é que o máximo do orbital 2p está entre os dois máximos do orbital 2s. Podemos então dizer que o orbital 2p está mais próximo do núcleo. O fato de o orbital 2s ter o seu segundo máximo mais próximo ainda do núcleo, leva a concluir que ele é o orbital mais penetrante.

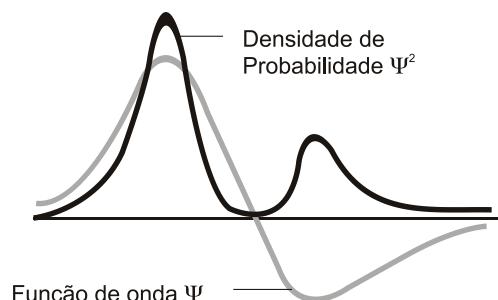


Figura 8 – Gráficos da densidade de probabilidade ( $\Psi^2$ ) e da função de onda radial ( $\Psi$ ) versus  $r$

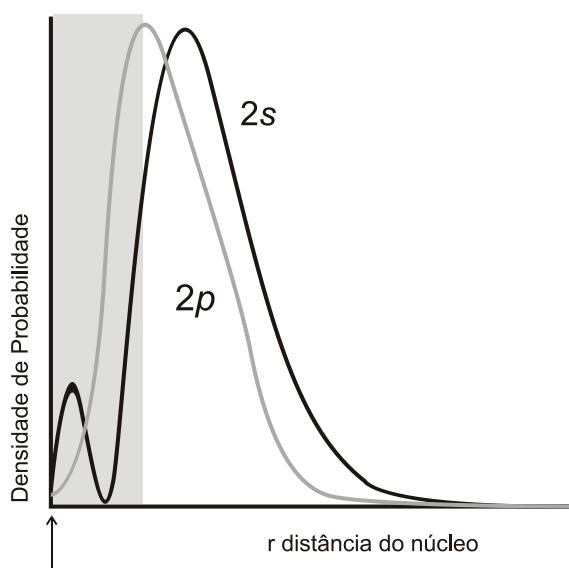


Figura 9 – Curva da densidade de probabilidade para os orbitais 2s e 2p

Na Figura 10, apresentamos as curvas da densidade de probabilidade para os níveis 1, 2, e 3. Para os orbitais s, o número de máximos de probabilidade é igual ao número quântico principal. Para os orbitais p e d, o número de máximo será dado por  $n-1$  e  $n-2$ , respectivamente. Para o hidrogênio, a densidade de probabilidade é mostrada na Figura 10. Para os átomos polieletônicos, devido à interações elétron-elétron, a curva fica ligeiramente modificada, ou seja, os máximos dos orbitais p e d apresentam-se em uma posição do  $r$  maior do que o do orbital s.

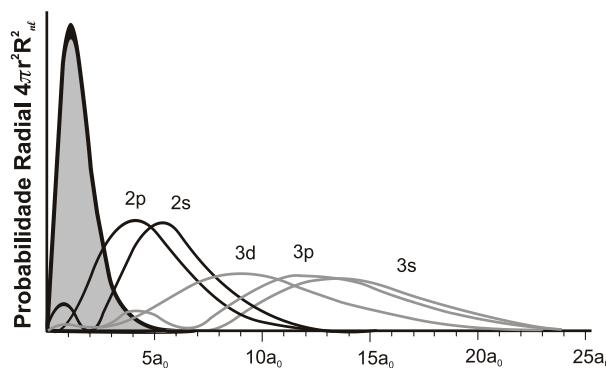


Figura 10 – Distribuição radial para elétrons 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d.

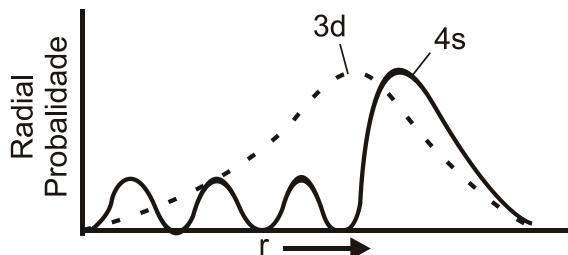


Figura 11 – Distribuição radial para elétrons 3d e 4s

### 3.2.2. Função de onda Angular

A solução da parte angular da função de onda para o átomo de hidrogênio é real e finita quando os números quânticos orbital e magnético assumem os seguintes valores:  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$  e  $m\ell = -l, \dots, 0, \dots, +l$ . Na tabela 2, apresentamos as funções de onda angulares para alguns valores de  $\ell$  e  $m\ell$ .

$\ell$	$m$	$\Theta_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\phi)$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$
1	1	$(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{i\phi}$
1	-1	$(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{-i\phi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	1	$(15/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$
2	-1	$(15/8\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$
2	2	$(15/32\pi)^{1/2}\sin^2\theta e^{2i\phi}$
2	-2	$(15/32\pi)^{1/2}\sin^2\theta e^{-2i\phi}$

Tabela 2 – Funções de onda angulares para o hidrogênio

## Funções angulares do hidrogênio

A análise destas funções pode levar-nos às seguintes conclusões. Para  $\ell = 0$  e  $m_\ell = 0$  a função de onda é  $(1/4\pi)^{1/2}$ , ou seja, ela não tem nenhuma direção. Por este motivo afirmamos que os orbitais s assumem o contorno de uma esfera (Figura 12).

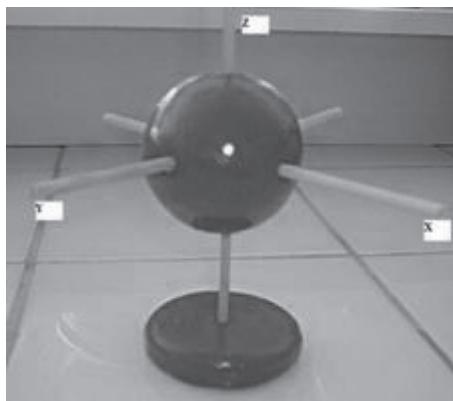


Figura 12 – Orbital atômico s

Como sabemos que os orbitais p são três e de se esperar que os mesmos orientem-se nas direções X, Y e Z (Figura 13). Através das equações das funções de onda angulares, podemos demonstrar que esta suposição é verdadeira. A função de onda  $\ell = 1$  e  $m_\ell = 0$  é  $(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$  e como o eixo Z é igual a  $r\cos\theta$ , podemos afirmar que este orbital está orientado na direção Z.

Para as duas equações de onda angulares restantes para  $\ell = 1$ , temos:  $\ell = 1$  e  $m_\ell = +1$  é  $(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{i\phi}$  e  $\ell = 1$  e  $m_\ell = -1$  é  $(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{-i\phi}$

Estas equações, portanto, não podem representar uma região real do espaço porque possuem um parte imaginária  $e^{il\phi}$  para  $l = 1$  e  $ml = +1$  e  $e^{-l\phi}$  para  $l = 1$  e  $ml = -1$ .

Para que estas funções possam representar posições reais e finitas, devemos considerar uma combinação linear delas, ou seja, a direção  $p_x$  será igual a  $1/\sqrt{2}(p_{+1} + p_{-1})$  onde  $p_{+1}$  significa a equação da função de onda para  $l = 1$  e  $ml = +1$  e  $p_{-1}$  é a equação de onda para  $l = 1$  e  $ml = -1$ . A direção  $p_y$  será dada por  $1/\sqrt{2}(p_{+1} - p_{-1})$ .

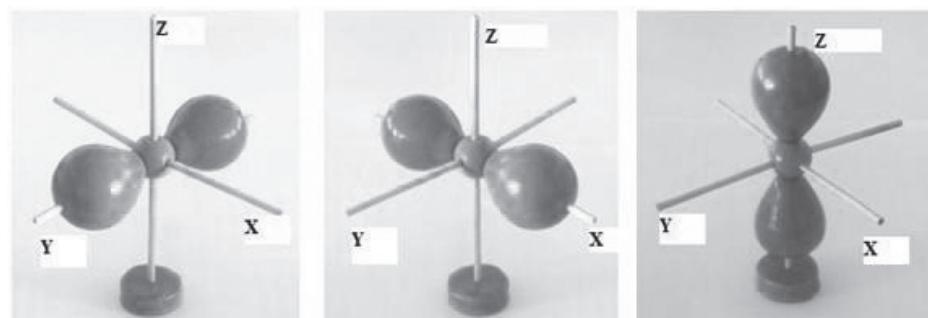


Figura 13 – Modelos dos três orbitais atômicos  $p$ ,  $p_y$ ,  $p_x$  e  $p_z$ , respectivamente

Na Tabela 3, mostramos as combinações lineares que possibilitam a transformação das formas complexas das equações de onda para os orbitais  $p$  e  $d$ .

FORMAS COMPLEXAS	COMBINAÇÕES LINEARES REAIS
Orbitais $p$	
$p_{+1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{i\phi}$	$p_x = 1/\sqrt{2}(p_{+1} + p_{-1})$
$p_o = (3/8\pi)^{1/2} \cos\theta$	$p_z = p_o$
$p_{-1} = (3/8\pi)^{1/2} \sin\theta e^{-i\phi}$	$p_y = 1/\sqrt{2}(p_{+1} - p_{-1})$
Orbitais $d$	
$d_0 = (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$d_{z2} = d_0$
$d_{+1} = (15/8\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$	$d_{xz} = 1/\sqrt{2}(d_{+1} + d_{-1})$
$d_{-1} = (15/8\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi}$	$d_{yz} = 1/\sqrt{2}(d_{+1} - d_{-1})$
$d_{+2} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2\theta e^{2i\phi}$	$d_{(x^2-y^2)} = 1/\sqrt{2}(d_{+2} + d_{-2})$
$d_{-2} = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2\theta e^{-2i\phi}$	$d_{xy} = 1/\sqrt{2}(d_{+2} - d_{-2})$

Tabela 3 – Combinações lineares das equações das funções de onda angulares  $p$  e  $d$ . Funções radiais do hidrogênio

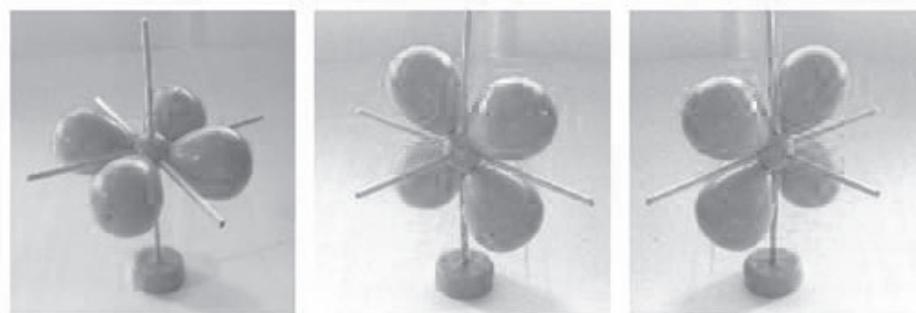


Figura 14 – Modelos dos orbitais atômicos  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , respectivamente

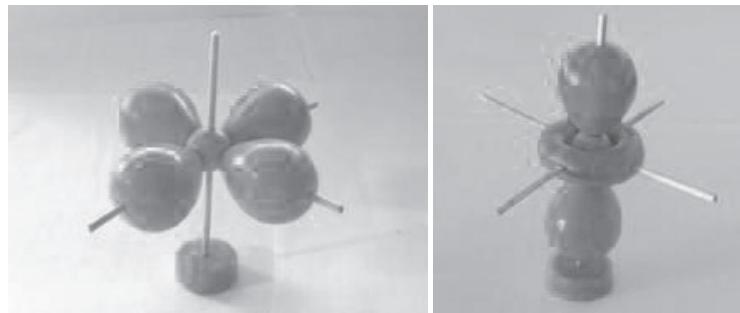


Figura 15 – Modelos do orbital atômico  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , respectivamente

## 4. O Spin do Elétron

Durante os anos de 1920, observou-se que os elétrons, quando submetidos a um campo magnético, interagiam com ele, significando, portanto, que o elétron devia possuir um movimento de rotação em torno de si gerando um campo magnético que interagia com o campo externo aplicado. Desta observação surgiu a necessidade de definirmos um quarto número quântico que recebeu o nome de número quântico magnético de spin, cujo símbolo ficou sendo  $m_s$  e assumia os valores de  $+1/2$  e  $-1/2$ . A interpretação física é que o elétron podia girar em torno se si mesmo no sentido horário e no sentido anti-horário.

### 4.1. O Princípio de Exclusão de Pauli

Wolfgang Pauli (1900 – 1958) com base na mecânica quântica formulou o princípio de exclusão de Pauli, que relacionava os três números quânticos já conhecidos ao número quântico magnético de spin.

**Em um átomo, dois elétrons quaisquer não podem ter o mesmo conjunto dos quatro números quânticos ( $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ,  $m_s$ ).** Podemos provar pela mecânica quântica que, quando isto acontece, a função de onda assume um valor zero, ou seja, ela não existe. Este princípio levou à outra conclusão importante: *nenhum orbital atômico pode conter mais do que*

**Wolfgang Pauli** nasceu em 25 de abril de 1900, em Viena. Estudou em Viena, antes de estudar na Universidade de Munique, com Arnold Sommerfeld. Defendeu o seu doutoramento em 1921 e trabalhou durante um ano na Universidade de Gottingen, como assistente de Max Born e, no ano seguinte, com Niels Bohr, em Copenhague. De 1935 a 1936, foi professor visitante no Instituto de Estudos Avançados em Princeton, New Jersey e também na Universidade de Michigan (1931 e 1941) e na Universidade de Purdue (1942). Ele retornou a Zurique no final da II Guerra Mundial. Pauli ajudou na elaboração das leis fundamentais da teoria quântica e participou ativamente nos grandes desenvolvimentos desta área por volta de 1945. Ele desenvolveu o princípio conhecido hoje de exclusão de Pauli. Wolfgang Pauli casou-se com Franciska Bertram em 1934. Ele recebeu o Prêmio Nobel em Física em 1945 e morreu em 15 de dezembro de 1958, em Zurique.

*dois elétrons.* Podemos melhor entender esta afirmação considerando o seguinte exemplo: Se três elétrons fossem colocados no orbital 3s, então teriam os seguintes números quânticos  $n = 3$ ,  $\ell = 0$  e  $m_\ell = 0$ . O valor de  $m_s$  seria  $+1/2$  e  $-1/2$  para dois dos elétrons, portanto, não estaria ferindo o princípio de exclusão de Pauli. Entretanto, o terceiro elétron a entrar neste orbital só poderia ter o valor de  $m_s$  igual a  $+1/2$  ou então  $-1/2$ , o que não seria possível porque já temos dois elétrons neste orbitais com estes valores de  $m_s$ . Concluímos, por conseguinte, que o terceiro elétron deverá ocupar um outro orbital.

## 5. ConFiguração Eletrônica dos Átomos

A mecânica quântica determinou que quanto maior o valor de número quântico principal,  $n$ , maior será a energia das diferentes camadas. Em relação ao número quântico orbital, para um mesmo  $n$  terá maior energia aquele orbital que possui o maior valor de  $\ell$ . Portanto, podemos escrever a seguinte ordem de energia:  $1s < 2s < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s < 5p < 5d < 5f < 6s$  e assim por diante.

Para  $\ell$  igual a 1, teremos três valores de  $m_\ell$  (-1, 0, +1), ou seja temos os orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Eles possuem a mesma energia, portanto, são degenerados. O mesmo acontece com os orbitais  $d$ . Os 5 orbitais têm a mesma energia.

Exemplo: Qual a configuração eletrônica para os elementos químicos nitrogênio,  ${}_7N$ ; sódio,  ${}_{11}Na$ ; enxofre,  ${}_{17}S$ ?

Elemento	Símbolo	Número Atômico	ConFiguração Eletrônica
Nitrogênio	N	7	$1s^2, 2s^2, 2p^3$
Sódio	Na	11	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
Enxofre	S	16	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$

Observamos que a ordem de preenchimento é igual à ordem crescente de energia dos orbitais, sempre obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli, isto é, no máximo dois elétrons por orbital. Para o preenchimento dos orbitais  $p$ , que são em número de três para cada valor de  $n$ , deve-se obedecer também à regra de multiplicidade máxima, ou seja, à regra de Hund. Esta regra afirma que, para o preenchimento de orbitais de mesma energia, devemos ir adicionando um elétron de mesmo spin em cada um dos orbitais. Quando todos já possuem elétrons, podemos dizer que estão semipreenchidos. O próximo elétron a ser adicionado deverá ter spin contrário, portanto, formando um par com o elétron já existente.

Para os elementos químicos com número atômico maior do que 19, verificamos que o preenchimento dos elétrons não segue a ordem de energia,

Degenerados - de mesma energia

Preenchimento de orbitais p

${}_5B$   $1s^2, 2s^2, 2p_x^1$

${}_6C$   $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$

${}_7N$   $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$

${}_8O$   $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$

Isto é, o orbital 4s é preenchido antes do orbital 3d, apesar de sua energia individual ser maior do que a energia individual do orbital 3d (Figura 16). Não existe uma explicação qualitativa para esta observação, apenas tem-se conhecimento de que a energia total do sistema será menor quando adicionarmos primeiro os elétrons no orbital 4s, para só então preenchermos os orbitais d.

Para facilitar o preenchimento dos orbitais, sugeriu-se o uso do diagrama 1, conhecido como princípio de “Aufbau” (princípio da construção).

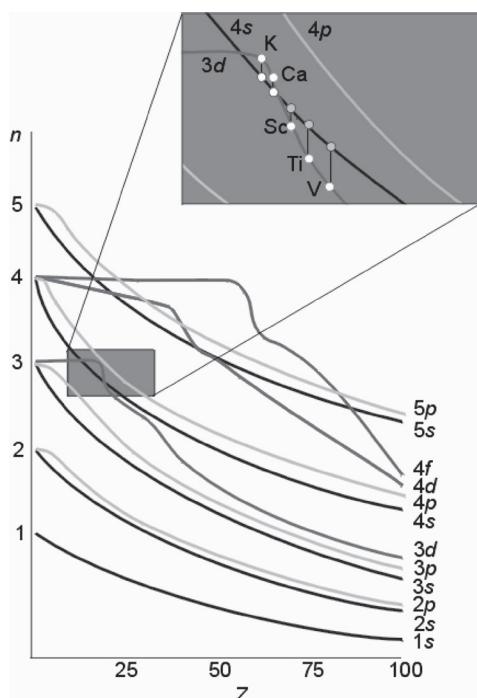


Figura 16 – Níveis de energia individual dos orbitais atômicos versus o número atômico

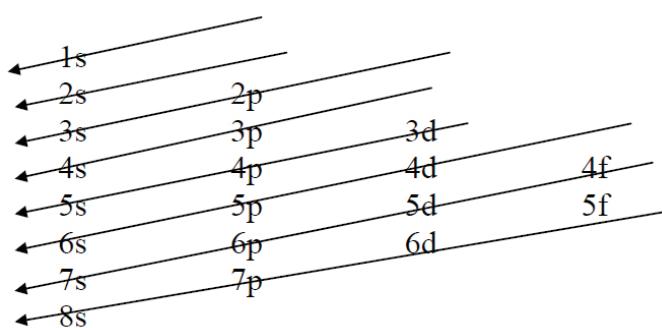


Diagrama 1 – Princípio da Construção (“aufbau”)

Observe que, neste diagrama, estão mostrados apenas os orbitais para os quais temos elementos químicos cujos elétrons podem ocupá-los.

Observe que, quando um átomo perde ou ganha elétrons para formar um cátion ou um anion, respectivamente, o seu número atômico permanece o mesmo do átomo neutro.

## 6. ConFiguração Eletrônica dos Íons

Boa parte da química dos elementos é a química dos respectivos íons. Para se ter um cátion a partir de um átomo neutro, a regra geral é a de que se remove um ou mais de um elétron da camada de  $n$  mais elevado. Se houver possibilidade de escolha entre as subcamadas da camada  $n$ , removem-se elétrons da subcamada de maior  $\ell$ . Estes são os elétrons de valência do átomo. Assim, um íon sódio ( $\text{Na}^+$ ) é formado pela remoção do elétron 3s do átomo de sódio. O íon alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) é formado pela remoção de três elétrons do átomo neutrônico. A conFiguração eletrônica para o alumínio e o íon  $\text{Al}^{3+}$  é:

$13\text{Al}$  1s<sub>2</sub>, 2s<sub>2</sub>, 2p<sub>6</sub>, 3s<sub>2</sub>, 3p<sub>1</sub> e  $13\text{Al}^{3+}$  1s<sub>2</sub>, 2s<sub>2</sub>, 2p<sub>6</sub>. Para o ferro tem-se a formação de dois íons com as seguintes conFigurações eletrônicas: 26Fe 1s<sub>2</sub>, 2s<sub>2</sub>, 2p<sub>6</sub>, 3s<sub>2</sub>, 3p<sub>6</sub>, 3d<sub>6</sub>, 4s<sub>2</sub>; 26Fe<sup>2+</sup> 1p<sub>2</sub>, 2s<sub>2</sub>, 2p<sub>6</sub>, 3s<sub>2</sub>, 3p<sub>6</sub>, 3d<sub>5</sub>; 26Fe<sup>3+</sup> 1s<sub>2</sub>, 2s<sub>2</sub>, 2p<sub>6</sub>, 3s<sub>2</sub>, 3p<sub>6</sub>, 3d<sub>5</sub>.

Os íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) são isoeletônicos, isto é, têm o mesmo número de elétrons. Outra interessante observação que se pode fazer com base na conFiguração eletrônica é a de que ambos os átomos de sódio e alumínio possuem um elétron desemparelhado, portanto são paramagnéticos, isto é, possuem um campo magnético permanente. Os íons destes elementos não possuem elétrons desemparelhados, ou seja, são diamagnéticos, isto é, não possuem um campo magnético permanente.

## 7. Cálculo da Carga Nuclear Efetiva

O número de prótons de um núcleo atômico é conhecido como carga nuclear. Sendo esta uma carga positiva, ela exerce uma força de atração sobre os elétrons que possuem carga negativa. Os níveis de energia dos átomos hidrogenoides são dados pela expressão:

$$E_n = -\frac{(Z^2 e^2)^2}{n^2 h^2}$$

onde  $Z$  é o número atômico,  $e$  a carga do elétron,  $n$  número quântico principal e  $h$  a constante de Planck. A energia de um átomo é, portanto, uma função de  $Z^2/n^2$ , as duas variáveis desta expressão. Analisando a energia de ionização do hidrogênio ( $E_I = 1312 \text{ kJ/mol}$ ) e a do lítio (520 kJ/mol), era de se esperar um valor bem maior para a energia de ionização do lítio desde que o número atômico cresce em um período da tabela periódica muito mais rapidamente do que o número quântico principal. Esta observação pode ser atribuída a duas razões:

1. O raio de um elétron 2s é maior do que um elétron 1s.
2. O elétron 2s no lítio é repelido pelos elétrons 1s mais internos, tal que os primeiros são mais facilmente removidos.

Outra maneira de analisarmos esta repulsão entre os elétrons externos e os internos é sob o ponto de vista de blindagem ou escudagem do núcleo

que os elétrons internos fazem sobre os externos. Dessa forma, o elétron sente uma carga nuclear efetiva resultante da blindagem parcial da carga nuclear pelo campo médio repulsivo devido aos outros elétrons.

Podemos então explicar o valor da energia de ionização do lítio considerando que a energia não é proporcional a  $Z^2$ , mas a  $Z_{\text{ef}}^2$  ( $Z_{\text{ef}}$  *carga nuclear efetiva*) e que este valor não cresce tão rapidamente quanto o valor de  $Z$ .

Para calcularmos a carga nuclear efetiva a um nível mais introdutório, poderíamos simplesmente considerar o valor unitário para cada elétron interno e subtrairmos a soma destes do número atômico. Para o lítio, teríamos  $Z_{\text{ef}} = 3 - 2 = 1$ . Entretanto, necessitamos de um cálculo mais preciso, apesar de termos ainda outros métodos para estudos quantitativos.

Usaremos o método descrito originalmente por Slater (John Clarke Slater (22/12/1900 – 25/07/1976) com uma modificação na regra 3-i feita por Waldron e colaboradores (2001).

A carga nuclear efetiva é dada por:

$$Z_{\text{ef}} = Z - S$$

onde:  $S$  é o fator de Slater, que é calculado como uma somatória da contribuição de cada grupo para a blindagem do enésimo elétron, ou seja, o elétron para o qual desejamos calcular  $Z_{\text{ef}}$ . Para fazermos este cálculo, usamos as seguintes regras:

1. Escreva a configuração eletrônica do elemento que deseja calcular a carga nuclear efetiva. Organize esta configuração agrupando os orbitais atômicos segundo a seguinte sequência: (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p)..., e assim por diante.
2. Os elétrons que estão à direita do grupo do enésimo elétron não contribuem para o cálculo, ou seja, o fator é zero;
3. Os elétrons adicionais do grupo a que pertencem o enésimo elétron contribuem com um fator de 0,35;
  - **O elétron a ser blindado é um elétron s ou p:** Os elétrons do grupo com número quântico principal  $n-1$ , onde  $n$  é o número quântico principal do enésimo elétron, contribuem com um fator de 0,85 para os elétrons s e p, 0,50 para os elétrons d e 0,60 para os elétrons f.
  - **O elétron a ser blindado é um elétron d ou f:** Usamos um fator igual a 1,0 para todos os elétrons à esquerda do grupo.
4. Todos os elétrons com  $n < n-2$  contribuem com o fator de 1,0 para a blindagem, ou seja, protegem totalmente o enésimo elétron.

## Atividades de avaliação



- 1.** Calcule a carga nuclear efetiva para o elétron 4s e 3d do átomo do ferro.

**Solução:**

Considerando que o número atômico do ferro é 26, teremos a seguinte configuração eletrônica:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$ . Re-escrevendo a configuração segundo a ordem da 1a regra de Slater, teremos:  $(1s^2), (2s^22p^6), (3s^23p^6), (3d^6), (4s^24p)$ .

Para o elétron 4s

$$S = 0,0 \times 0 + 0,35 \times 1 + 0,50 \times 6 + 0,85 \times 8 + 1,0 \times 10$$

$$S = 0,0 + 0,35 + 3,0 + 6,8 + 10,0$$

$$S = 20,15$$

$$Z_{\text{ef}} = Z - S$$

$$Z_{\text{ef}} = 26 - 20,15$$

$$\mathbf{Z_{\text{ef}} = 5,85}$$

Para o elétron 3d

$$S = 0,00 \times 2 + 0,35 \times 5 + 1,0 \times 18 = 19,75$$

$$Z_{\text{ef}} = 26 - 19,75$$

$$\mathbf{Z_{\text{ef}} = 6,25}$$

Analisaremos agora as regras de Salter sob o ponto de vista da densidade de probabilidade (Figura 17 e Figura 18).

Para a 1ª regra, observamos que o comportamento do orbital 1s é isolado, isto é, nenhum outro orbital possui máximo de probabilidade próximo ou semelhante a sua densidade de probabilidade. Para os orbitais ns e np, temos uma curva de probabilidade muito semelhante, sugerindo, portanto, que pertençam a um mesmo grupo. Os orbitais nd têm uma densidade de probabilidade bastante diferente do ns e np. Vejamos na Figura 10 que o orbital 3s tem três máximos de probabilidade, 3p tem dois e 3d tem somente um.

A 2ª regra prevê um fator de proteção zero porque a probabilidade dos elétrons que se encontram à direita do i-ésimo elétron tem o seu máximo de probabilidade depois do máximo de probabilidade do i-ésimo elétron, portanto não pode oferecer proteção.

Podemos dizer que o fator de blindagem de 0,35 (3ª regra) para os elétrons do mesmo grupo que está o i-ésimo elétron deve-se ao fato de que todos estão sob a mesma densidade de probabilidade e, portanto, somente poderá dar uma pequena proteção.

Observando novamente a Figura 10, podemos ver porque é feita uma distinção entre o grupo nsnp e o nd e nf. Como já havíamos chamado a atenção, a distribuição de probabilidade mostra que os orbitais ns e np são diferentes de nd.

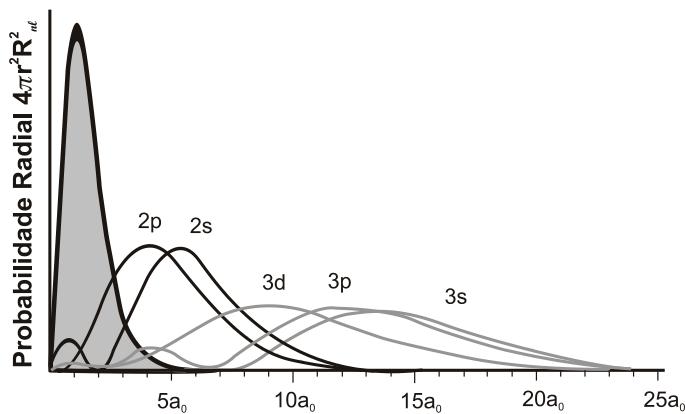


Figura 17 – Distribuição radial para elétrons 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d.

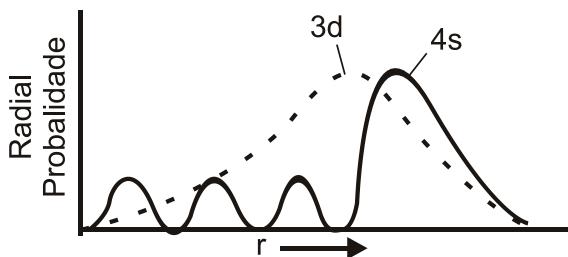


Figura 18 – Distribuição radial para elétrons 3d e 4s

## Síntese do Capítulo



Mostramos, nesta unidade, um breve resumo da história do desenvolvimento da Teoria Atômica, introduzindo os conceitos fundamentais sobre o assunto. Estudamos o surgimento das partículas subatômicas e a sua importância nas propriedades dos elementos químicos. A Teoria Atômica moderna é abordada sob a visão das funções de onda radiais e angulares. Discutimos também as regras para o preenchimento dos orbitais em diferentes átomos, dando ênfase porque os orbitais ns são primeiramente preenchidos que os orbitais  $(n-1)d$  após o número atômico 19. Finalmente, abordamos o cálculo da carga nuclear efetiva, segundo as regras de Slater. Estas regras são analisadas com base nas curvas de densidade de probabilidade para as funções de onda radial.

## Atividades de avaliação



1. Qual o comprimento de onda associado a um elétron de massa igual a  $9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$  que se move a uma velocidade de  $4,19 \times 10^6 \text{ m/s}$ ? Este seria um comprimento de onda a ser detectado
2. Para o número quântico principal  $n=5$ , quantas subcamadas são possíveis e, para cada uma delas, quantos e quais são os orbitais?
3. Escreva a configuração eletrônica para as seguintes espécies: Cobre,  $\text{Co}^{2+}$ , rutênio e  $\text{Ru}^{3+}$ . Qual o número atômico dos íons formados?

## Leituras, filmes e sites



<http://www.ca.ufsc.br/qmc/aulas1anos/raiocatodico/raiocatodico.htm>

<http://br.geocities.com/saladefisica3/laboratorio/rutherford/rutherford.html>

<http://www.dsc.ufcg.edu.br/~gmcc/mq/incerteza.html> acessado em 12/08/2009.

## Referências



BAILAR, John C., Jr. - **A History of the Division of Inorganic Chemistry**, American Chemical Society. *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 537.

DUARTE, H. A. – **Carga nuclear efetiva e sua consequência para a Compreensão da Estrutura Eletrônica dos Átomos**. Química Nova na Escola, 2003, 17, 22 – 26

GLIDEWELL, C. - **Ancient and medieval Chinese protochemistry: The earliest examples of applied inorganic chemistry**. *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 631

HUHEEY, J. E.; KEITER E. A.; KEITER, R. L. – **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**, 4a ed. 1993, Harper Collins College Publisher

WALDRON, K. A.; FEHRING, E. M.; STREEB, A. E.; TROSKY, J. E.; PEARSON, J. J. – **Screening percentages based on Slater effective nuclear charge as a versatile tool for teaching periodic trends**. *J. Chem. Educ.* 2001, 78, 635 – 639.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**, 4a ed. 2008, Artmed Ed.

2

# Capítulo

# Tabela Periódica



## Objetivos

- Revisar o histórico da tabela periódica; destacar a importância da periodicidade das propriedades dos elementos; discutir a composição da tabela a nomenclatura para designar os grupos; correlacionar a configuração eletrônica com as propriedades periódicas; discutir os parâmetros atômicos e comportamento dos mesmos nos grupos.

### 1. Introdução

Nenhum livro de química, material de sala de aula e laboratório de pesquisa estão completos sem uma cópia de uma tabela Periódica dos Elementos. Desde os primeiros dias do estudo da química, tentativas têm sido feitas para organizar os elementos conhecidos, de maneira que as similaridades entre eles sejam relacionadas. Analisando a Tabela Periódica em uma perspectiva histórica, poderíamos iniciar com Lavoisier com o seu livro de 1789 “Traité Elémentaire de Chimie” (Tratado Elementar de Química), quando ele organizou os elementos segundo uma das seguintes classes: gases, metais, não metais e terra. Uma das críticas que podemos fazer a esta abordagem é que há uma grande variedade de elementos químicos que se enquadram dentro de cada uma destas classes de elementos químicos.

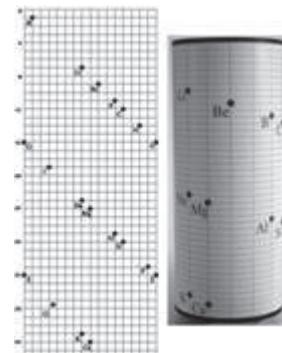
Na época de Lavoisier, apenas 31 elementos eram conhecidos. Entre 1801 e 1833, passaram a ser conhecidos os elementos Ta, Rh, Pd, Ir, Os, K, Na, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Cl, I, Li, Cd, Se, Si, Al, Br, Y, Ru, Th, e Ce. Os elementos descobertos entre 1833 e 1868 foram La, Er, Cs, Rb, In e He.

Em 1829, após a descoberta de elemento bromo, Johann Dobereiner idealizou a “lei das tríades”. Baseando-se na análise das massas atômicas dos elementos, ele organizou vários grupos de três elementos que tinham como característica o fato de que a massa atômica do elemento do meio era aproximadamente igual à media das massas entre o elemento mais leve e o mais pesado. Esta sua observação, entretanto, parecia aplicar-se a apenas nove dos 54 elementos conhecidos e foi rejeitada por seus contemporâneos que consideravam esta observação mera coincidência.

Béguyer de Chancourtois (1862) foi um geólogo que muito contribuiu para a química e foi o primeiro cientista a procurar uma periodicidade entre os elementos. Ele propôs, em 1868, a Hélice Telúrica ([www.ss.mtu.edu/faculty/sawalton/HPS200/pt.html](http://www.ss.mtu.edu/faculty/sawalton/HPS200/pt.html)) baseado na massa atômica dos elementos.



[www.pse118-online.de/  
Zusatzinfos/Z20-PSE\\_History.htm](http://www.pse118-online.de/Zusatzinfos/Z20-PSE_History.htm)



Hélice telúrica de Chancourtois

[www.ss.mtu.edu/faculty/  
sawalton/HPS200/pt.html](http://www.ss.mtu.edu/faculty/sawalton/HPS200/pt.html)

Lei das Oitavas de Newlands																	
H	F	Cl	Ca	Ni	Br	Pd	I	Ir	Pt								
Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Os										
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	V	Hg									
B	Al	Cr	Y	La	U	Ta	Tl										
C	Si	Ti	In	Zr	Sn	W	Pb										
N	P	Mn	As	Mo	Sb	Nb	Bi										
O	S	Fe	Se	Ru	Te	Au	Th										

Colunas verticais em ordem crescente de massa atômica

[www.pse118-online.de/Zusatztinfos/Z20-PSE\\_History.htm](http://www.pse118-online.de/Zusatztinfos/Z20-PSE_History.htm)

Pelo menos um grupo destes era realmente muito similar – oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Neste grupo, as massas eram múltiplos de 16. Considerando 16 um padrão de referência para a periodicidade, Chancourtois construiu um cilindro sinuoso cujo raio de curvatura era tal que os elementos similares ficaram alinhados verticalmente. Este cilindro é que se tornou conhecido como a Hélice Telúrica. O problema foi que, usando a frequência de 16 unidades de peso atômico, alguns elementos que reconhecidamente tinham propriedades semelhantes não ficavam na linha vertical na qual seus semelhantes estavam localizados e outros elementos químicos cujas propriedades diferiam dos demais, pois ficavam na referida linha vertical.

John Newlands foi o primeiro a criar um sistema similar à forma da nossa moderna tabela periódica. Ele admitiu que, se os elementos fossem organizados em ordem crescente de massa atômica, cada elemento, teria um similar a ele, mesmo separado por sete elementos, ou seja, na oitava posição. Para enfatizar esta observação, ele criou uma tabela com sete colunas verticais. Os elementos com propriedade semelhantes eram colocados nestas colunas. Ele chamou esta organização de Lei das Oitavas, em analogia com as notas musicais. Ao ordenar os elementos conhecidos, ele teve que, em algumas vezes, colocar dois elementos em um mesmo bloco. Newlands usou seu padrão para fazer previsões acerca de elementos que ele sabia que ainda não haviam sido descobertos, similarmente ao que fez Mendeleev, mas ele não deixou os espaços vazios a exemplo do que fez Mendeleev.

Em 2009, completou 140 anos que foi apresentado à Sociedade Russa de Química, por Dimitri Ivanovich Mendeleev, juntamente com o seu colaborador Nikolai Menshurkin, um trabalho, postulando a periodicidade nas propriedades químicas dos elementos quando organizados em ordem crescente de massa atômica.

A tabela proposta por Mendeleev foi bem aceita pela comunidade científica da época não somente porque mostrava a periodicidade dos elementos conhecidos como também porque seu método de classificação ilustrava a lei fundamental da natureza e mostrava onde os valores cor-

	I R <sub>2</sub> O	II RO	III R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IV RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	V RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VI RH <sub>2</sub> R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VII RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VIII --- RO <sub>4</sub>
1	H 1							
2	Li 7	Be 9.4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3	Na 23	Mg 24	Al 27.3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
4	K 39	Ca 40	?	Ti 44	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe, Co, Ni, Cu 56, 59, 59, 63
5	Cu 63	Zn 65	?	72	As 75	Se 78	Br 80	
6	Rb 85	Sr 87	? Yt 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	?	Ru, Rh, Pd, Ag 104, 104, 106, 108
7	Ag 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127	
8	Cs 133	Ba 137	? Di 138	? Ce 140	?	?	?	?, ?, ?, ?
9	?	?	?	?	?	?	?	
10	?	?	? Er 178	? La 180	Ta 182	W 184	?	Os, Ir, Pt, Au 195, 197, 198, 199
11	Au 199	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	?	?	
12	?	?	?	Th 231	?	U 240	?	

Figura1 – Tabela Periódica de Mendeleev, 1871, incluindo mudanças da original de 1869

rentes de massa atômica não se adequavam a sua formulação. Ele também foi além fazendo previsão e citando as propriedades de elementos que ainda não eram conhecidos, como é o caso dos elementos com massa atômica 44, 69 e 72 (escândio, gálio e germânio), respectivamente. Quando estes elementos foram descobertos, foi dada maior credibilidade ao seu sistema periódico. Na Figura 1, mostramos a tabela reformulada por Mendeleev, em 1871.

O modelo atual da tabela periódica aceito pela IUPAC é mostrado na Figura 2.

A Tabela Periódica de 2009 contém 111 elementos, organizados em 18 grupos. Os grupos são rotulados com suas respectivas famílias químicas: Novo Original (IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA), Metais alcalinos (1-3), Metais alcalinos-terrosos (4-12), Metais de transição (13-18), Lantanídeos (19-31), Gases nobres (32-36), Sólidos (37-54), Liquidos (55-57), Gases (58-64) e Sintéticos (65-111). Cada elemento é representado por um círculo com seu número atômico, nome, símbolo e massa atômica. As massas atômicas em parênteses indicam o isótopo mais estável ou comum. A figura também mostra a classificação dos elementos: Metais alcalinos (cinza escuro), Metais alcalinos-terrosos (cinza médio), Metais de transição (cinza claro), Lantanídeos (cinza escuro), Gases nobres (cinza escuro), Sólidos (cinza escuro), Liquidos (cinza escuro), Gases (cinza escuro), Outros metais (cinza escuro), Não-Metais (cinza escuro), e Gases nobres (cinza escuro).

**Notas:** Os números de superíndice de 113 e 114 foram adicionados em 1994 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e pelo Comitê de Química Pura e Aplicada (CQPA). Os nomes dos elementos 112-118 são os equivalentes latinos desses números.

**Direitos autorais de design © 1997 Michael Davys (michael@dayah.com). http://www.dayah.com/periodic/**

Figura 2 – Tabela Periódica 2009

A tabela periódica mostrada acima contém 111 elementos, incluindo os descobertos e cujos nomes foram aprovados pela IUPAC e IUPAP. O elemento de número atômico 112 não consta ainda porque o nome Copérnico, em maio de 2009, ainda não havia sido aprovado.

Para mais informações sobre os nomes de novos elementos podemos consultar os seguintes sites:

<http://www.iupac.org/publications/pac/74/5/0787/>

<http://www.iupac.org/publications/pac/81/7/1331/>

[http://www.iupac.org/web/nt/2009-07-21\\_Namig\\_Element\\_112](http://www.iupac.org/web/nt/2009-07-21_Namig_Element_112)

(todos os sites acessados em janeiro de 2010)

O artigo de Rocha-Filho e Chagas aborda a nomenclatura em português dos nomes dos elementos químicos. Deve-se ressaltar que a nomenclatura usada pelos autores para os elementos de número atômico 110,

**IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)**

**IUPAP – União Internacional de Física Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Physics)**

111 e 112 foi reformulada nesta primeira década dos anos 2000. Outro artigo destes mesmos autores sobre o histórico da tabela periódica também deve ser consultada.

## 2. Descrição da Tabela Periódica

A configuração eletrônica dos elementos derivada da teoria atômica moderna fornece uma explicação teórica para a periodicidade proposta por Mendeleev na sua Tabela Periódica, seis anos antes do desenvolvimento da teoria eletrônica.

Como o comportamento químico depende da interação das nuvens de elétrons dos átomos e, principalmente, da parte mais externa desta nuvem de elétrons, átomos que têm seus elétrons externos no mesmo tipo de orbital poderiam ter comportamento químico semelhante. Por exemplo, uma configuração do tipo  $s^2 p^2$  tem uma nuvem de elétrons independente do valor de  $n$  (número atômico principal), mas a extensão da nuvem e, consequentemente, o raio atômico, dependem do número atômico do elemento. Os elementos de um GRUPO na tabela periódica têm a mesma configuração eletrônica externa.

A forma da Tabela Periódica segue os valores dos números quânticos como são dados na Quadro 1 da Unidade I. Esta ordem permite então que a tabela seja dividida em diferentes blocos constituídos de elementos cujos orbitais s, p, d e f estão sendo preenchidos. A Tabela Periódica é constituída de PERÍODOS denominados de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, que são os números quânticos principais da nuvem mais externa.

Exemplo: Lítio 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>; Na 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>1</sup>

Séries químicas da tabela periódica									
<u>Metais alcalinos</u>	<u>Metais alcalino-terrosos</u>	<u>Metais de transição</u>	<u>Lantanídios</u>	<u>Actinídios</u>	<u>Metais representativos</u>	<u>Semimetáis</u>	<u>Não-metáis</u>	<u>Halogênios<sup>3</sup></u>	<u>Gases nobres</u>

1. Actinídios e lantanídios são conhecidos coletivamente como “metais-terrosos raros”;
2. Metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais de transição, actinídios e lantanídios são conhecidos coletivamente como “metais”;
3. Halogênios e gases nobres também são não-metáis.

<u>Grupo</u> <u>#</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	
<u>Periodo</u>																			
<u>0</u>																			
<u>1</u>	<u>1</u> H																<u>2</u> He		
<u>2</u>	<u>3</u> Li	<u>4</u> Be															<u>10</u> Ne		
<u>3</u>	<u>11</u> Na	<u>12</u> Mg															<u>18</u> Ar		
<u>4</u>	<u>19</u> K	<u>20</u> Ca	<u>21</u> Sc	<u>22</u> Ti	<u>23</u> V	<u>24</u> Cr	<u>25</u> Mn	<u>26</u> Fe	<u>27</u> Co	<u>28</u> Ni	<u>29</u> Cu	<u>30</u> Zn	<u>31</u> Ga	<u>32</u> Ge	<u>33</u> As	<u>34</u> Se	<u>35</u> Br	<u>36</u> Kr	
<u>5</u>	<u>37</u> Rb	<u>38</u> Sr	<u>39</u> Y	<u>40</u> Zr	<u>41</u> Nb	<u>42</u> Mo	<u>43</u> Tc	<u>44</u> Ru	<u>45</u> Rh	<u>46</u> Pd	<u>47</u> Ag	<u>48</u> Cd	<u>49</u> In	<u>50</u> Sn	<u>51</u> Sb	<u>52</u> Te	<u>53</u> I	<u>54</u> Xe	
<u>6</u>	<u>55</u> Cs	<u>56</u> Ba	*	<u>72</u> Hf	<u>73</u> Ta	<u>74</u> W	<u>75</u> Re	<u>76</u> Os	<u>77</u> Ir	<u>78</u> Pt	<u>79</u> Au	<u>80</u> Hg	<u>81</u> Tl	<u>82</u> Pb	<u>83</u> Bi	<u>84</u> Po	<u>85</u> At	<u>86</u> Rn	
<u>7</u>	<u>87</u> Fr	<u>88</u> Ra	**	10 Rf	10 Db	10 Sg	10 Bh	10 Hs	10 Mt	11 Ds	11 Rg	11 Cp	11 Tt	11 Uu	114 q	115 p	116 h	(117) (Uus)	118 o
* <u>Lantanídios</u>																			
** <u>Actinídios</u>																			
57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu																			
89 A 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr																			

Podemos resumir que a tabela periódica pode ser dividida de diferentes maneiras. A divisão mais geral é a de classificar os elementos em metais, não metais, semi-metais e gases nobres. A divisão por blocos s, p, d e f leva a uma maior compressão da periodicidade dos elementos. Podemos também dividir a tabela em grupos e períodos. Na tabela 1, mostramos a nomenclatura de como os grupos de elementos podem ser chamados.

Tabela 1

<b>Nomenclatura dos grupos</b>	
Nomes comuns de Grupos de Elementos	
Metais alcalinos*	Li, Na, K, Rb Cs, Fr
Metais Alcalinos Terrosos*	Be, MG, Ca, Sr, BA, Ra
Calcogênios*	O, S, Se, Te, Pó
Halogênios*	F, Cl, Br, I, At

Nomenclatura dos grupos	
Nomes comuns de Grupos de Elementos	
Gases Inertes ou Gases raros ou nobres*	He, Ne, ar, Kr, Xe, RN
Terras raras*	Sc, Y, La até o Lu
Série Lantanídica*	La até o Lu
Lantanídeos ou Lantanoides*	Ce até o Lu
Série Actinídica*	Do Ac até o Lr
Elementos Trasurânicos*	Os elementos após o U
Metais de cunhagem	Cu, Ag, Au
Grupo da Platina	Ru, Os, Rh, Ir, Pd, PT
Metais Nobres	Grupo da Platina, Au e algumas vezes incluímos Ag, Re e, até mesmo, o Hg.
Metais e não-metais	Estes dois termos são muito usados, mas não é muito preciso o limite entre eles. O termo metaloide e semi-metal é aplicada para elementos com propriedades intermediárias, tais como B, Si, Ge, As.

Estes termos, apesar de triviais, são reconhecidos pela IUPA na seção de Regras de Nomenclatura de Química Inorgânica. [http://old.iupac.org/publications/books/principles/principles\\_of\\_nomenclature.pdf](http://old.iupac.org/publications/books/principles/principles_of_nomenclature.pdf), página 7, consultado em 18/01/2010.

Além da nomenclatura mostrada na tabela 1, os elementos são também reconhecidos como Elemento dos grupos representativos (grupos 1,2,13,14,15,16,17,18). Grupos que não têm um nome trivial são chamados pelo nome do elemento mais leve do grupo, como, por exemplo, grupo do carbono, grupo do boro. Os elementos dos grupos 3 – 11 são os elementos de transição. O primeiro elemento, o hidrogênio, é anômalo e forma uma classe ele próprio.

### 3. Propriedades periódicas

Denominamos propriedades periódicas as que seguem uma tendência definida na tabela de Mendeleev, isto é, variam mais ou menos continuamente ao longo de um período e um grupo.

Discutiremos a seguir algumas das propriedades periódicas mais importantes.

#### 3.1. Energia de ionização

Energia de ionização é a menor quantidade de energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro ou molécula no seu estado fundamental. A segunda energia de ionização de um átomo é a energia necessária para retirar o segundo elétron de um átomo (energia para o seguinte processo acontecer:  $X^+ \rightarrow X^{2+} + e^-$ ) (Green Book, 1994). As energias para remover o terceiro, o quarto elétron são chamadas, portanto, de terceira, quarta energia

de ionização e, assim, sucessivamente. Está claro que as sucessivas energias de ionização irão aumentar de valor do mesmo modo que se torna mais difícil remover elétrons em um íon carregado positivamente.

A energia de ionização reflete a energia de um elétron mais externo e ela será menor para aqueles elementos em que os elétrons de valência estão localizados em um orbital que iniciou um novo número quântico principal. Na Fig. 3, podemos verificar que os menores valores da energia de ionização em um período são encontradas para os metais alcalinos. Assim, como em um período, à medida que aumentamos o número atômico dos elementos, a sua energia de ionização cresce até chegar a um valor máximo para o gás nobre deste período.

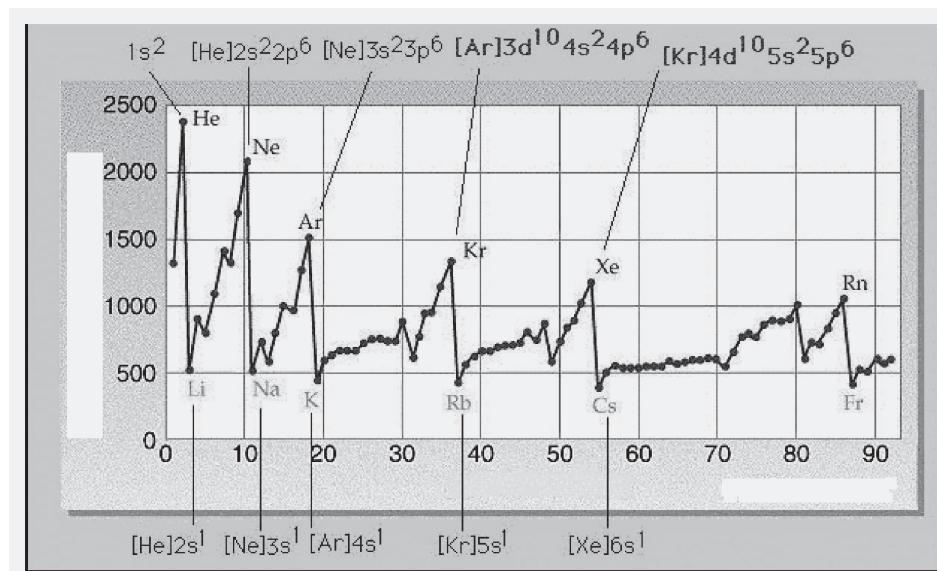


Figura 3 – Variação da energia de ionização em função do número atômico

[www.iun.edu/.../ionization-energy.html](http://www.iun.edu/.../ionization-energy.html) acessado em 19/01/2010

### 3.2. Elétron afinidade

A energia necessária para remover um elétron de um íon negativo carregado de uma simples carga (energia para o processo  $X^- \rightarrow X + e^-$ ). Uma definição mais comumente usada é a energia perdida ( $E_{\text{initial}} - E_{\text{final}}$ ), quando um elétron é adicionado a um átomo neutro ou molécula (Green Book , p 1109).

Os valores de elétron e afinidade são difíceis de serem medidos experimentalmente e somente poucos valores têm sido determinados diretamente com precisão.

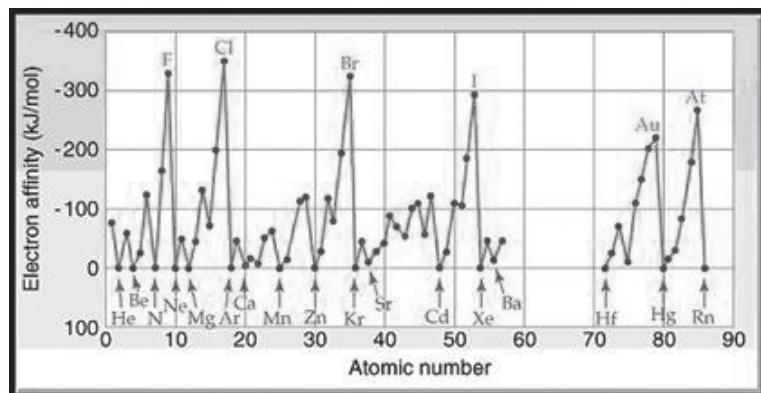
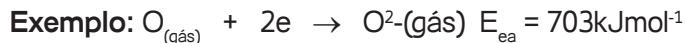


Figura 4 – Variação da elétron afinidade com o número atômico

<http://www.iun.edu/~cpahd/C101webnotes/modern-atomic-theory/electron-affinity.html> acessado em 20/01/2010

A estabilidade da configuração dos gases raros é refletida no alto valor da elétron afinidade dos halogênios cujos ânions apresentam a estrutura eletrônicas dos gases raros.

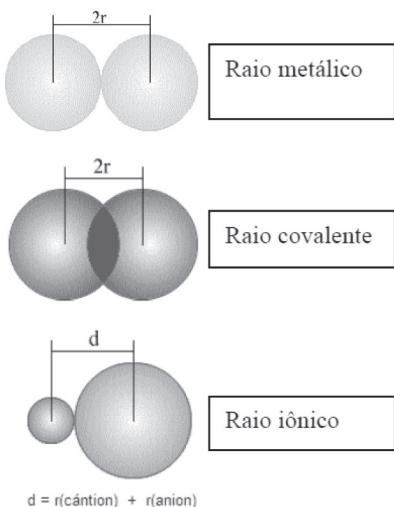
A elétron afinidade de todos os gases nobres são endotérmicas, pois, ao adicionarmos um elétron, este deverá iniciar o preenchimento de um novo número quântico principal. Como podemos ver na Figura 4, muitos dos elementos têm a primeira elétron afinidade negativa (processo exotérmico), mas, já para a segunda elétron afinidade para formar um ânion duplamente carregado são sempre grandes e positivas. O resultado é que para termos um ânion duplamente (ou maior do que dois) carregado, devemos ceder energia ao sistema.



Estes valores são usualmente derivados indiretamente do ciclo de Born-Haber.

### 3.3. Raio Atômico

O raio atômico é definido como sendo o tamanho do átomo. É determinado como a distância do núcleo até o limite da nuvem de elétrons. Esta definição de raio atômico é ambígua, desde que a distribuição de densidade de probabilidade de um elétron decresce exponencialmente do núcleo e nunca é exatamente zero, portanto, estamos avaliando em torno de 95% do real tamanho do átomo. Em uma molécula no estado sólido ou líquido, os elétrons estão sujeitos aos campos de átomos de sua vizinhança e sua distribuição depende do meio químico onde se encontra. O raio, portanto, poderá ser diferente para um átomo isolado ou mesmo de composto para composto, mesmo que sendo pequena a diferença para este último caso. Além disto, somente o comprimento de ligação pode ser medido experimentalmente e, assim, o raio dos átomos que compõem a ligação podem ser avaliados. Para tanto temos que



definir os raios, conforme seja a ligação covalente, iônica ou metálica. O raio metálico é definido como sendo a metade da distância experimental medida entre dois núcleos em um sólido. O raio covalente de um elemento não-metálico é também a metade da distância entre dois átomos iguais de um não metal. O raio iônico está relacionado com distância entre os centros de cátions e ânions vizinhos.

De acordo com a definição de raio covalente, podemos estimar os valores do raio atômico com base de medidas experimentais de comprimento de uma ligação simples. Na tabela 2, mostramos os valores encontrados para os halogênios e o carbono (diamante).

Tabela 2

Valores de raio atômico para halogênios e carbono		
Elemento X <sub>2</sub>	Comprimento da ligação, pm	Raio atômico X, pm
F <sub>2</sub>	142	71
Cl <sub>2</sub>	199	99
Br <sub>2</sub>	228	114
I <sub>2</sub>	267	134
C (diamante)	154	77

Pela tabela 3, podemos verificar que existe uma boa relação entre os valores calculados e os experimentais para compostos do carbono com os halogênios.

Tabela 3

Relação entre valores de comprimento de ligação calculados e determinados experimentalmente				
Molécula	Ligação	Comprimento de Ligação, pm		
		Experimental	Calculado	Diferença
CF <sub>4</sub>	C-F	132	148	16
CCl <sub>4</sub>	C-Cl	177	176	1
CBr <sub>4</sub>	C-Br	191	191	0
CI <sub>4</sub>	C-I	214	211	3

Como podemos observar, encontramos uma concordância muito boa entre os valores experimentais e os calculados, exceto para o flúor, mas que não chega a comprometer o método para determinar os raios covalentes. Os raios atômicos para não-metais utilizados atualmente são estimados desta maneira. Na tabela 4, são mostrados os valores dos raios atômicos para os não metais e alguns metais que formam ligações covalentes.



**Robert S. Mulliken**  
(1896 – 1986) Físico e químico americano. Desenvolveu o conceito sobre eletronegatividade. Recebeu o prêmio Nobel de Química em 1966 pelo seu trabalho sobre ligações químicas e estrutura eletrônica de moléculas pelo método do orbital molecular. Medalha Priestley em 1983

Tabela 4

Raio atômico em moléculas covalentes, pm					
Be - 89	B - 80	C - 77	N - 70	O - 66	F - 64
	Al - 126	Si - 117	P - 110	S - 104	Cl - 99
Zn - 131	Ga - 126	Ge - 122	As - 121	Se - 117	Br - 114
Cd - 148	In - 144	Sn - 140	Sb - 141	Te - 137	I - 133
Hg - 148	Tl - 147	Pb - 146	Bi - 151		
Raio em uma ligação dupla		B - 71	C - 67	N - 62	O - 62
Raio em uma ligação tripla		B - 64	C - 60	N - 55	
H - 29					

Os raios atômicos para os metais são determinados a partir de medidas experimentais nos metais no estado sólido. Usualmente, é usada a estrutura de empacotamento compacto devido esta ser uma estrutura onde os átomos encontram-se o mais perto possível e, assim, um menor espaço é ocupado. O número de coordenação é 12.

Tabela 5

Raio atômico calculado com base no raio metálico									
Li 157	Be 112								
Na 191	Mg 160		Al 143						
K 235	Ca 197		Ga 153		Ge 139				
Rb 250	Sr 215		In 167		Sn 158		Sb 161		
Cs 272	Ba 224		Tl 171		Pb 175		Bi 182		
Sc 164	Ti 147	V 135	Cr 129	Mn 137	Fe 126	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 137
Y 182	Zr 160	Nb 147	Mo 140	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 152
La 188	Hf 159	Ta 147	W 141	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 155

### 3.4. Eletronegatividade

Um dos conceitos mais usados sobre o caráter químico de um elemento é a sua ELETRONEGATIVIDADE ( $\chi$ ). Ela é definida amplamente como sendo a habilidade que tem um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si. Podemos conceber que os orbitais atômicos têm diferentes eletronegatividades entre eles. Portanto, para a eletronegatividade atômica ser analisada é necessário especificar qual orbital de valência está sendo considerado. Como é um parâmetro empírico, ele não tem como ser medido. Diferentes escalas foram propostas, sendo a eletronegatividade de Pauling ( $\chi_P$ ) a mais usada. Ele propõe a sua escala com base na seguinte expressão:

$$\chi_A - \chi_B = \text{ou } \chi_A - \chi_B = 0,208$$

A primeira expressão é válida para quando  $\Delta$ , a energia de ressonância iônica (definida por Pauling), está em unidade de kcal.mol<sup>-1</sup> e a outra expressão apenas envolve o fator de 0,208 para converter a energia de ressonância iônica em eV.

Pauling fez esta dedução com base na comparação da energia de dissociação de uma dada molécula. Por exemplo, LiH, BF com a energia de dissociação das moléculas diatônicas homonucleares Li<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para o LiH e B<sub>2</sub> e F<sub>2</sub> para BF.

Tabela 6

Energias de dissociação de moléculas diatônicas			
Molécula	ED A2/B2 kcalmol <sup>-1</sup>	ED de AB Caculada kcalmol <sup>-1</sup>	ED de AB Experimental kcalmol <sup>-1</sup>
Li <sub>2</sub>	25		
H <sub>2</sub>	103		
LiH		51	58
B <sub>2</sub>	69		
F <sub>2</sub>	36		
BF		50	195

Como veremos na unidade III, os dois pares de elétrons que compõem a ligação covalente nas moléculas diatônicas homonucleares e heteronucleares estão situados nos orbitais moleculares ligantes,  $\sigma\ell$ . Portanto a energia de dissociação ED da molécula heteronuclear deveria ser igual à média geométrica da energia de dissociação das moléculas homonucleares.

$$E_{AB} = (E_{A2} \cdot E_{B2})^{1/2}$$

Como podemos observar na tabela 6, este valor calculado difere, em alguns casos, bastante do valor observado, como, por exemplo, o BF.

Pauling supõe que a diferença de energia devia-se a uma energia “extra” existente na ligação da molécula heteronuclear proveniente da interação eletrostática em os heteroátomos. Ele designou esta energia de energia de ressonância iônica,  $\Delta$ , definida pela seguinte equação.



**Linus Pauling (1928-1994).** Consegiu conciliar as atividades de ser um dos mais brilhantes cientistas e defender as liberdades civis e a saúde. Por todo o seu trabalho, ele foi até a presente data o único cientista a receber sozinho dois prêmios Nobel: de Química (1954) e da Paz (1962).

[http://lpi.oregonstate.edu/  
lpbio/lpbio2.html](http://lpi.oregonstate.edu/lpbio/lpbio2.html)

$$= EAB = (EA_2 \cdot EB_2)^{1/2}$$

Com esta explicação, ele propõe a expressão acima mencionada, ou seja,  $\chi A - \chi B = 0,208$ . Para expresso em eV, ou  $\chi A - \chi B = 0,102$  quando D medido em KJmol-1. Para aplicar esta equação, Pauling supõe que a eletronegatividade do flúor, o elemento mais eletronegativo, fosse 3,98, ou seja, aproximadamente, 4.

O conceito de eletronegatividade foi dado originalmente por Mulliken. Ele definiu este parâmetro como sendo a média entre a energia de ionização e a elétron afinidade de um elemento (elétron afinidade (Eea) é uma medida da tendência de um átomo de receber um elétron e energia de ionização (EI) indica sua tendência de perder um elétron). Esta é a mais fundamental das definições de eletronegatividade, entretanto, a dificuldade de utilizarmos a eletronegatividade Mulliken ( $\chi M$ ) deve-se ao fato de que as energias mencionadas são relacionadas com o estado de valência em que se encontra o átomo. Assim sendo, os valores que utilizamos de Eea e EI são uma mistura de valores para vários estados espectroscópicos observáveis para um átomo.

A eletronegatividade de Mulliken,  $\chi M$ , pode ser convertida na de Pauling, usando a seguinte expressão:

$$\chi P = 1,35(\chi M)^{1/2} - 1,37$$

Além destas duas escalas de eletronegatividade, podemos também destacar a de Allred-Rochow. Esta escala considera que a eletronegatividade é determinada pelo campo elétrico na superfície do átomo. Sabendo-se que o potencial coulombiano na superfície deste átomo é proporcional a  $Z_{ef}/r$  e o campo elétrico é proporcional a  $Z_{ef}/r^2$ , onde  $Z_{ef}$  é a carga nuclear efetiva para o elétron externo e  $r$  é o raio covalente, em pm, podemos dizer que:

$$\chi = 0,744 + 35,90 Z_{ef}/r^2$$

Os dos valores números desta expressão foram escolhidos de maneira que os valores obtidos se aproximassem dos valores da escala de Pauling.

Todas as escalas mostram a mesma tendência na tabela periódica.

## Síntese do Capítulo



Em 2009, a Tabela Periódica, no modelo que é usado atualmente, completou 140 anos que foi apresentada à Sociedade Russa de Química por Demitri Ivanovich Mendeleev e Nikolai Menshutkin. Ressaltamos que a tabela de Mendeleev foi fundamental por mostrar a existência da periodicidade dos elementos e fazer previsões sobre elementos que ainda não eram conhecidos na época. Um breve resumo histórico sobre as diferentes tentativas de relacionar os ele-

mentos é feito, destacando os pontos positivos e as falhas que as levaram não serem aceitas pela comunidade científica. Mostramos, dentro da perspectiva de periodicidade das propriedades dos elementos, a composição, divisão, nomenclatura e importância da configuração eletrônica na compreensão da Tabela Periódica. Os principais parâmetros atômicos, energia de ionização, elétron afinidade, raio atômico e eletronegatividade são definidos e discutidos em função da sua periodicidade.

## Atividades de avaliação



1. Com base no apresentado nesta seção, mostre qual a variação da elétron afinidade nos períodos e grupos da tabela periódica.
2. Considerando que o processo de transferência de elétrons na formação dos pares de íons  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+\text{l}^-$  são  $+12,1 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $+180 \text{ kJmol}^{-1}$ , respectivamente, como explicarmos a formação destes sólidos iônicos?
3. Com base no apresentado nesta seção, mostre qual a variação da energia de ionização nos períodos e grupos da tabela periódica.
4. Explique qual o tamanho de um cátion em relação ao átomo que lhe deu origem.
5. Pesquise e explique o significado de contração lantanídica.
6. Explique por que o raio metálico dos elementos do sexto período, após o La, apresentam valores muito próximos dos elementos do seu grupo. Exemplo Mo 140; W 141; Tc 135; Re 137.
7. Na avaliação do raio iônico, é necessário decidir como dividir a distância internuclear cátion-ânion entre os dois íons. A solução encontrada foi sugerir um valor para um dado íon e usar este valor para determinar os demais. Ao íon de  $\text{O}^{2-}$  foi atribuído o valor de 140 pm. Este íon foi escolhido devido ao fato de ele formar compostos com um grande número de outros elementos e não ser muito polarizável, o que possibilita pequenas variações no seu valor em diferentes compostos. Não existe ainda um consenso entre o valor a ser usado. Em alguns trabalhos, usa-se o valor de 132 pm para o raio do  $\text{O}^{2-}$  e, em outros, usa-se o raio de íon fluoreto. Devemos, portanto, ter cuidado quando fazemos comparações entre raios para usarmos valores calculados usando o mesmo padrão de referência. No apêndice C, mostramos os valores de raios atômicos para todos os elementos da tabela periódica.
8. Qual a variação do raio atômico nos períodos e grupos da tabela periódica?
9. Relacione a variação do raio atômico nos períodos com a variação da carga nuclear efetiva. Por que não podemos explicar a variação do raio atômico nos grupos usando a carga nuclear efetiva?

## Referências



**Green Book**, 2nd ed., p. 20

PAC, 1994, 66, 1077 (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1109

Green Book, 2nd ed., p. 20

PAC, 1994, 66, 1077 (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*) on page 1128

TOLENTINO, Mario; ROCHA-FILHO, Romeu C. and CHAGAS, Aécio Pereira. **Alguns aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos.** *Quím. Nova*, Fev 1997, vol.20, n.1, p.103-117. ISSN 0100-4042

ROCHA-FILHO, Romeu C.; CHAGAS, Aécio Pereira. **Sobre os nomes dos elementos químicos, inclusive dos transférmios.** *Quím. Nova*, Set 1999, vol.22, n.5, p.769-773. ISSN 0100-4042

**3**

# **Capítulo**

# **Modelos de**

# **Ligações Químicas**



## Objetivos

- Discutir os modelos para explicar a formação de ligações químicas; discutir as ligações iônicas e metálicas em relação as propriedades dos compostos formados e a força de ligação; discutir as Teorias de Lewis, repulsão do par de elétrons de valência, ligação de valência; orbitais moleculares para moléculas diatômicas; diferenciar estas teorias em relação as estruturas, força de ligação e propriedades dos compostos covalentes.

## 1. Introdução

As estruturas e as ligações químicas são consideradas partes fundamentais na química inorgânica moderna. Segundo Huheey, não seria muito considerarmos um renascimento da química inorgânica os anos pós Segunda Guerra Mundial, com o advento da maioria dos métodos espectroscópicos usados na determinação de estruturas.

A compreensão da química inorgânica depende da correlação entre as propriedades químicas e as estruturas eletrônicas. Estudaremos métodos para explicar e predizer as ligações e explicar as propriedades em uma variedade de compostos. Os modelos de ligação a serem abordados são: Ligações Covalentes, Iônicas e Metálicas. Devemos desde o inicio ter em mente que não existe uma fronteira muito marcante entre estes modelos. Considerando que uma ligação puramente iônica pode ser discutida com base em um modelo eletrostático simples, nós iniciaremos esta unidade com as Ligações Iônicas.

## 2. Ligações Iônicas

Podemos distinguir os compostos iônicos dos covalentes pelas diferenças nas suas propriedades. As propriedades dos compostos iônicos podem ser entendidas considerando a sua rede cristalina formada por íons positivos e negativos, de maneira que possuam uma menor repulsão entre os íons de mesma carga e uma maior atração entre os íons de cargas opostas.

A condutividade elétrica nos compostos iônicos é baixa no estado sólido e grande quando o composto encontra-se fundido ou em solução. Esta alta condutividade é explicada com base na mobilidade dos íons, seja no estado líquido ou em solução. No estado sólido, os íons estão fixos na rede cristalina impedidos de se movimentarem. Não temos provas de que os íons existam no estado sólido, apesar de termos evidências de sua existência baseados na análise das propriedades destes compostos quando interpretadas em termos de atrações eletrostáticas;

As ligações iônicas são fortes e onidirecionais, isto é, atuam em todas as direções, por isso compostos iônicos têm alto ponto de fusão. O fato de essas ligações serem fortes não significa que sejam sempre mais fortes do que as ligações covalentes, que são fortes e multidirecionais. Como exemplo, podemos citar o diamante que tem ligações fortes e direcionais e alto ponto de fusão (em torno de 3550° C). O alto ponto de fusão do cloreto de sódio pode ser explicado pela forte interação eletrostática entre os íons de sódio e o cloreto. Na rede cristalina do NaCl, temos que cada íon sódio tem seis íons cloretos em torno dele, levando isto ao alto ponto de fusão;

Os compostos iônicos são quebradiços e duros. Estas propriedades podem também ser explicadas em termos da ligação iônica e da estruturas cristalina formada por esses compostos;

Os compostos iônicos são muitos solúveis em solventes polares com alta permissividade elétrica (constante dielétrica). Podemos também analisar a solubilidade através da interação do momento dipolar tanto do solvente quanto dos íons. Desta maneira, a energia de solvatação será equivalente à energia de rede cristalina, favorecendo a quebra do cristal, isto é, dissolvendo o sólido.

Para ocorrer a formação de um composto iônico, ou seja, ocorrer a formação de uma ligação iônica é necessário que: (i) um átomo tenha tendência a perder um ou dois elétrons (mais raramente três), sem que ocorra uma grande absorção de energia para a formação de um cátion; (ii) o ânion deverá ser originado de um átomo que deverá receber um ou dois elétrons (raramente três) devendo, para isto, não ocorrer uma grande liberação de energia. Podemos resumir dizendo que a energia de ionização para a formação do cátion não é muito diferente da afinidade do ânion.

Nestas condições podemos então afirmar que teremos ligações iônicas entre os elementos dos grupos 1, 2, 13 e alguns metais de transição em seu estado de oxidação mais baixo (cátions); e os elementos dos grupos 16 e 17 e o nitrogênio (ânion).

Como o limite entre uma ligação iônica e uma covalente não é muito marcante, é impossível definir exatamente as condições sob as quais elas podem ocorrer. Generalizações como as mostradas acima são úteis, mas não são uma regra.

### 3. Ligações covalentes

As ligações covalentes, diferente das ligações iônicas que são explicadas através de simples interações eletrostáticas, possuem diversas teorias as quais foram surgindo de acordo com as necessidades de melhor compreendermos as estruturas, as propriedades dos compostos covalentes e a própria ligação nestes compostos.

Estamos usando a notação de 1 – 18 da tabela periódica para indicar os grupos.

**Gilbert Newton Lewis** (1875 – 1946) foi um químico americano. Introduziu novos conceitos em termonidâmica e propôs o nome "fóton" para o quantum da radiação luminosa (1926). Seus trabalhos de maior repercussão na química foram aqueles em que deu explicações mais adequadas para as ligações químicas em compostos orgânicos: compartilhamento de um par de elétrons por dois átomos (1916). Em virtude desses trabalhos, seu nome está associado a uma definição geral de ácido (substância capaz de receber um par de elétrons) e de base (substância capaz de doar um par de elétrons). [http://pt.wikipedia.org/wiki/Gilbert\\_Lewis](http://pt.wikipedia.org/wiki/Gilbert_Lewis) acessado 11/01/2010

Iniciaremos o nosso estudo analisando os conceitos mais fundamentais da ligação covalente através da Regra do Octeto de Lewis e nos aprofundaremos com a Teoria da Repulsão do Par de Elétrons e a Teoria da Ligação de Valência. Finalizaremos com a mais abrangente de todas: a Teoria dos Orbitais Moleculares.

### 3.1. Regra do Octeto de Lewis

A regra do octeto de Lewis estabelece que para a formação de uma ligação covalente deve haver o compartilhamento de elétrons, para que assim cada átomo que participe da ligação adquira a configuração eletrônica do gás nobre imediatamente anterior ou posterior ao seu número atômico.

Faremos agora alguns comentários sobre as regras do octeto de Lewis:

#### 1. A ligação química é formada pelo emparelhamento de um par de elétrons.

Considerando o princípio da exclusão de Pauli, torna-se evidente que a mesma região do espaço entre dois núcleos só pode ser ocupada por dois elétrons e, assim, serem atraídos por ambos os núcleos. Esta definição de emparelhamento de elétrons foi muito útil, sendo mesmo hoje muito usada em estudos iniciais sobre ligações químicas, entretanto sabemos que é restrita porque temos exemplos onde isto não acontece.

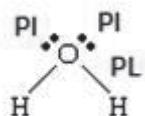
#### 2. Nem sempre a regra do octeto é obedecida, existindo casos com menos ou mesmo mais de oito elétrons para o átomo central.

Se considerarmos os elementos do segundo período da tabela periódica, isto é perfeitamente válido desde que eles possuam apenas quatro orbitais de valência (um s e três p). Esta afirmação é também válida para outros elementos que utilizam apenas os orbitais s e p. Devemos, entretanto, chamar a atenção para o fato de que existem casos nos quais o número máximo de 8 elétrons ocupados não é atingido. Todos os 8 elétrons do átomo central não necessariamente participam da ligação. Aqueles pares de elétrons que não participam das ligações químicas são chamados de pares isolados, como é o caso da amônia e da água, que possuem um e dois pares isolados, respectivamente. Alguns compostos do boro, berílio e lítio não completam o máximo de 8 elétrons e são ditos deficientes de elétron.

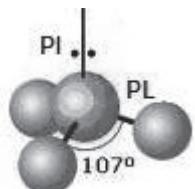
#### 3. Elementos nos quais a camada de valência pode ter além de oito elétrons.

A partir do terceiro período da tabela periódica, temos os elementos dos grupos 3 a 12, que formam compostos de coordenação e alguns elementos não metálicos (grupos 15 – 18) com covalência alta nos quais os orbitais d possuem energia baixa o suficiente para participarem das ligações químicas. Podemos citar os seguintes exemplos deste tipo de compostos:  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $\text{XeO}_4^-$ .

O íon sódio  ${}_{11}\text{Na}^+$  é isoeletônico com o  ${}_{11}\text{Ne}$ , ou seja, tem a seguinte configuração  $1s^2, 2s^2, 2p^6$ , assim como o íon  $\text{Cl}^-$  é isoeletônico com o  ${}_{28}\text{Ar} 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ . Ambos os íons têm 8 elétrons na última camada.



água



amônia

PI – Par isolado

PL – Par ligante

Podemos afirmar que o conceito de ligação covalente como compartilhamento de elétrons é válido, como foi demonstrado para os compostos do segundo período da tabela periódica ou nos compostos de coordenação, quando os ligantes atuam como bases de Lewis. Devemos também ressaltar que a formação de ligações covalentes leva a sistemas energeticamente favoráveis, que as ligações serão fortes e que os arranjos dos átomos nas moléculas minimizam as energias de repulsão.

### 3.2. Teoria da repulsão do par de elétrons na camada de valência (RPECV)

A regra do octeto de Lewis explicava a formação das ligações covalentes, mas não levava em consideração a estrutura molecular dos compostos.

A presente teoria se propõe a desenvolver um método para prever as possíveis estruturas para os compostos covalentes. Ela foi originalmente desenvolvida por Sidgwick e Powell (1940). Esses autores propuseram que os arranjos geométricos das moléculas pudessem ser previstas em função dos pares de elétrons de valência ligantes e os não ligantes. Entendemos que os pares de elétrons de valência ligantes são aqueles que estão sendo compartilhados para a formação da ligação química e os pares de elétrons não ligantes (pares de elétrons isolados) são aqueles que pertencem ao átomo central da molécula e não participam da ligação. Eles concluíram que, para um dado número de pares de elétrons, sempre tinham o mesmo arranjo espacial. Posteriormente, diferentes autores usaram estes conceitos para predizer as estruturas, como, por exemplo, Lennard-Jones e Pople, que explicaram a estrutura da água e da amônia usando um orbital híbrido  $sp^3$  para os átomos centrais em que estariam localizados os pares de elétrons ligantes, dois pares de elétrons não ligantes para a água e um para a amônia. Mellish e Linnett desenvolveram esta ideia considerando que um par de elétrons isolado sob a influência de um único núcleo ocupa mais espaço de um átomo que os pares de elétrons ligantes e, portanto, o ângulo entre pares de elétrons ligantes é reduzido. Por esta razão, o ângulo de ligação na amônia e na água é menor do que na estrutura tetraédrica. Fowels resumiu alguns dos efeitos dos pares de elétrons sobre comprimentos de ligação, ângulos de ligação e outras propriedades moleculares. Gillespie e Nyholm (1957) mostraram como as ideias de Sidgwick e Powell podiam ser combinadas com as observações mais recentes sobre os pares isolados a fim de considerar de forma qualitativa a forma geral e os ângulos de ligação de muitas moléculas inorgânicas. Os autores Gillespie e Nyholm, acima citados, consideram que os arranjos dos pares de elétrons na camada de valência são uma consequência da interação entre os pares de elétrons que estão relacionadas com as forças eletrostáticas e as operações devido ao princípio de exclusão de Pauli. A teoria da repulsão dos pares de elétrons mostra de uma maneira satisfatória como as

**Covalência** – o número de ligações covalentes para um átomo.

**Número de Coordenação** – número de átomos ligados a um outro átomo.

estruturas das moléculas inorgânicas podem ser entendidas, sem usarmos os conceitos de orbitais híbridos.

A teoria propõe que a esterioquímica de um átomo seja determinada principalmente pela repulsão entre os pares de elétrons na camada de valência. Assim, os elétrons na camada de valência estão ocupando orbitais que estão orientados em torno do núcleo e da camada de elétrons interna tal que a sua distância média seja maximizada. Isto pode ser considerado uma consequência da operação do princípio de exclusão de Pauli, para o qual os elétrons com o mesmo spin tendem a se repelir o máximo possível. Podemos então concluir que o arranjo preferido para um dado número de pares de elétrons na camada de valência é aquele que maximiza a sua distância. Isto pode ser considerado uma consequência direta do princípio de exclusão de Pauli, ou seja, que somente é permitido um elétron de spin oposto ocupar a mesma região do espaço enquanto que elétrons com o mesmo spin devem se manter afastados. Cada par de elétrons ocupa uma região bem definida do espaço e os outros elétrons são efetivamente excluídos dele. Podemos concluir que os pares de elétrons comportam-se como se eles se repelissem mutuamente e eles deverão ocupar o arranjo que maximize as distâncias entre si. Na tabela 1, mostramos as possíveis estruturas, de acordo com o número de pares de elétrons.

Tabela 1

<b>Possíveis arranjos geométricos de moléculas com base na Teoria da repulsão dos pares de elétrons</b>	
<b>Pares de elétrons</b>	<b>Estrutura</b>
2	Linear
3	Triângulo equilátero
4	Tetraedro
5	Bipirâmide trigonal
6	Octaedro
7	Octaedro monoencapuzado
8	Antíprisma quadrado
9	Prisma trigonal triencapuzado
10	Prisma quadrado biencapuzado
11	Icosaedro menos um apex
12	Icosaedro

Considerando as moléculas do  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , observamos que elas possuem quatro pares de elétrons direcionados para os vértices de um arranjo tetraédrico regular. Estes arranjos podem ser explicados considerando as seguintes situações  $\text{AB}_4$ ,  $\text{AB}_3(\text{PI})$  e  $\text{AB}_2(\text{PI})_2$ , onde A é o átomo central, B, o átomo ligado a A, e PI, o número de pares de elétrons do átomo central que não participam das ligações químicas (PAR ISOLADO).

Para o metano, temos a situação de uma molécula  $\text{AB}_4$  cujos pares de elétrons participam da ligação. A situação de distância máxima entre pares de elétrons é de  $109,5^\circ$ . Para a amônia, temos a situação de  $\text{AB}_3\text{PI}$ , na qual observamos que o ângulo de ligação é de apenas  $107,5^\circ$ , isto é, uma geometria próxima do tetraedro. A explicação dada para esta situação é a de que o par de elétrons não ligantes ocupa uma região do espaço do átomo central maior do que o par de elétrons ligantes e, portanto, repele as ligações químicas para uma situação de menor ângulo de ligação. Para a água, temos dois pares de elétrons não ligantes e, portanto, um ângulo de ligação menor ainda, ou seja, a interação entre os pares de elétrons ligantes e os não ligantes é maior do que aquelas entre dois pares de elétrons ligantes.

Na tabela 2, mostramos estas observações para a situação para diferentes geometrias, tendo moléculas do tipo  $\text{AB}_n$  e  $\text{AB}_n(\text{PI})_m$ , onde  $n + m$  é igual ao número de pares de elétrons, sendo  $n$  o número de pares de elétrons ligantes e  $m$  o número de pares de elétrons não ligantes.

Tabela 2

<b>Estrutura molecular de elementos de transição com configuração eletrônica <math>d^0</math>, <math>d^5</math> elétrons desemparelhados e <math>d^{10}</math> e demais elementos</b>	
<b>2 pares de elétrons na camada de Valencia: linear</b>	
$\text{AB}_2$ - Linear	
$\text{HgCl}_2$ , $\text{HgI}_2$ , $\text{CdCl}_2$ , $\text{CdBr}_2$ , $\text{ZnI}_2$ , $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , $\text{Ag}(\text{CN})_2$	
3 pares de elétrons na camada de valência: triângulo equilátero	
$\text{AB}_3$ - triângulo equilátero	
$\text{BF}_3$ , $\text{BCl}_3$ , $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{F}$ , $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ , $\text{GaI}_3$	
$\text{AB}_2\text{E}$ - forma angular	
$\text{SnCl}_2$ , $\text{SnBr}_2$ , $\text{SnI}_2$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{PbBr}_2$ , $\text{PbI}_2$ .	
<b>4 pares de elétrons na camada de valência: tetraédrico</b>	
$\text{AB}_4$ - tetraédrico	
$(\text{BeCl}_2)_n$ , $[\text{Be}(\text{CH}_3)]_n$ , $\text{BeX}_4^{-2-}$ , $\text{BX}_4^-$ , $\text{CX}_4^-$ , $\text{NX}_4^+$ , $(\text{CH}_3\text{CO})_6\text{BeO}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , $\text{SiX}_4$ , $\text{GeX}_4$ , $\text{SnX}_4$ , $\text{PbX}_4$ , $\text{ZnX}_4$ , $\text{TiCl}_4$ , $\text{ZrCl}_4$	
$\text{AB}_3\text{N}$ - Pirâmide trigonal	
$\text{NX}_3$ , $\text{PX}_3$ , $\text{AsX}_3$ , $\text{P}_4\text{O}_6$ , $\text{As}_4\text{O}_6$	
$\text{AB}_2\text{N}_2$ - Angular	
$\text{OX}_2$ , $\text{SX}_2$ , $\text{SeX}_2$ , $\text{TeX}_2$	
<b>5 pares de elétrons na camada de valência: Bipirâmide Trigonal</b>	
$\text{AB}_5$ - bipirâmide trigonal	
$\text{PCl}_5$ , $\text{PF}_5$ , $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ , $\text{SbCl}_5$ , $\text{NbCl}_5$ , $\text{NbBr}_5$ , $\text{TaCl}_5$ , $\text{TaBr}_5$	
$\text{AB}_4\text{N}$ - tetraedro irregular	
$\text{SF}_4$ , $\text{SeF}_4$ , $\text{TeCl}_4$ , $\text{R}_2\text{TeCl}_2$	
$\text{AB}_3\text{N}_2$ - Forma do T	
$\text{ClF}_3$ , $\text{BrF}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$	
$\text{AB}_2\text{N}_3$ - linear	
$\text{ICl}_2^-$ , $\text{I}_3^-$ , $\text{XeF}_2$	

### 6 pares de elétrons na camada de valência: octaédrico

$\text{AB}_6$  - octaédrico  
 $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{AlF}_6^-$ ,  $\text{VF}_6^-$ ,  $\text{FeF}_6^{3-}$   
 $\text{AB}_5\text{N}$  - pirâmide de base quadrada  
 $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_5$   
 $\text{AB}_4\text{E}_2$  - quadrado planar  
 $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{XeF}_4^-$

Postulados que definem as regras para entendermos todos os detalhes das formas estruturais.

1. Pares de elétrons não ligantes repelem pares de elétrons mais fortemente do que pares de elétrons ligantes. Exemplo:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  apresentam-se nesta ordem com um aumento no número de pares de elétrons não ligantes e, consequentemente, o ângulo de ligação H-A-H decresce na ordem acima. A ordem de decréscimo na repulsão pode então ser resumida na seguinte sequência: par isolado - par isolado > par isolado - par ligante > par ligante – par ligante.
2. A repulsão exercida pelos pares de elétrons ligantes diminui com o aumento da eletronegatividade. Exemplo:  $\text{OF}_2$  ( $103,2^\circ$ ) e  $\text{H}_2\text{O}$  ( $104,5^\circ$ );  $\text{NF}_3$  ( $102^\circ$ ) e  $\text{NH}_3$  ( $107,3^\circ$ )
3. Orbitais com ligações múltiplas repelem mais fortemente orbitais com ligações simples;  
Ordem de repulsão decresce na ordem ligações triplas > ligações duplas > ligações simples.  
Para a molécula  $\text{X}_2\text{C=O}$ , temos que o FCF é de  $112,5^\circ$  e FC=O é  $123,2^\circ$ , HCH é  $118^\circ$  e HC=O é  $121^\circ$ .
4. A repulsão entre pares de elétrons em camadas completas é maior do que naquelas entre pares de elétrons em camadas incompletas;  
Orbitais com camadas cheias efetivamente ocupam todos os espaços disponíveis. Qualquer influência tende a reduzir o ângulo entre os orbitais causando uma interpenetração de orbitais. Quando temos uma camada incompleta, eles não ocupam todos os espaços disponíveis, estando então mais sujeito a fatores que podem reduzir os ângulos entre os orbitais.
5. Quando um átomo com a camada de valência cheia e um ou mais pares de elétrons desemparelhados estão ligados a um átomo com uma camada de valência incompleta, existe uma tendência do elétron desemparelhado ser transferido para preencher a camada incompleta;

Esta situação pode acontecer em diferentes situações, ou seja, quando o átomo central é deficiente em elétrons (boro silício), como os exemplos de  $\text{BF}_3$  e  $\text{SiF}_4$ , em que podemos constatar que uma das ligações, X-F tem caráter

de dupla ligação. É observado em moléculas do tipo  $\text{OX}_2$  e  $\text{NX}_3$ , em que X é um ligante deficiente em elétrons, ocasionando uma situação de parcialmente dupla ligação.

6. Em uma camada de valência cujo número de pares de elétrons, como, por exemplo, cinco ou sete pares de elétrons, não podem ter o mesmo número de vizinhos igualmente próximos, ou seja, teremos, portanto a situação em que as distâncias de ligação serão diferentes. Os que estão a uma maior distância do núcleo serão aqueles que terão um maior número de vizinhos mais próximos de si, isto é, um menor ângulo de ligação.

Podemos analisar dois tipos de exemplos quando todos os átomos ligantes são iguais ( $\text{AB}_5$ ) ou quando temos a situação de  $\text{AB}_3\text{C}_2$ .

Para  $\text{AB}_5$ , teremos que os três átomos em posição equatorial cujos ângulos de ligação serão de  $120^\circ$ , ou seja, um par de elétrons terá três pares de elétrons vizinhos a  $90^\circ$ , enquanto que os pares axiais terão somente dois pares de elétrons a  $90^\circ$ .

Exemplos: a)  $\text{PCl}_5$  distância axial  $2,19^\circ\text{A}$  e distância equatorial  $2,04^\circ\text{A}$   
 $\text{PCl}_3\text{F}_2$  a distância P-F (axial) é de  $1,06^\circ\text{A}$  e P-Cl (equatorial) é de  $0,95^\circ\text{A}$ .

### 3.3. Teoria da ligação de Valencia

Heitler e London (1927), tomando como base a ideia de Lewis sobre a formação da ligação química através do emparelhamento de elétron, apresentaram utilizando um tratamento da mecânica quântica uma explicação para a formação da ligação química. Posteriormente, Linus Pauling e J. C. Slater, assim como Coulson, aprofundaram-se neste assunto, o qual abordaremos a seguir.

Na evolução desta teoria, primeiramente para a molécula de hidrogênio, supõe-se que a função de onda para a molécula após a formação da ligação química podia ser dada pela seguinte equação:

$$\Psi = \Psi_{\text{A}(1)} \Psi_{\text{B}(2)}$$

onde  $\Psi_{\text{A}(1)}$  representava a função de onda do átomo A contendo o elétron 1 e  $\Psi_{\text{B}(2)}$  consequentemente era a função de onda do átomo B contendo o elétron 2.

Os cálculos de energia e comprimento de ligação, entretanto, deram resultados que não eram consistentes com os valores experimentais conhecidos  $E_{\text{calculada}} = 24 \text{ kJmol}^{-1}$ , Distância<sub>(calculada)</sub> = 24pm;  $E_{\text{(encontrada)}} = 458,0 \text{ kJmol}^{-1}$ , Distância<sub>(encontrada)</sub> = 74,1 pm. (Huheey, 1993, p. 142). O resultado para a energia apresentava uma discrepância muito grande. A distância de ligação era razoável. O passo seguinte foi dado por Heitler e London quando incluíram, neste cálculo, a possibilidade de uma inversão da localização dos elétrons, tendo em vista que ambos poderiam estar na região do espaço representado pela função de onda do átomo A e B. O elétron 1 podia também estar no átomo B, e o elétron

2 ficar no átomo A, considerando que os elétrons estão compartilhados com os dois átomos. Desta maneira, a equação da função de onda seria:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}$$

Novamente o valor da energia e da distância continuaram diferentes, 303 kJmol<sup>-1</sup> e 86,9 pm, respectivamente. Devemos ressaltar que esta variação da energia poderia ter sido considerada como uma energia de troca de posição dos elétrons, mas é talvez mais apropriado considerarmos como uma imperfeição em representarmos a função de onda da molécula. O passo seguinte foi considerar no cálculo da energia o efeito de proteção (blindagem) que os elétrons podem dar um ao outro em relação à carga nuclear. A atração que realmente é sentida pelos elétrons é a proveniente da carga nuclear efetiva  $Z_{ef}$ , de acordo como que foi discutido na unidade 1.

Por último, devemos corrigir a função de onda da molécula, considerando o caráter iônico que deve existir na molécula. Esta contribuição para a função de onda é devido a não podermos deixar de considerar o fato de que os dois elétrons podem ocupar simultaneamente a mesma região do espaço, que seria representado como o mesmo elétron estando na função de onda do átomo A ou de átomo B. Podemos então escrever a equação da função de onda da molécula da seguinte maneira:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} + \Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)}$$

A função de onda da molécula é representada, portanto, por uma parcela covalente (dois primeiros termos da equação acima) e uma parcela iônica (os dois últimos termos da citada equação). Devido à repulsão elétron-elétron, a probabilidade de encontrarmos elétrons ocupando a parcela iônica será muito pequena e, portanto, tem um peso pequeno para a função de onda da molécula.

Com estas duas últimas modificações, a energia e a distância de ligação assumiriam os seguintes valores 388 kJmol<sup>-1</sup> e 74,9 pm, respectivamente.

Algumas outras aproximações foram desenvolvidas, levando a uma maior aproximação entre os valores calculados e experimentais, mas, se levarmos em conta apenas as considerações feitas acima, veremos que elas nos conduzem às seguintes conclusões sobre as ligações covalentes:

- a)** delocalização dos elétrons sobre dois ou mais núcleos;
- b)** efeito de blindagem;
- c)** parcial caráter iônico.

A teoria da ligação de valência nos leva à proposição de orbitais híbridos como parte fundamental para explicar a estrutura molecular do composto.

Utilizaremos o átomo do carbono para introduzirmos este conceito.

O carbono com a configuração eletrônica  $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$  nos conduz a um estado divalente para o C. Entretanto observamos que, em sua grande maioria, os compostos se apresentam em um estado de valência IV. Para explicarmos a existência do carbono tetravalente, deveríamos considerar uma situação onde ocorre a formação de um estado excitado de configuração  $1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ . Para que ocorra este estado excitado, será preciso uma energia de  $406 \text{ kJmol}^{-1}$ . Isto porque para que o estado tetravalente passe a existir temos que ter energia para promover o elétron para o subnível superior e reorganizar o spin do elétron. Mesmo isto acontecendo teremos, no caso do  $\text{CH}_4$ , a formação de quatro ligações e a energia será  $895 \text{ kJmol}^{-1}$  mais estável do que a energia do  $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ .

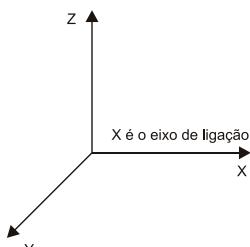
Na formação do  $\text{CH}_4$ , temos que as quatro ligações formadas são iguais e distribuídas em uma geometria tetraédrica. Como podemos ter esta geometria, se o orbital  $2s$  é totalmente simétrico, os orbitais  $2p$  estão a  $90^\circ$  um dos outros e os ângulos entre as ligações C-H no tetraedro são de  $109,5^\circ$ ? É então conveniente combinar os orbitais atômicos de forma a formarem orbitais híbridos que possuam características próprias e diferentes daquelas dos orbitais atômicos que lhes deram origem. A teoria da ligação de valência utilizou então este tipo de orbital não para explicar a ligação em si, mas para demonstrar a existência de 4 orbitais idênticos no caso de uma estrutura tetraédrica assim com as demais estruturas.

A promoção de um elétron do orbital  $2s$  do carbono para um orbital  $2p$ , conforme descrito acima, assim como a formação de um orbital híbrido, como explica a teoria da ligação de valência, devem ocorrer simultaneamente e nunca uma acontece sem a outra ocorrer, ou seja, ocorrem ao mesmo tempo.

Outro ponto que devemos destacar é que o metano é tetraédrico porque a energia da molécula é a mais baixa naquela configuração, principalmente porque aumenta a força de ligação e diminui a energia de repulsão. É incorreto atribuir a forma da molécula à hidridização. A hidridização proíbe certas estruturas e permite outras, mas não escolhe uma preferida. Por exemplo, para o carbono, podemos ter os seguintes orbitais híbridos:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  em diferentes compostos, e o fato do metano ser  $sp^3$  é porque esta hidridização resulta no tetraedro que é a mais forma estável possível.

Os possíveis orbitais híbridos listados acima,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , que correspondem à estrutura linear, ao triângulo plano e ao tetraedro, são construídos pela combinação linear dos orbitais atômicos de um mesmo átomo central. Abaixo, mostramos as combinações lineares para a construção desses orbitais.

### Orientação dos orbitais atômicos



**Animação sobre a formação de orbitais híbridos**  
<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf>

$$\Psi_{sp} = \sqrt{1/3}\Psi_s + \sqrt{2/3}\Psi_{px}$$

$$\Psi_{sp} = \sqrt{1/3}\Psi_s - \sqrt{2/3}\Psi_{px}$$

$$\Psi_{sp^2} = \sqrt{1/3}\Psi_s + \sqrt{1/6}\Psi_{px} + \sqrt{1/6}\Psi_{py}$$

$$\Psi_{sp^2} = \sqrt{1/3}\Psi_s - \sqrt{1/6}\Psi_{px} - \sqrt{1/6}\Psi_{py}$$

$$\Psi_{sp^2} = \sqrt{1/3}\Psi_s - \sqrt{1/6}\Psi_{px} + \sqrt{1/6}\Psi_{py}$$

$$\Psi_{sp^3} = 1/2\Psi_s + 1/2\Psi_{px} + 1/2\Psi_{py} + 1/2\Psi_{pz}$$

$$\Psi_{sp^3} = 1/2\Psi_s - 1/2\Psi_{px} - 1/2\Psi_{py} + 1/2\Psi_{pz}$$

$$\Psi_{sp^3} = 1/2\Psi_s + 1/2\Psi_{px} - 1/2\Psi_{py} - 1/2\Psi_{pz}$$

$$\Psi_{sp^3} = 1/2\Psi_s - 1/2\Psi_{px} + 1/2\Psi_{py} - 1/2\Psi_{pz}$$

Eq. 3.1

Eq. 3.2

Eq. 3.3

Eq. 3.4

Eq. 3.5

Eq. 3.6

Eq. 3.7

Eq. 3.8

Eq. 3.9

Usando conhecimentos de simetria molecular e operadores de projeção, podemos determinar os orbitais atômicos que têm simetria apropriada para formar os orbitais híbridos. Desta maneira, determinamos para uma dada estrutura os possíveis orbitais híbridos.

O quadrado das constantes que são apresentadas nas equações acima, por exemplo  $\sqrt{1/3}$  e  $\sqrt{2/3}$  nas equações 3.1 e 3.2 é proporcional à percentagem da contribuição de cada orbital do átomo central para a formação dos orbitais híbridos  $sp$ , ou seja,  $\sqrt{1/3}$  do orbital s e  $\sqrt{2/3}$  do orbital p. Hsu e Orchin mostram em seu trabalho que as funções de onda dos orbitais híbridos devem obedecer a três condições básicas:

- a)** Normalização
- b)** Ortogonalidade
- c)** Contribuição de cada unidade atômica.

Com base nestes preceitos e, principalmente no último, eles demonstram como calcular os coeficientes que são apresentados nas equações 3.1 – 3.9. Neste mesmo artigo, Hsu e Orchin mostram também as funções de ondas para os orbitais  $dsp^2$ (quadrado planar) e  $d^2sp^3$ (octaedro).

Devemos chamar a atenção, que para as estruturas quadrado planar, bipirâmide trigonal e octaedro os orbitais híbridos não envolvem somente orbitais atômicos  $s$  e  $p$ , mas também os orbitais atômicos  $d$ .

A condição básica para a formação de orbitais híbridos é que os orbitais atômicos tenham uma simetria apropriada e energias semelhantes.

### 3.4. Teoria do Orbital Molecular

Dentre as teorias para explicar as ligações químicas, estudaremos agora a Teoria do Orbital Molecular. Esta teoria mostra que, para uma molécula, devemos ter orbitais similares aos orbitais atômicos, mas que agora envolvem os núcleos atômicos que participam da ligação em consideração.

Os orbitais moleculares obedecem às mesmas leis e regras para escrevermos a configuração eletrônica das moléculas, ou seja, a regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli. Para a molécula, teremos os orbitais designados por  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ .determinados conforme os números quânticos. As funções



**Wolfgang Ernst Pauli**

(Viena, 1900 – Zurique 1958). Foi um físico austriaco conhecido por seu trabalho na teoria do spin do elétron. Princípio da Exclusão de Pauli.



**Linus Carl Pauling**

(Portland, 1901 – Big-Sur, 1994) Foi um químico quântico e bioquímico americano. Foi um dos cientistas pioneiros na aplicação da mecânica quântica. Prêmio Nobel de Química em 1954 pelo seu trabalho sobre a natureza da ligação química. Recebeu o prêmio Nobel da Paz em 1962. Foi o único cientista até a presente data a receber dois prêmios Nobel não compartilhado

de onda dos orbitais moleculares são, assim como os orbitais atômicos, uma solução da Equação de Schrödinger. Considerando que esta equação somente foi resolvida exatamente para o átomo de hidrogênio, também usaremos aproximações para resolvê-la para as moléculas.

Existem vários métodos para resolvemos este problema. O método quer abordaremos é conhecido como o método da **Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA)**.

### 3.4.1. Função de Onda pelo método CLOA

Este método baseia-se na formação de uma ligação química através de um par de elétrons compartilhados por dois núcleos, como já tinha sido descrito por Lewis. O ponto que agora nos deparamos é especificar a região do espaço que o mesmo irá ocupar, ou seja, qual a função de onda que vai representar esta região do espaço. O método CLAO considera a maneira de expressar, através da combinação linear dos orbitais atômicos, as possíveis regiões que os elétrons se encontram em relação aos átomos A e B que dão origem à ligação. Considerando que, na maioria do tempo, os elétrons estarão perto de um ou do outro núcleo podendo, portanto, ser representados pelas funções de onda atômicas dos dois centros. Este é um raciocínio semelhante ao utilizado na descrição dos orbitais híbridos. A grande diferença é que na construção das funções de onda dos orbitais híbridos utilizamos orbitais atômicos do átomo central, ou seja, do mesmo átomo; e para a construção dos orbitais moleculares, estaremos trabalhando com a função de onda atômica dos dois núcleos que participam da ligação química.

Podemos expressar a função de onda do orbital molecular como a combinação linear dos orbitais atômicos da seguinte maneira:

$$\Psi_{\ell} = \Psi_A + \Psi_B \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad \text{Eq. 3.11}$$

onde  $\Psi_{\ell}$  é chamado de orbital molecular ligante e  $\Psi^*$  é chamado de orbital molecular antiligante.

Podemos então representar os dois elétrons que estão no orbital molecular ligante através da expressão  $\Psi_{OM} = \Psi_{\ell(1)} \Psi_{\ell(2)}$  ou utilizando a Eq. 3.10. Teremos

$$\Psi_{OM} = [\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}] [\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}] \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$\Psi_{OM} = \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$

Como não podemos distinguir os elétrons, podemos dizer que:

$$\Psi_{OM} = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A \Psi_B \quad \text{Eq. 3.13}$$

Trabalhando da mesma maneira para a função antiligante, teremos:

$$\begin{aligned} \Psi_{OM}^* &= \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} - \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} - \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \\ \Psi_{OM}^* &= \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A \Psi_B \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.14}$$

### Energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante

Podemos determinar as energias dos orbitais moleculares através da solução da equação de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi$$

A  $\Psi$  é dado pelas equações 3.10 e 3.11, mas devemos considerar que estas funções devem ser normalizadas, isto é, as equações podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\Psi_\ell = N(\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{Eq. 3.10N}$$

$$\Psi^* = N(\Psi_A - \Psi_B) \quad \text{Eq. 3.11N}$$

sendo N a constante de normalização que podemos determinar, considerando a seguinte condição de normalização

$$\int |\Psi|^2 dx dy dz = \int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

Aplicando esta condição de normalização aos orbitais descritos pelas equações 3.10N e 3.11N, teremos:

$$\int |\Psi_\ell|^2 d\tau = 1 = \int [N_\ell(\Psi_A + \Psi_B)]^2 d\tau = N_\ell^2 [\int (\Psi_A)^2 d\tau + \int (\Psi_B)^2 d\tau + 2 \int (\Psi_A \Psi_B) d\tau]$$

Sabendo que as funções dos orbitais atômicas já são normalizadas, podemos considerá-las igual a 1. A integral, envolvendo as funções dos átomos A e B simultaneamente, chamaremos de integral de interpenetramento e representaremos pela letra S. Substituindo na equação 3.15, teremos:

$$(N_\ell)^2[2 + 2S] = 1$$

$$N_\ell = \pm \sqrt{1/[2(1 + S)]}$$

O valor de S é considerado muito pequeno o suficiente para ser desprezado somente em relação ao cálculo da constante de normalização. Gray chama atenção para o fato de que esta aproximação dá um erro muito grande para a molécula do  $H_2^+$ , pois a integral de interpenetramento é 0,590 o que dá uma constante de normalização de 0,56. A mesma constante será igual a 0,70 quando considerando a aproximação de S = 0, portanto bastante diferente do valor real da integral de interpenetramento. Em muitos outros casos, a integral de interpenetramento é próximo de 0,2 a 0,3 e, portanto, a aproximação

envolve pequeno erro. A interpretação física desta integral é de fundamental importância para o entendimento da formação da ligação química, o que não significa dizer que a aproximação de  $S = 0$  não implica em desconsiderarmos a interpenetração dos orbitais.

Portanto, tomando arbitrariamente o valor positivo, temos que:  $N_\ell = \sqrt{1/2}$

Seguindo o mesmo raciocínio para a função de onda do orbital molecular antiligante, teremos que:

$$N^* = \sqrt{1/2}$$

Podemos agora escrever as equações 3.10N e 3.11N como:

$$\Psi_\ell = \sqrt{1/2} (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\Psi^* = \sqrt{1/2} (\Psi_A - \Psi_B)$$

Substituindo na equação de Schrödinger as funções de onda ligante e antiligante, multiplicando em ambos os lados pela função de onda molecular e integrando, teremos:

$$\int \Psi H \Psi d\tau = \int \Psi^2 d\tau$$

Desde que a função é normalizada a  $\int \Psi^2 d\tau = 1$ , podemos dizer que a energia é:  $E = \int \Psi H \Psi d\tau$

$$E(\Psi_\ell) = \int \Psi_\ell H \Psi_\ell d\tau = 1/2 \int (\Psi_A + \Psi_B) H (\Psi_A + \Psi_B) d\tau$$

$$E(\Psi_\ell) = 1/2 \int (\Psi_A H \Psi_A) d\tau + 1/2 \int (\Psi_B H \Psi_B) d\tau + 1/2 \int$$

$$(\Psi_A H \Psi_B) d\tau + 1/2 \int (\Psi_A H \Psi_B) d\tau$$

Eq. 3.15

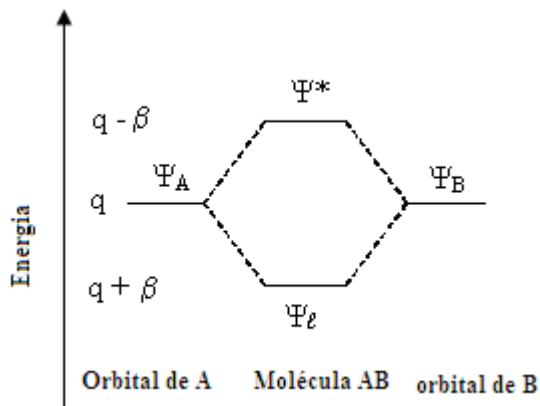
Para moléculas diatômicas homonucleares, teremos que  $\Psi_A = \Psi_B$  e a integral  $\int (\Psi_A H \Psi_A) d\tau = \int (\Psi_B H \Psi_B) d\tau$  que chamaremos de integral coulombica ( $q$ ) e a integral  $\int (\Psi_A H \Psi_B) d\tau$  pode ser escrita como  $\int (\Psi_{A(1)} H \Psi_{A(2)}) d\tau$  onde A(1) e A(2) significam os dois átomos iguais que compõem a molécula diatômica e a chamaremos de integral de troca ( $\beta$ ) porque envolve a interação destes átomos. Podemos, portanto, escrever a Eq. 3.15 usando estas simplificações, ou seja:

$$E(\Psi_\ell) = q + \beta$$

Para a função de onda do orbital molecular antiligante, teremos que a energia é representada pela expressão:

$$E(\Psi^*) = q - \beta$$

Quando analisamos estas duas expressões, podemos concluir que a energia do orbital molecular ligante é estabilizada de um valor de  $\beta$  em relação à integral coulombica, e o orbital molecular antiligante é menos estável do que o orbital molecular ligante por um valor de  $2\beta$ .



Chamamos a atenção que os termos **antiligante** e **não ligante** têm significado bastante diferente.

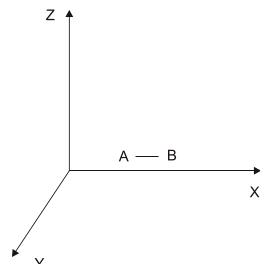
Figura 1 – Diagrama de energia para os orbitais moleculares de moléculas diatônicas homonucleares

Este diagrama de energia (Figura 1) é composto pelas energias dos orbitais atômicos dos átomos A e B e pelas energias dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes da molécula formada que são representadas no centro do diagrama.

### 3.4.2. Simetria e interpenetramento dos orbitais

Observando as eq. 3.13 e 3.14 das funções de onda dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, podemos verificar que a única diferença entre elas é a região do espaço entre as funções  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , que é representada pela integral de interpenetramento  $S = \int (\Psi_A H \Psi_B) d\tau$ , cujo valor deve ser diferente de zero. Para  $S > 0$ , teremos a função de onda do orbital molecular ligante. Para  $S < 0$ , teremos a função antiligante e quando  $S = 0$ , teremos representada a situação de um orbital molecular não ligante.

Nas teorias iniciais de ligação covalente afirmava-se que existia um compartilhamento de elétrons e, portanto, uma inter penetração de orbitais. Agora é mostrado pela análise da integral S que quanto mais forte é a ligação química maior é o grau de interpenetração dos orbitais atômicos. Este critério de orbital ligante, antiligante e não ligante mostra, portanto, esta observação.



## 4. Orbitais moleculares de moléculas diatônicas homonucleares

Para analisarmos a construção de orbitais moleculares de moléculas diatônicas homonucleares, devemos definir a posição relativa da molécula em relação ao eixo de coordenadas cartesianas. Desta maneira, poderemos definir qual a orientação da ligação química. Consideraremos, portanto, no presente estudo, que a ligação química da molécula estará na direção x. Esta preocupação é muito importante principalmente quando estivermos considerando as moléculas cujos orbitais atômicos de valência sejam s e p.

#### 4.1. Molécula do H<sub>2</sub>

Esta molécula é constituída de dois átomos de hidrogênio. Cada átomo de hidrogênio individualmente apresenta a seguinte configuração eletrônica: 1s<sup>1</sup>.

Utilizando um diagrama de energia semelhante ao mostrado na Figura 1, mas substituindo a notação de  $\Psi_\ell$  por  $\Psi_\ell$  e a  $\Psi^*$  por  $\Psi^*$ , teremos que cada elétron de valência do hidrogênio atômico deverá ocupar o orbital molecular mais estável, ou seja, o de menor energia, portanto a configuração eletrônica da molécula do H<sub>2</sub> será  $\Psi_\ell^2$ .

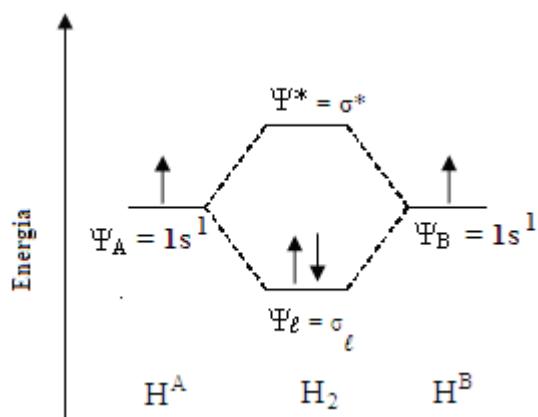


Figura 1.2 – Diagrama de energia para a molécula do H<sub>2</sub>

Podemos então afirmar que o estado fundamental da molécula do hidrogênio tem a configuração  $\sigma_\ell^2$  e que o preenchimento dos orbitais moleculares segue as regras de Hund e o princípio de exclusão de Pauli.

Podemos determinar o número de ligações químicas em uma molécula através da seguinte expressão:

$$NL = (N_e \text{ Ligantes} - N_e \text{ Antiligantes})/2$$

onde NL é Número de Ligações e N<sub>e</sub> número de elétrons em um dado orbital molecular.

Portanto, para o H<sub>2</sub>, teremos uma ligação sigma, e para o H<sub>2</sub><sup>+</sup> teremos  $\frac{1}{2}$  ligação. Para a molécula do He<sub>2</sub>, teremos um total de quatro elétrons, os quais, quando colocados nos orbitais moleculares do tipo do hidrogênio (Figura 2), teremos a seguinte configuração eletrônica ( $\Psi$ )<sup>2</sup> ( $\Psi^*$ )<sup>2</sup>, portanto com o número de ligações igual a zero. Podemos então concluir que a colocação de um elétron no Orbital Molecular (OM) antiligante leva a cancelar a estabilidade da ligação devido ao posicionamento de um elétron em um OM ligante. Tanto para o caso do He<sub>2</sub><sup>+</sup> quanto para o He<sub>2</sub> esta observação é demonstrada. Com base também no diagrama de OM, podemos concluir que não existe a molécula de He<sub>2</sub>, pois o número de ligações sendo zero significa dizer que os dois átomos de H perman-

necem cada um com o seu par de elétrons, considerando que, nesta situação, não ocorre o compartilhamento de elétrons portanto não ocorre ligação química.

Medidas do comprimento da ligação como, por exemplo, na molécula em discussão, ajudam a demonstrar a coerência da teoria dos orbitais moleculares. Os comprimentos de ligação para o  $H_2$  e  $H_2^+$  são, respectivamente, 0,74 e 1,06 Å, demonstrando que houve uma redução na ordem de ligação que passou de uma ligação para meia ligação no  $H_2^+$ .

Podemos também destacar que a energia de ligação pode ser interpretada através da energia de dissociação (ED). O valor de ED para o  $H_2$  e  $H_2^+$  são, respectivamente, 103,24 kcal/mol e 61,06 kcal/mol. Podemos detectar que houve uma diminuição na ED novamente explicado pela teoria devido à diminuição do número de ligações.

Outro parâmetro que podemos utilizar nesta avaliação são as propriedades magnéticas. Relembramos que as substâncias que apresentam elétrons desemparelhados são chamadas de paramagnéticas porque elas sofrem influência de um campo magnético externo, e aquelas cujos elétrons estão emparelhados são chamadas de diamagnéticas, isto é, não sofrem interferência de um campo magnético externo. O  $H_2^+$ , por possuir apenas um elétron, é paramagnética, e a molécula do hidrogênio ( $H_2$ ) é diamagnética.

## 4.2. Moléculas com elétrons de valência s e p

Analisaremos os diagramas de orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares cujos átomos têm a configuração  $ns^2np^m$  quando m varia de 1 até 6 elétrons usando os elementos do bloco p do segundo período da tabela periódica.

Inicialmente, devemos observar que os orbitais 2s, tais quais os orbitais 1s, possuem simetria sigma ( $\Psi$ ), isto é, são totalmente simétricos com relação à rotação em torno do eixo de ligação. Os orbitais 2p, entretanto, apresentam-se em diferente situação. O orbital  $2p_x$ , que se encontra situado no eixo de ligação (veja a orientação apresentada na página 64), portanto simétrico em relação à rotação em torno deste eixo da ligação química, é dito ser de simetria  $\Psi$ , mas os orbitais  $2p_y$  e  $2p_z$ , que são perpendiculares ao eixo de ligação, são de simetria pi ( $\pi$ ).

Poderemos então ter dois tipos de orbitais moleculares  $\Psi$ : os de menor energia, oriundos da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) dos orbitais 2s; e outro conjunto também  $\Psi$ , oriundo da CLOA  $2p_x$ . A CLOA entre dois orbitais  $2p_y$  e os dois  $2p_z$  darão origem a orbitais moleculares, designados de simetria  $\pi$ .

Devemos, portanto, chamar à atenção que, para fazermos a combinação linear de orbitais atômicos, estes orbitais devem obedecer às seguintes condições:

**Angstrom (Å) unidade de comprimento =  $10^{-10}\text{m}$**

**Preenchimento de orbitais p**

<sub>5</sub>B 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>

<sub>6</sub>C 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>, 2p<sub>y</sub><sup>1</sup>

<sub>7</sub>N 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sub>x</sub><sup>1</sup>, 2p<sub>y</sub><sup>1</sup>, 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>

<sub>8</sub>O 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sub>x</sub><sup>2</sup>, 2p<sub>y</sub><sup>1</sup>, 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>

<sub>9</sub>F 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup>, 2p<sub>x</sub><sup>2</sup>, 2p<sub>y</sub><sup>2</sup>, 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>

- Energias iguais ou semelhantes;
- Mesma simetria.

Posteriormente, quando analisarmos as moléculas poliatômicas (com três ou mais átomos), deveremos incluir outro fator que é o *grau de recobrimento dos orbitais*.

Para os elementos do bloco *p* do segundo período da tabela periódica, temos duas situações das energias relativas dos orbitais atômicos s e p. Até o nitrogênio os orbitais 2s e 2p, têm energia bastante semelhantes. Já para o oxigênio e o flúor a energia destes orbitais atômicos não são semelhantes. A energia de ionização destes elementos demonstra esta observação (Tabela 3).

Tabela 3

Átomo	Energia de Ionização dos orbitais (energias em $10^3\text{cm}^{-1}$ )					
	1s	2s	2p	3s	3p	$\Delta(E_{1s}-E_{1p})$
H	110					
He	198					
Li		44				
Be		75				
B		113	67			46
C		157	86			71
N		206	106			100
O		261	128			133
F		374	151			223
Ne		391	174			217
Na				42		
Mg				62		
Al				91	48	43
Si				121	63	58
P				151	82	69
S				167	94	73
Cl				204	101	103
Ar				236	128	108

Esta observação nos leva a dois possíveis tipos de diagrama de energia dos orbitais moleculares para as moléculas diatômicas homonucleares destes elementos.

Para o primeiro grupo de átomos do boro até o nitrogênio, consideramos que as energias dos orbitais 2s e 2p são semelhantes, portanto teremos a seguinte combinação linear dos orbitais atômicos para o OM de simetria  $\Psi$  mais estável

$$\Psi_\ell(\Psi_\ell)^{2s} = 1/\sqrt{2(1 + \Psi^2)[2s_A + \Psi 2p_{zA} + 2s_B + \Psi 2p_{zB}]}$$

onde  $\Psi$  representa a participação do orbital 2p no OM  $\Psi_\ell^{2s}$ , sendo este coeficiente menor do que a unidade.

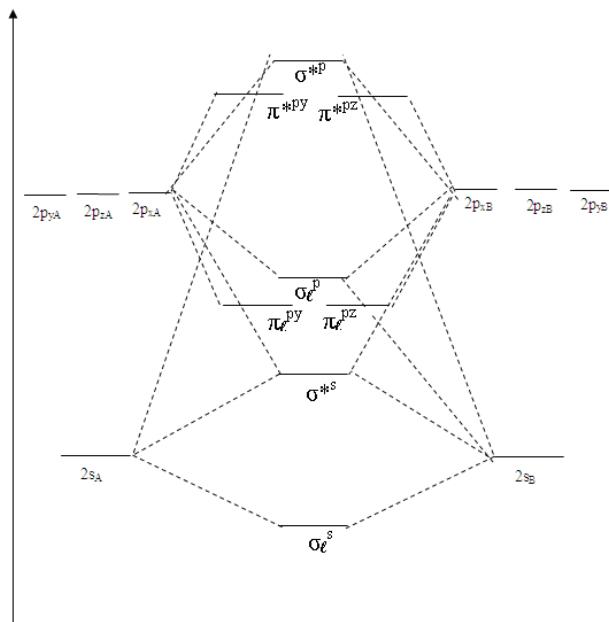


Figura 4 – Diagrama de energia de Orbitais Moleculares para átomos com pequena diferença de energia entre os orbitais s e p

Através da inspeção da Tabela 3, podemos concluir que, para o boro e o carbono, podemos utilizar o diagrama de energia mostrado na Figura 4. Com a configuração eletrônica (veja hipertexto ao lado) prevista por este diagrama, as propriedades magnéticas, comprimento de ligação e energia de ligação são consistentes com os resultados experimentais. O nitrogênio é uma molécula diamagnética e, através de dois diagramas (Figuras 4 e 5), podemos verificar que é possível prever igualmente o diamagnetismo em ambas as situações. Estudos envolvendo espectroscopia de fotoelétrons e o teorema de Koopmans que afirmam que  $EI = -E_n$ , onde  $EI$  é a energia de ionização e  $E_n$  é a energia de um orbital atômico ou molecular, sugerem que a estrutura da Figura 5 seria possível, tendo em vista que a energia dos orbitais  $\Psi_\ell$  e  $\ell$  são -15.6 eV e 16.7 eV, respectivamente. Entretanto, cálculos *ab initio* revelam que estes dois níveis de energia são realmente muito próximos, mas que, quando ocorre a inversão dos níveis de energia o que levaria à conclusão do paramagnetismo observado no íon  $N_2^+$  é decorrente da seguinte configuração eletrônica:  $(\Psi_\ell^s)^2, (\Psi^{*s})^2, (\pi_\ell^{pz,py})^4, (\Psi_\ell^{px})$ . Concluímos, portanto, que a configuração eletrônica do íon  $N_2$  é:  $(\Psi_\ell^s)^2, (\Psi^{*s})^2, (\Psi_\ell^{px})^2, (\pi_\ell^{pz,py})^4$ .

A utilização da teoria dos orbitais moleculares passou a ter uma grande aceitação no mundo científico, após a demonstração de que a configuração eletrônica para o oxigênio molecular é a seguinte:  $(\Psi_\ell^s)^2, (\Psi^{*s})^2, (\Psi_\ell^{px})^2, (\pi_\ell^{pz,py})^4, (\pi_\ell^{pz,py})^2$ , demonstrando o paramagnetismo desta molécula. Concluímos afirmando que, para as moléculas do  $N_2$ ,  $O_2$  e  $F_2$ , teremos a sequência de energias mostrada na Figura 5.

Métodos *ab initio* de cálculos de orbitais moleculares são os mais exatos e consistentes porque eles fornecem as melhores aproximações matemáticas de um sistema real. O termo *ab initio* implica que os cálculos computacionais são baseados somente em leis da mecânica quântica, as massas e cargas de elétrons e núcleo atômico, e os valores de constantes físicas fundamentais, tais como velocidade da luz ( $c = 2,998 \times 10^8$  m/s) da constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s) não contém aproximações.

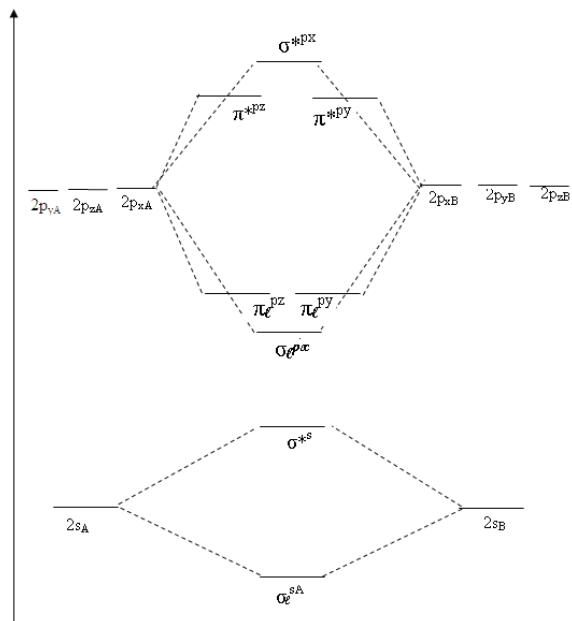


Figura 5 – Diagrama de energia de Orbitais Moleculares para átomos com grande diferença de energia entre os orbitais s e p

### Atividades de avaliação



- Explique, usando a configuração eletrônica do oxigênio, por que esta molécula é paramagnética.
- Dê exemplos de moléculas diatônicas homonucleares e heteronucleares que são diamagnéticas e paramagnéticas. Quais as configurações eletrônicas destas moléculas?

### 4.3. Moléculas Diatônicas Heteronucleares

Moléculas de BN, BO, CN, CO<sup>+</sup>, CO NO<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>, NO apresentam a configuração eletrônica na seguinte sequência de energia: ( $\Psi\ell$ ), ( $\Psi^*s$ ), ( $\pi_\ell^{pz,py}$ ), ( $\Psi_\ell^{px}$ ). ( $\pi_*^{pz,py}$ ), ( $\Psi_*^{px}$ ).

Moléculas, como o hidreto de lítio, devido ao fato de o orbital atômico 1s do hidrogênio ser totalmente simétrico em relação ao eixo de ligação e possuir energia semelhante aos orbitais atômicos 2s e 2p do lítio, os orbitais moleculares de simetria sigma ( $\Psi$ ) terão as seguintes expressões analíticas:

$$\Psi(\sigma_\ell) = C_1 2s + C_2 2p_x + C_3 1s^H \quad \text{Eq. 3.16}$$

$$\Psi(\sigma^*) = C_4 2s - C_5 1s^H \quad \text{Eq. 3.17}$$

$$\Psi(\sigma^*) = C_6 2p_x - C_7 1s^H \quad \text{Eq. 3.18}$$

onde  $C_3 > C_1 > C_2$  para a equação 3.16. Podemos determinar os valores numéricos destas constantes utilizando as condições de normalização. Para a eq. 3.17, podemos afirmar que  $C_4 > C_3$  e que  $C_6 > C_3$  na eq. 3.38. Com base nestas afirmações, o diagrama de energia para os orbitais moleculares para o LiH é o mostrado na Figura 6. Chamamos a atenção de que os orbitais atômicos  $2p_y$  e  $2p_z$  do Li, que são de simetria  $\pi$ , são considerados como orbitais moleculares não ligantes por não existir nenhum orbital atômico de mesma simetria e de energia semelhante no átomo de H que venha a fazer uma combinação linear com os mesmos.

### Atividades de avaliação



- Utilizando o diagrama de energia para a molécula do LiH, dê a configuração eletrônica para a molécula do HF.
- Pesquise sobre o caráter iônico da ligação HF e explique como você relaciona as constantes de normalização apresentadas nas eq. 3.16, 3.17 e 3.18.
- Com base na teoria dos orbitais moleculares, calcule o número de ligações químicas no NO e  $\text{NO}^+$ . Quem é mais estável o NO ou o íon  $\text{NO}^+$ ?

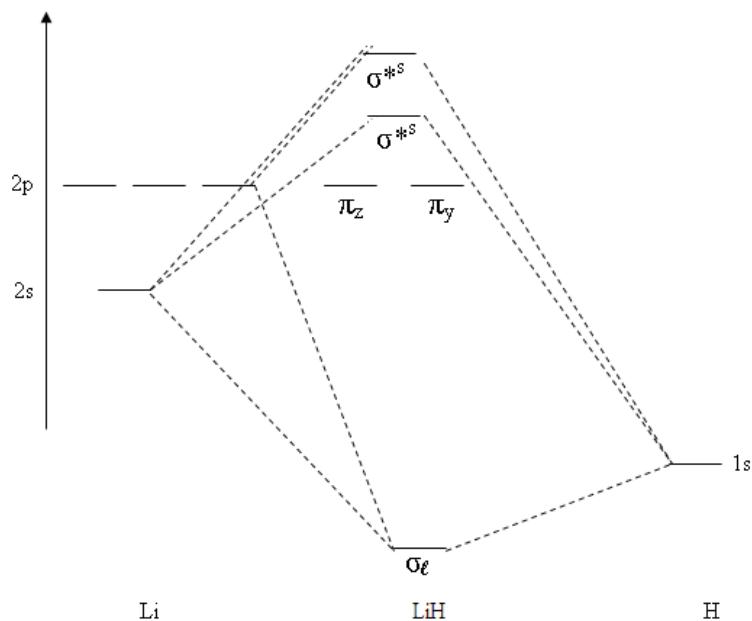


Figura 6 – Diagrama de energia de Orbitais Moleculares para a molécula de LiH



## Atividades de avaliação

1. Escreva a configuração eletrônica e desenhe o diagrama de energia para as seguintes moléculas: N<sub>2</sub> e CN.



## Síntese do Capítulo

Abordamos, na presente unidade, as teorias e os modelos usados para explicar a formação das ligações químicas. Com relação às ligações iônicas e metálicas analisamos as propriedades dos compostos formados e a força de ligação. Discutimos a teoria de Lewis, a teoria da repulsão do par de elétrons de valência, a teoria da ligação de valência e a teoria dos orbitais moleculares, procurando observar as diferenças entre elas e relacionando as estruturas, a força de ligação e as propriedades dos compostos covalentes.



## Referências

- COULSON, C. A., **Valence 2<sup>a</sup> ed.** Oxford University: London, 1961.
- GILLESPIE, R.J. e NYHOLM. H. M. Q. Rev. **Chem. Soc.** 1957, XI, 339.
- GILLESPIE, R.J. J. **Chem. Educ.**, 1963, 40, 295
- GILLESPIE, R.J. J. **Chem. Educ.** 1970, 47, 18
- GRAY, Harry, B. **Electron and Chemical Bonding**, Benjamin, New York, 1965.
- HUHEEY, James E.; KEITER, Ellen, A. e KEITER, Richard, L., **Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity**. Fourth Ed. Harper Collins College Publisher, 1993.
- HSU, C. e ORCHIN, M. J. **Chem. Educ.** 1973, 50, 114-118
- LENNARD-JONES, J. E. e POPPLE, J. A. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* © 1950 The Royal Society.
- PAULING, Linus, **The Nature of the Chemical Bond**, 3<sup>a</sup> ed. Cornell University: Ythaca, New York, 1960
- SIDGWICK, N. V. e POWELL, H. M. **Proc. R. Soc.**, 1940, A176, 153
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**, 4<sup>a</sup> ed. 2008, Artmed Ed.

# 4

## Capítulo

# As propriedades dos elementos químicos e a tabela periódica



## Objetivos

- Discussir os elementos dos grupos Representativos; discutir ocorrência na crosta terrestre, métodos de obtenção, propriedades físicas e químicas; analisar os compostos formados entre os elementos de cada grupo com o hidrogênio, o oxigênio e halogênios, entre outros.

### 1. Introdução

Vinte produtos químicos produzidos em grande quantidade na indústria americana contêm elementos dos grupos representativos e, dentre esses, oito, dos dez mais produzidos, são considerados produtos inorgânicos. Estudaremos nesta unidade as propriedades físicas e químicas dos elementos dos grupos representativos ou grupos principais.

Abordaremos a ocorrência dos elementos no Universo e na Terra, os métodos de obtenção, as propriedades físicas e as principais classes de compostos.

Segundo a Abiquim, Associação Brasileira da Indústria Química, “o consumo aparente de produtos químicos no Brasil, ainda que sustentada em sua maior parte por importações”, vem crescendo. <http://www.abiquim.org.br/relatorioanual/>

A resistividade elétrica, ou resistência específica,  $\rho$ , é a resistência entre as faces opostas de um cubo de um metro de um dado material. O inverso da resistividade elétrica é a condutividade elétrica. A resistividade é dependente da temperatura a que o material está submetido.

### 2. Propriedades Físicas

Os chamados elementos representativos são aqueles que pertencem aos blocos  $s$  e  $p$  da tabela periódica, ou seja, na sua configuração eletrônica, temos que os elétrons de valência mais externos estão preenchendo os orbitais  $ns^m$  para os grupos 1 e 2, e  $ns^2np^m$  para os grupos 13 a 18 ( $n$  é o número quântico principal e  $m$  é o número de elétrons que estão ocupando o orbital  $s$  ou  $p$ )

Tabela 1

Configuração eletrônica e posição na tabela periódica dos elementos dos grupos 1, 2 e 13 a 18								
Período/ Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H $1s^1$							He $1s^2$
2	Li $[He]2s^1$	$Be\ [He]2s^2$	B $[He]2s^22p^1$	C $[He]2s^22p^2$	N $[He]2s^22p^3$	O $[He]2s^22p^4$	F $[He]2s^22p^5$	Ne $[He]2s^22p^6$
3	Na $[Ne]3s^1$	Mg $[Ne]3s^2$	Al $[Ne]3s^23p^1$	Si $[Ne]3s^23p^2$	P $[Ne]3s^23p^3$	S $[Ne]3s^23p^4$	Cl $[Ne]3s^23p^5$	Ar $[Ne]3s^23p^6$
4	K $[Ar]4s^1$	Ca $[Ar]4s^2$	Ga $[Ar]4s^24p^1$	Ge $[Ar]4s^24p^2$	As $[Ar]4s^24p^3$	Se $[Ar]4s^24p^4$	Br $[Ar]4s^24p^5$	Kr $[Ar]4s^24p^6$
5	Rb $[Kr]5s^1$	Sr $[Kr]5s^2$	In $[Kr]5s^25p^1$	Sn $[Kr]5s^25p^2$	Sb $[Kr]5s^25p^3$	Te $[Kr]5s^25p^4$	I $[Kr]5s^25p^5$	Xe $[Kr]5s^25p^6$
6	Cs $[Xe]6s^1$	Ba $[Xe]6s^2$	Tl $[Xe]6s^26p^1$	Pb $[Xe]6s^26p^2$	Bi $[Xe]6s^26p^3$	Po $[Xe]6s^26p^4$	At $[Xe]6s^26p^5$	Rn $[Xe]6s^26p^6$
7	Fr $[Rn]7s^1$	Ra $[Rn]7s^2$						

Podemos então observar que, iniciando nos grupos 1 e 2, temos elementos metálicos e quanto maior o número atômico em cada período diminui o caráter metálico, ou seja, teremos os não metais passando pelos semimetais. Como já vimos na unidade II, os elementos dos dois primeiros grupos são chamados de alcalinos e alcalinos terrosos, respectivamente, todos apresentando características metálicas, ou seja, brilho, boa condutibilidade de calor e eletricidade e maleabilidade. A distinção entre os metais e os não metais é clara quando analisamos a resistividade elétrica. Nos metais, temos uma baixa resistividade, portanto alta condutividade elétrica; nos não metais, o comportamento é inverso.

Tabela 2

Resistividade elétrica dos elementos químicos em $\text{m}\Omega \text{ m}$								
Período/Grupo	1	2	13	14	15	16	17	18
1	H s/d (**)							He s/d (**)
2	Li 9,5	Be 3,8	B $>10^{12}$	C 1000 (*)	N s/d (**)	O s/d (**)	F s/d (**)	NE s/d (**)
3	Na 4,7	Mg 4,4	Al 2,65	Si $\sim 10^5$	P 10	S s/d (**)	Cl $10^{10}$	Ar s/d (**)
4	K 3,7	Ca 3,4	Ga 14	Ge $5 \times 10^4$	As 30	Se Alto	Br $> 10^{18}$	Kr s/d (**)
5	Rb 12	Sr 13	In 8	Sn 11	Sb 40	Te $\sim 10^4$	I $> 10^{15}$	Xe s/d (**)
6	Cs 20	Ba 35	Tl 15	Pb 21	Bi 130	Po 43	Ar s/d (**)	RN s/d (**)
7	Fr s/d (**)	Ra 100						

Observações: (\*) valor médio, pois as formas alotrópicas possuem valores diferentes (s/d\*\*) Sem dados

Os metais apresentam uma alta condutividade devido aos seus elétrons de valência serem mais facilmente removidos (facilidade de formar ligações químicas iônicas), tendo uma maior mobilidade e, portanto, conduzindo a corrente elétrica. Os não metais, por terem uma maior tendência a formarem ligações covalentes, isto é, elétrons localizados, não conduzem a corrente elétrica. Devemos chamar a atenção para o grafite, uma das formas alotrópicas do carbono que, devido aos seus pares de elétrons delocalizados, conduzem melhor a corrente elétrica.

Dentro desta divisão entre metais e não metais, destacamos os elementos que ficam em uma diagonal iniciada no boro e terminada no polônio que, devido ao fato de possuírem um comportamento intermediário, são chamados de semimetais.

Como já discutimos na unidade II, a eletronegatividade e a energia de ionização têm comportamento diferenciado entre os elementos do bloco s e os do bloco p. A eletronegatividade aumenta no período da esquerda para a direita, assim como a energia de ionização.

### 3. O comportamento químico e o estado de oxidação

Discutiremos as propriedades químicas dos elementos representativos detalhadamente quando estivermos descrevendo cada grupo individualmente. Nesta seção, discutiremos generalidades inerentes ao grupo.

Os elementos do bloco *s* tendem a formar compostos iônicos próprio da sua baixa energia de ionização. Os metais alcalinos formam íons  $M^+$  devido à perda do elétron *s*, assim como os elementos alcalinos terrosos que perdem os dois elétrons *s* formam íons  $M^{2+}$ . Chamamos a atenção para o berílio, que nem sempre forma íon. Podemos dizer que os elementos dos grupos 1 e 2 possuem o estado de oxidação sempre I e II, respectivamente.

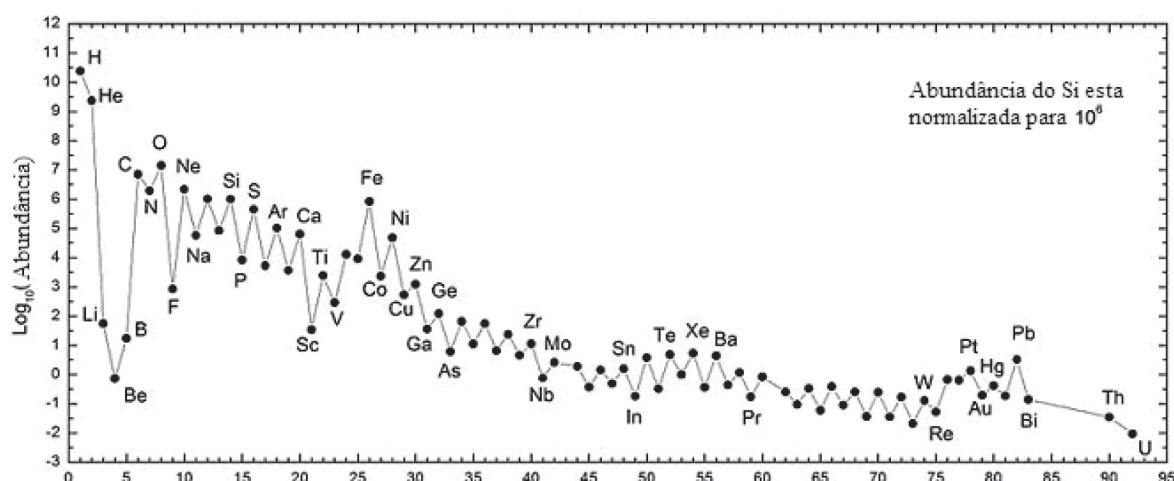
Para os elementos do bloco *p*, os grupos do boro, carbono, nitrogênio, oxigênio (calcogênios) e flúor (halogênios), não podemos fazer uma generalização, pois, em alguns elementos, principalmente dos primeiros grupos, podemos ter a formação de cátions e, nos três últimos, a formação de ânions, apesar de, em sua grande maioria, existir a formação de compostos covalentes devido à eletronegatividade ser maior, assim como as energias de ionização. Deveremos fazer uma análise mais detalhada da variação dos estados de oxidação destes elementos, pois existe a possibilidade de termos diferentes estados de oxidação para um mesmo elemento químico.

A tendência geral para os elementos do bloco *p* é que o maior estado de oxidação observado, que será designado como estado do grupo, seja igual à soma dos elétrons de valência *s* e *p*, exemplo  $B\ 1s^2, 2s^2, 2p^1$ , portanto o maior estado de oxidação será 3. Para os demais estados de oxidação, teremos que eles diferem de um múltiplo de 2 do estado do grupo, portanto o outro estado de oxidação do grupo do boro será I. Para o grupo dos halogênios (grupo 17), teremos a configuração genérica igual a  $ns^2, np^5$ , logo o estado do grupo será VII, e os demais estados de oxidação serão V, III, I e  $-I$ .

Tendo uma variação de estados de oxidação dentro destes grupos, a pergunta que tendemos a fazer é: Qual o estado de oxidação mais estável do grupo? A resposta para esta pergunta vai depender do grupo que está sendo analisado. Dividiremos nos grupos mais à esquerda e nos demais, ou seja, nos da direita do bloco *p*. Os grupos do boro e do carbono apresentam como mais estável o maior estado de oxidação do grupo (estado do grupo), III e IV, respectivamente, para os elementos mais leves destes grupos. Para os elementos mais pesados serão os estados de oxidação com valor menos dois, imediatamente menor do que o maior estado, portanto I e II para os grupo do boro e carbono, respectivamente. Para os demais grupos deste bloco, a tendência tende a ser mais complicada. Podemos generalizar que, para os elementos leves, teremos a formação dos ânions  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$  e  $X^-$  para todos os halogênios.

## 4. Abundância e ocorrência dos elementos

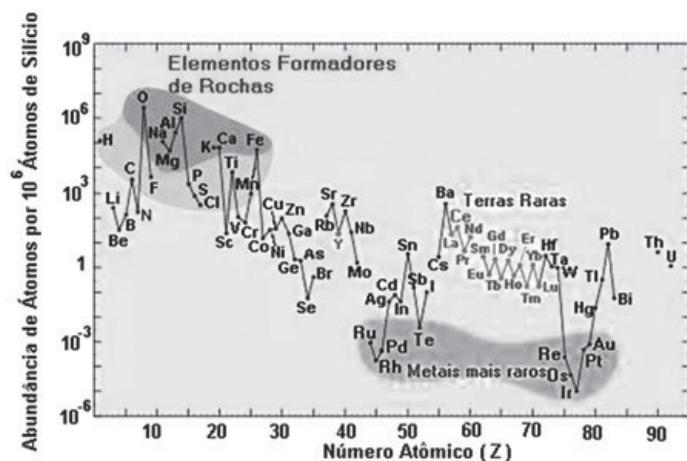
Após as descobertas no século XIX de que os elementos emitiam um espectro quando aquecidos, foi possível identificar os diferentes elementos químicos. Na segunda metade do século XX, muito foi feito na direção de se identificar os elementos presentes na Terra e no Universo. Podemos destacar que o hélio foi primeiro descoberto no Sol através do seu espectro para somente após 10 anos ser detectado na Terra. Com base nesses estudos, foi possível então determinarmos a abundância dos diferentes elementos na Terra e no Universo.



O hidrogênio e o hélio correspondem a 99% da massa do universo; em termos de átomos, corresponde a 99.9%; e os elementos pesados correspondem a  $10^{-12}$  do hidrogênio.

No gráfico dado a seguir, mostramos a abundância dos elementos no sistema solar (Wikipédia).

Em relação ao planeta Terra, temos no gráfico seguinte a abundância dos elementos (Wikipédia).



Negrito - elementos mais industrializados; *Itálico* – Metais preciosos; Azul – Terras raras; Laranja – grupo da Platina mais Au, Re e Te; Verde – Elementos obtidos de minérios em maior quantidade; Verde claro - obtidos em menor quantidade

Deste gráfico, relacionado à abundância no sistema solar, podemos destacar as seguintes observações:

- A abundância dos elementos decresce exponencialmente a partir do hidrogênio até o massa 100 e depois mais linearmente até o urânia;
- Dentro desta análise, podemos destacar que Li, Be e B são relativamente raros em relação aos elementos mais próximos de um fator de  $10^{10}$  para o Li e B e de  $10^{12}$  para o Be;
- Menos pronunciada é a variação para os elementos em torno do F, Sc, As, In e Ta ( $10 - 10^3$ );
- Existe um excesso de  $10^3$  sobre a tendência geral no grupo do ferro e um excesso menor para os elementos perto do Zr, Xe e PT;
- Finalmente há uma pronunciada alteração na abundância entre os elementos seguintes.

Nos elementos dos blocos s e p, podemos dar destaque ao Li, Be e B devido ao fato de termos uma diferença em abundância bastante diferenciada para os elementos de número atômico próximo e destacamos que C, N, O e Ne apresentam uma abundância relativa, bastante semelhante, 1,2 % do total em peso, sendo que este percentual é de 75,5% para o hidrogênio.

## 5. Hidrogênio

O hidrogênio é o mais simples dos elementos da tabela periódica, com uma configuração eletrônica  $1s^1$ . Quando analisamos diferentes modelos de tabela periódica, podemos observar que o hidrogênio é colocado em diferentes posições. Adotaremos neste livro a tabela sugerida pela IUPAC, em 2009, em que o hidrogênio é colocado no primeiro período e no grupo 1, apesar de concordarmos que as propriedades físicas e químicas diferem muito dos metais alcalinos.

O hidrogênio apresenta a possibilidade tanto de doar ou compartilhar o seu elétron de valência como também a de receber um elétron, formando os compostos, que são chamados de *hidretos*.

Como discutimos na seção anterior, o hidrogênio é o elemento mais abundante no sistema solar, sendo o terceiro na crosta terrestre. Este elemento apresenta três isótopos: *hidrogênio ou prótio*  ${}^1H$ , que possui apenas um próton e um elétron; *deutério*  ${}^2D$ , cujo número atômico é 1 e número de massa 2 porque contém em seu núcleo 1 nêutron e 1 próton e o isótopo de número de massa 3, que tem 2 nêutrons e 1 próton e é denominado de *trítio*. O hidrogênio apresenta massa atômica igual a 1,0079. Na tabela 3, mostramos algumas propriedades dos isótopos do hidrogênio

Número de massa é igual ao número de nêutrons + número de prótons portanto diferente da Massa atômica que é a massa relativa de um isótopo de um elemento em relação ao isótopo 12 do carbono. Nas tabelas de massa atômica, temos a média ponderada de todos os isótopos de um determinado elemento:  

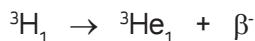
$$MA(H) = (99,985 \times 1,007825 + 0,0015 \times 2,014102 + 10^{-16} \times 3,016049) / 99,9865 = 1,0784$$

Tabela 3

Propriedades dos isótopos do hidrogênio						
				Propriedades moleculares, $X_2$		
Isótopo	Símbolo	Abundância	Massa atômica	Ponto de Fusão °K	Ponto de ebulição °K	Entalpia de dissociação*
Próton	$^1\text{H}$	99,985	1,007825	13,957	20,30	435,88
Deutério	$^2\text{D}$	0,0015	2,014102	18,73	23,67	443,35
Tritio	$^3\text{T}$	$\sim 10^{-16}$	3,016049	20,62	25,04	446,9

Abundância e massa atômica do I. Mills, K. Homann, K. Kuchitsu eds. *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC, Blackwell Publications, Oxford, 1988, outros dados de N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1984, apud MIESSLER & TARR, \*Entalpia de dissociação expressa em  $\text{kJmol}^{-1}$

A pequena abundância do tritio deve-se ao fato de ele ser radioativo com uma meia vida de 12,4 anos, apresentando a seguinte reação de decaimento  $\beta$ :



Devido à possibilidade de produção artificial do tritio, através da reação de bombardeamento de  $^6\text{Li}_3$  por neutrons para uso em bombas termonucleares, estima-se que houve um aumento na abundância deste elemento. Este aumento, entretanto, não foi estimado devido à falta de informações sobre as quantidades produzidas artificialmente.



Geralmente, as propriedades químicas dos compostos, usando diferentes isótopos, não mudam muito, mas, no caso do hidrogênio, estas propriedades podem variar bastante devido ao acréscimo de apenas um nêutron dobrar o número de massa do isótopo ou, no caso do tritio, triplicar. Para o caso da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e da água pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), o ponto de ebulição muda de 100 °C para 101,4 °C, e a entalpia média de ligação varia de 463,5  $\text{kJmol}^{-1}$  da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) para 470,9  $\text{kJmol}^{-1}$  a água pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ ). O fato de este efeito do ponto de ebulição ser maior para a forma deuterada é explicado com base na formação das pontes de hidrogênio, que discutiremos posteriormente, pois, no  $\text{D}_2\text{O}$ , a interação do deutério com o oxigênio da molécula vizinha será mais forte do que a do próton com o oxigênio da molécula vizinha no  $\text{H}_2\text{O}$ .

Podemos também utilizar esta diferença marcante devido à massa do deutério ser o dobro da massa atômica do próton quando realizamos estudos cinéticos e usamos este efeito cinético isotópico para determinarmos o mecanismo de uma reação. Podemos usar esta propriedade dos dois isótopos também em estudos de espectroscopia vibracional ou em espectrometria de ressonância magnética nuclear. Sendo o  $\text{D}_2\text{O}$  usado em diferentes aplicações (redutor de velocidade de neutros, solvente deuterado), a preparação deste líquido é feita através do aumento da concen-

A partícula beta  $\beta$  é um elétron de alta velocidade (próxima à velocidade da luz), que é emitida de um átomo após a transformação de um nêutron em um próton.

tração de D<sub>2</sub>O através de redução eletrolítica do H<sup>+</sup>(aq) a H<sub>2</sub>(g), devido o H<sub>2</sub>(g) ser liberado mais rapidamente.

Listamos na tabela 4 mais algumas das propriedades do hidrogênio, as quais nos serão úteis nas próximas seções.

Tabela 4

Propriedades do hidrogênio	
Propriedade	Discriminação
Entalpia de dissociação	H <sub>2</sub> (g) → 2H(g) 435,9 kJmol <sup>-1</sup> (443,3kJmol <sup>-1</sup> , D <sub>2</sub> )
Energia de ionização	H(g) → H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> 13,595 eV = 1309kJmol <sup>-1</sup>
Elétron afinidade	H(g) + e <sup>-</sup> → H <sup>-</sup> (g) -72,77 kJmol <sup>-1</sup> (exotérmica)
Raio aniônico	112 a 154 pm para hidretos iônicos, 208 pm calculado para H <sup>-</sup> livre
Raio catiônico	10 <sup>-3</sup> pm
Raio covalente	37,07 pm para a ligação H-H 28 pm para a ligação H-X onde X é haloto 32 pm em MH <sub>4</sub> onde M é do grupo do carbono
Eletronegatividade de Pauling	2,2

## 5.1. Propriedades Químicas

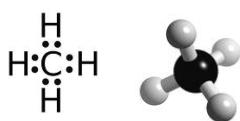
Podemos observar que o hidrogênio possui uma alta energia de ionização e uma baixa afinidade eletrônica, e a sua eletronegatividade de Pauling de 2,2 fica próxima a dos elementos B, C e Si. Estes dados nos indicam que o hidrogênio tem a possibilidade de formar ligações iônicas através da formação tanto do cátion H<sup>+</sup> quanto do ânion H<sup>-</sup> e ligações covalentes.

O hidrogênio molecular apresenta uma alta energia de ligação (435,9 kJmol<sup>-1</sup>), o que implica que ele tenha baixa reatividade à temperatura ambiente.

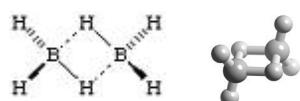
Na química dos compostos binários do hidrogênio, podemos, como já chamamos a atenção, formar o ânion hidreto H<sup>-</sup>, cujos compostos classificaremos em três categorias:

- Hidretos moleculares:** compostos binários de um elemento geralmente do bloco *p*, exceto Al, Bi, Po e gases nobres, e o hidrogênio na forma de moléculas;
- Hidretos salinos:** sólidos cristalinos não voláteis e eletricamente não-condutores. Metais alcalinos e alcalinoterrosos, exceto Be e MG, que, juntamente com o Al, Cu e Zn, formam hidretos intermediários;
- Hidretos metálicos:** sólidos não-estequiométricos e condutores elétricos. Elementos dos grupos 3, 4, 5, Cr e Pd.

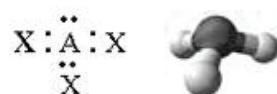
Compostos com número exato de elétrons:  $\text{CH}_4$



Composto deficiente de elétrons:  $\text{B}_2\text{H}_6$



Compostos ricos em elétrons:  $\text{NH}_3$



Os demais elementos de transição do bloco d não formam compostos binários, mas eles podem formar complexos metálicos, tendo como pré-ligante o hidreto.

### 5.1.1. Hidretos moleculares

Segundo a IUPAC, os hidretos moleculares são denominados a partir do nome do elemento, seguido da terminação *-ano*. Teremos então para o  $\text{AsH}_3$ , o arsano, para  $\text{H}_2\text{S}$ , o sulfano. Entretanto, os nomes usuais de arsina e sulfeto de hidrogênio, respectivamente, continuam sendo usados no lugar da nomenclatura oficial. Na tabela 5, relacionamos alguns exemplos de hidretos moleculares.

Tabela 5

Nomenclatura dos hidretos moleculares		
Fórmula	Nome tradicional	Nome IUPAC
$\text{B}_2\text{H}_6$	Diborano	Diborano
$\text{CH}_4$	Metano	Metano
$\text{SiH}_4$	Silano	Silano
$\text{GeH}_4$	Germano	Germano
$\text{NH}_3$	Amônia	Azano
$\text{PH}_3$	Fosfina	Fosfano
$\text{AsH}_3$	Arsina	Arsano
$\text{SbH}_3$	Estibina	Estibano
$\text{H}_2\text{O}$	Água	Oxidano
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfeto de hidrogênio	Sulfano
$\text{H}_2\text{Se}$	Seleneto de hidrogênio	Selano
$\text{H}_2\text{Te}$	Telureto de hidrogênio	Telurano
HF	Flúoreto de hidrogênio	Flúoreto de hidrogênio
HCl	Cloreto de hidrogênio	Cloreto de Hidrogênio
HBr	Brometo de hidrogênio	Brometo de hidrogênio
HI	Iodeto de hidrogênio	Brometo de hidrogênio

Os compostos moleculares são divididos conforme o número de elétrons que compõem as suas ligações químicas em:

- Compostos com o número exato de elétrons:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ;
- Compostos deficientes de elétrons  $\text{B}_2\text{H}_6$ ;
- Compostos ricos em elétrons.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , HF.

Como os nomes estão sugerindo, temos as três possibilidades em relação ao número de elétrons de valência que compõem as ligações. Todos os elétrons de valência sendo usados nas ligações químicas da molécula – número exato, número menor de elétrons do que o necessário para suprir todas as ligações químicas presentes na molécula – deficientes de elétrons e,

finalmente, quando temos pares de elétrons isolados que não participam das ligações químicas.

Estudaremos com mais detalhes novamente estes hidretos quando estivermos analisando os grupos individualmente. De um modo geral, a estabilidade térmica dos hidretos decresce em cada grupo. São exceção a essa regra os compostos do carbono e alguns compostos do boro, quando a estabilidade térmica decresce muito rapidamente em séries homólogas de elementos de massa atômica maior. No período, observamos que a variação é muito irregular. Os compostos do carbono e dos halogênios são os que formam os hidretos mais estáveis. Temos que os hidretos do Ga até o Br aumentam de estabilidade térmica da esquerda para a direita no período, exceto para o Ge, cuja estabilidade é maior do que a do As. ( $\text{Ga} < \text{Ge} > \text{As} < \text{Sc} < \text{Br}$ ).

### 5.1.2. Hidretos iônicos

Como já foi comentado, a formação do hidreto ocorre quando o hidrogênio recebe um elétron, assumindo uma configuração eletrônica do gás nobre He, como ocorre com os halogênios que, ao receberem um elétron, assumem a configuração eletrônica do gás nobre de número atômico imediatamente superior, como, por exemplo, o flúor que, ao receber um elétron, fica com a configuração do neônio. Energeticamente, a ionização dos halogênios é mais favorecida. Analisando os valores das energias de dissociação e elétron afinidade para a formação do ânion, temos como resultado a entalpia de formação do ânion, de maneira tal que a ionização do halogênio é exotérmica. O processo é representado pelo seguinte conjunto de reações:



Como a elétron afinidade do hidrogênio é pouco exotérmica, poucos sistemas terão uma energia de ionização baixa o suficiente para que os hidretos iônicos sejam formados. Como já citamos anteriormente, somente os metais alcalinos e alcalinos terrosos, exceto Be e Mg podem formar tais compostos.

Tabela 6

Energias envolvidas na formação de ânions			
Molécula	Energia de dissociação kJ	Elétron afinidade kJ	Variação de Energia kJ
H <sub>2</sub>	218	69	149
Cl <sub>2</sub>	121	364	-243

Citamos a seguir algumas evidências da natureza iônica dos hidretos.

- A eletrólise dos hidretos produz hidrogênio no anodo. O LiH fundido conduz a corrente elétrica. Os demais decompõem-se antes da fusão.
- Dados de difração de raio-X, combinado com informações de difração de neutros, mostram uma quase total transferência do elétron para o H nestes hidretos. O efeito de polarização é maior no LiH do que nos demais hidretos alcalinos, o que nos leva a concluir que existe um considerável efeito iônico na ligação química.
- Estudos de cristalografia mostram que a ligação não é direcionada, o que é consistente com uma ligação iônica.
- A energia de rede cristalina é consistente com uma estrutura cristalina.

Algumas reações dos hidretos iônicos são mostradas nas reações a seguir:



### 5.1.3. Hidretos metálicos

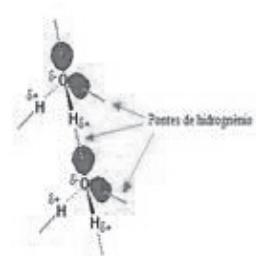
Esta classe de hidretos é encontrada entre os compostos dos metais de transição dos grupos 3, 4 e 5 e alguns elementos dos bloco f. Caracterizam-se por apresentarem brilho metálico, condutividade elétrica e propriedades magnéticas. São compostos não-estequiométricos e apresentam-se deficientes em hidrogênio. Um modelo de ligação sugerida considera que orbitais deslocalizados são responsáveis pela condutividade elétrica e que os átomos de hidrogênio, assim como os átomos dos metais, situam-se em posições de equilíbrio envoltos por todos os elétrons.

Estes compostos são usados como fontes de hidrogênio puro assim como na obtenção de alguns metais puros. Estes hidretos são utilizados como material de partida na síntese, envolvendo alguns metais. Uma possível aplicação destes hidretos é como fonte e estocagem de hidrogênio molecular para uso como combustível de baixo poder de poluição. A liga de FeTiH<sub>x</sub> (X < 1,95) tem sido testada para este fim.



## Atividades de avaliação

- Mostre a variação da eletronegatividade e da energia de ionização nos períodos e nos grupos da Tabela Periódica.
- Qual o estado de oxidação do grupo e quais os outros possíveis estados para os grupos do carbono e do nitrogênio?
- Dê outros exemplos de compostos moleculares, conforme a classificação em relação ao número de elétrons.
- Como o hidrogênio molecular poderá ser usado como combustível para automóveis e por que é não poluente?



### 5.1.4. Pontes de hidrogênio

Os hidretos moleculares do tipo  $\text{EH}_n$  são formados entre o hidrogênio e elementos muito eletronegativos. A ligação química  $\text{E---H}$  apresenta-se com alta polarização  ${}^{-\delta}\text{E---}{}^{+\delta}\text{H}$ , o que significa que uma outra molécula vizinha, a parte negativa do dipolo  ${}^{-\delta}\text{E}$ , sofre a atração do polo positivo do dipolo ou  ${}^{+\delta}\text{H}$ , ocasionando uma interação mais fraca do que a ligação covalente na molécula, mas forte o suficiente para ocasionar variações nas propriedades da molécula quando comparada com hidretos moleculares similares, embora não apresentem uma polarização grande. Na Figura 1, mostramos a variação dos pontos de ebulação para os grupos do nitrogênio, oxigênio e do flúor. Os elementos mais eletronegativos apresentam valores altos do ponto de ebulação. Apesar do flúor ser mais eletronegativo do que o oxigênio, podemos explicar o fato de a água apresentar um PE, devido à presença de dois pares de elétrons isolados, o que ocasionam uma ponte de hidrogênio mais forte.

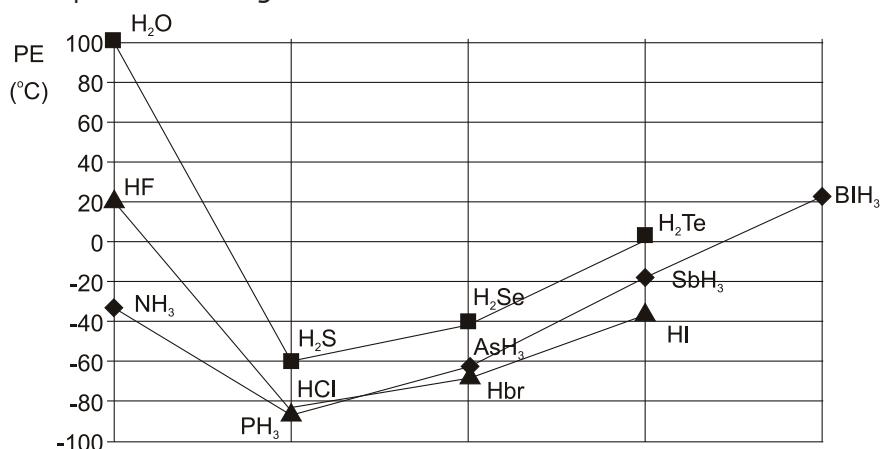


Figura 1 – Ponto de ebulação de hidretos moleculares dos grupos 15, 16 e 17.

**Combustão:** reação de um elemento ou composto com o oxigênio molecular.

**Óxido, peróxido e superóxido** são compostos, tendo o oxigênio com os estados de oxidação -2, -1 e -1/2, respectivamente.



**Sir Humphry Davy (1778 – 1829)** foi um químico inglês que ficou conhecido pelos seus experimentos em eletroquímica e pela invenção de uma lâmpada segura para trabalhar em minas. Naquela época, muitas pessoas morriam devido à queima do gás metano existente nas minas. Além de ter isolado os elementos lítio, sódio e potássio, ele também isolou o cálcio, o estrôncio bário e o magnésio em 1808. Seu assistente, Michael Faraday, tornou-se mais famoso e conhecido do que Davy.

Na Figura 2, mostramos que, para o grupo do carbono em que não existe a formação de pontes de hidrogênio, observamos uma variação linear crescente do ponto de ebulação para os elementos mais pesados.

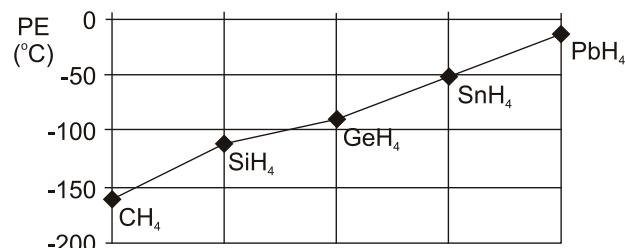


Figura 2 – Ponto d ebulação de hidretos moleculares do grupo do carbono.

Podemos demonstrar a existência das pontes de hidrogênio através de outras técnicas experimentais, como, por exemplo: estudos envolvendo massa molecular, calor latente de vaporização, estudos de difração de elétron, difração de raios-X, difração de nêutrons e infravermelho.

As ligações de ponte de hidrogênio são observadas não apenas nestes hidretos, mas em outros compostos em que seja possível a interação do hidrogênio com átomos eletronegativos.

## 6. Metais Alcalinos – Grupo 1

Os metais alcalinos, como podemos verificar na Tabela 1, tem como elétrons de valência a configuração  $ns^1$ . Como também já discutimos anteriormente, devido à baixa energia de ionização, eles formam compostos iônicos, como o já conhecido e usado desde a antiguidade, o cloreto de sódio (NaCl). Este sal foi utilizado mesmo antes de ter sido estudado pelos químicos. Sua aplicação como conservante e condimento de alimentos é bastante antiga. Os elementos constituintes deste sal somente foram isolados em 1807. Com uma diferença de poucos dias, o potássio, o terceiro elemento deste grupo, também foi isolado por Humphry Davy, através da eletrólise do KOH e NaOH. Em 1817, Arfvedson relacionou a solubilidade dos compostos de lítio com a dos compostos de sódio e potássio. Novamente Davi isolou o lítio, a partir da eletrólise do óxido de lítio, Li<sub>2</sub>O fundido. O césio e rubídio foram descobertos posteriormente e receberam estes nomes devido à cor que eles apresentavam: césio, azul celeste; e rubídio, vermelho intenso, pois, em latim, *caesium* é azul celeste; e *rubidus*, vermelho intenso. Somente em 1939, o frâncio foi isolado como um isótopo radioativo de meia vida curta a partir do decaimento do actínio.

Tabela 7

Propriedades dos metais alcalinos abud G. L. Miessler & D.A. Tarr 3aed p. 249, Pearson, New Jersey, 2004						
Elemento	Energia de ionização kJmol⁻¹	Elétron afinidade kJmol⁻¹	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Eletronegatividade de Pauling	$\varepsilon^\circ$ (V) potencial de redução
Li	520	60	180,5	1347	0,912	-3,04
Na	496	53	97,8	881	0,869	-2,71
K	419	48	63,2	766	0,734	-2,92
Rb	403	47	39,0	688	0,706	-2,92
Cs	376	46	28,5	705	0,659	-2,92
Fr	400	60	27		0,7	-2,9

Os metais alcalinos são passíveis de serem cortados com uma faca e, após o corte, apresentam-se com um brilho prateado, exceto o césio, que aparenta ser cor de ouro. Após um curto intervalo de tempo, a cor prateada desaparece devido à alta reatividade do metal com o oxigênio. Próprio da sua alta reatividade, estes elementos são estocados em banhos de óleo mineral. A reação destes elementos com água é mostrada pela seguinte equação química:



Esta reação é muito exotérmica e proveniente do desprendimento de hidrogênio molecular, acontece a reação entre o hidrogênio e o oxigênio. Com quantidades maiores de Na, pode ocorrer uma explosão devido a esta segunda reação.

## 6.1. Propriedades químicas

Como já chamamos a atenção, estes metais são muito reativos devido a sua baixa energia de ionização, podendo assim perder facilmente seu elétron de valência. Como esta observação é valida para todos os metais alcalinos, as propriedades químicas deles são muito semelhantes. Todos são muito reativos e são fortes agentes redutores.

Lítio, sódio e potássio são muitos usados industrialmente. A fonte mais comum destes elementos são os depósitos de sais de antigos oceanos ou a evaporação da água dos oceanos. Aqui, no Brasil, podemos destacar a produção de sal (NaCl) proveniente da extração marinha no Estado do Rio Grande do Norte, na região de Areia Branca. O lítio é encontrado no Brasil em apenas dois estados; entre eles, o Ceará. Minas Gerais possui reservas de espodumênio, ambligonita, lepidolita e petalita, nos municípios de Araçuaí e Itinga (ambos na região do Vale do Rio Jequitinhonha). As reservas do Ceará são de ambligonita, no município de Solonópole; e de lepidolita, no município de Quixeramobim. O lítio é um elemento utilizado na área nuclear e, por esta razão, os países produtores não divulgam a sua produção. O Brasil tem leis específicas para a extração e produção do lítio (DNPM).

## Cuidado!

Tenha muita cautela ao manusear os metais alcalinos, pois são muito reativos.



O NaCl é o mineral não energético mais produzido e utilizado pelo homem depois do minério de ferro. O sal oferece mais de 14.000 aplicações em suas diversas formas, a maior parte delas na indústria química. É empregado na fabricação de cloro, soda cáustica, ácido clorídrico, vidro, alumínio, plásticos, têxteis, borracha, hidrogênio e celulose, entre outros itens. O sal também é largamente utilizado *in natura* na indústria alimentícia, na alimentação humana e animal e na preservação de alimentos. Apenas 5% da quantidade extraída é consumida como sal doméstico. A concentração ppm em massa expressa a massa de soluto (disperso), em µg (micrigrama), existentes em 1 g (1 milhão de µg) de solução. No caso específico em relação à massa terrestre.

A abundância destes metais na crosta terrestre em ppm é:

Tabela 8

Abundância dos metais alcalinos em ppm da crosta terrestre			
Elemento	Símbolo	Abundância	Disponibilidade
Lítio	Li	65	Comum
Sódio	Na	28.300	Comum
Potássio	K	25.900	Comum
Rubídio	Rb	310	Raro
Césio	Cs	7	Raro
Frâncio	Fr	-	Muito raro

O frâncio ocorre somente como isótopo radioativo. O que apresenta a meia-vida mais longa é de apenas 21 minutos. Muito pouco se conhece de suas propriedades químicas.

Os metais alcalinos reagem com o oxigênio formando óxidos, peróxidos e superóxidos, dependendo do metal (Tabela 9).

Tabela 9

Produtos da combustão dos metais alcalinos			
Metal alcalino	Óxido	Peróxido	Superóxido
Li	Li <sub>2</sub> O	(Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )*	
Na	(Na <sub>2</sub> O)*	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
K			KO <sub>2</sub>
Rb			RbO <sub>2</sub>
Cs			CsO <sub>2</sub>

\* Composto menos estável

A dissolução dos metais alcalinos em amônia apresenta algumas propriedades características, tais como conduzir a corrente elétrica melhor do que os compostos iônicos quando totalmente dissociados em solução aquosa. A condutividade varia com o aumento da concentração, primeiramente diminui e, em seguida, aumenta. As soluções são paramagnéticas, mas, com o aumento da concentração, a propriedade magnética decresce. Estas soluções também são menos densas do que o solvente (amônia líquida). Finalmente destacamos que elas apresentam uma coloração azul e em soluções altamente concentradas apresentam-se com uma coloração de cobre/bronze. A explicação encontrada é que, quando ocorre a dissolução, o metal libera o seu elétron de valência e ele torna-se um elétron solvatado.



Estes elétrons solvatados também estão presentes em soluções, tendo como solvente aminas alifáticas ( $\text{NR}_3$  onde R= alquil) e  $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$  (hexametilfosforamida).

Devido à já citada, diversas vezes, baixa energia de ionização, os íons destes metais são ácidos de Lewis duros que reagem com bases de Lewis,

**Meia-vida:** tempo gasto para que uma amostra seja decomposta até a metade da sua massa inicial.

**Agentes redutores -** Substâncias químicas que doam elétrons facilmente. Nas reações de oxiredução, uma substância se oxida (o agente redutor perde elétrons) e a outra se reduz (o agente oxidante ganha elétrons).

tendo como produto da reação compostos de coordenação cujos ligantes possuem diversos átomos doadores, tais como o oxigênio ou nitrogênio. Entre estes ligantes, destacamos os ésteres cíclicos chamados de ésteres de coroa e os ligantes criptanda como por exemplo, o cripta 2.2.1 ou cripta 2.2.2 (Figura 3).



Figura 3 – Estrutura molecular do bicíclico cripta 2.2.2.

Dependendo do tamanho da cavidade nestes ligantes, teremos, por exemplo, que o ligante cripta 2.2.1 estabiliza a formação com composto com o  $\text{Na}^+$ ; já o cripta 2.2.2 estabiliza o composto com  $\text{K}^+$ .



Amostra de uranita juntamente com um medidor de radioatividade. Podemos observar que o ponteiro do equipamento está deslocado quase até a metade da escala, significando uma alta radioatividade.

[www.yourgemologist.com/pitchblende.html](http://www.yourgemologist.com/pitchblende.html)

Elétrons solvatados são livres em solução. Eles ocorrem bastante e são comumente propostos em reações na água (elétrons hidratados).

Todos os minerais de uranita ( $\text{UO}_2$ ) contêm pequenas quantidades de rádio, proveniente de decaimentos radioativos do urânio.

### Atividades de avaliação



1. A química dos  $\text{ns}^1$  é controlada pela sua tendência de perder um elétron s. Discuta esta afirmação.  
Comente sobre:  
a) os parâmetros que refletem esta tendência;  
b) compostos formados pelos elementos mais reativos do grupo.
2. Pesquise sobre o seguinte tópico: “A atividade biológica e industrial dos metais alcalinos”.

## 7. Metais alcalinos terrosos – Grupo 2

Os elementos do grupo 2 caracterizam-se por serem todos metais e possuírem a energia de ionização maior do que o elemento correspondente no período do grupo 1, ainda que seja baixa o suficiente para apresentarem a tendência de perder dois elétrons e de formar os íons do tipo  $\text{M}^{2+}$ .

Os compostos de magnésio e cálcio já eram usados desde a antiguidade. Os romanos usavam pilões feitos de cal (óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ ) misturados com areia. Os egípcios usam o sulfato de cálcio dihidratado  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gipsita – gesso natural) como reboco para decorar os seus túmulos. Estes dois metais alcalinos terrosos são muito abundantes na crosta terrestre (veja tabela 11) e ocorrem em uma grande variedade de minérios. Eles estão presentes em minerais geralmente na forma de sulfatos e carbonatos, assim como os elementos também deste grupo, o estrôncio e o bário, que são menos abundantes. Apesar de o berílio ser bastante abundante no universo, ele é apenas



água-marinha



esmeralda



esmeralda lapidada

o quinto elemento em abundância entre os metais do seu grupo. Ele é encontrado como o mineral berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ), que é considerado como um pedra semipreciosa dentre os minerais. Em 1898, Pierre e Marie Curie isolaram um material radioativo a partir de minérios de urânio (uranita) ao qual deram o nome de rádio. O isótopo de maior meia vida deste elemento é o isótopo  $^{226}\text{Ra}$  (meia vida de 1600 anos).

Na tabela 10, mostramos algumas propriedades dos metais alcalinos.

Tabela 10

Propriedades físico-químicas dos alcalinos terrosos						
Elemento	Energia de ionização $\text{kJmol}^{-1}$	Elétron afinidade $\text{kJmol}^{-1}$	Ponto de fusão °C	Ponto de ebullição °C	Eletronegatividade de Pauling	° (V) potencial de redução
Be	899	-50	1287	2500	1,576	-1,97
Mg	738	-40	649	1105	1,293	-2,36
Ca	590	-30	839	1494	1,034	-284
Sr	549	-30	768	1381	0,963	-2,89
Ba	503	-30	727	1850	0,881	-2,92
Ra	509	-30	700	1700	0,9	-2,92

Considerando que o raio atômico diminui da esquerda para a direita no período, temos que os elementos do grupo 2 são menores do que os correspondentes do grupo 1 e, devido à maior massa atômica, são mais densos.

Como já ressaltamos, estes elementos ocorrem principalmente na forma de carbonatos, em depósito de sais ou nos oceanos. Os carbonatos de cálcio e magnésio são muito usados na agricultura, como componentes do cimento e como fonte de óxidos. O carbonato de bário é usado em concretos de alta densidade. O  $\text{MgO}$  é preparado a altas temperaturas, é inerte e refratário, sendo usado em revestimento de fornos, principalmente na indústria do aço. O berílio, o mais leve dos elementos do grupo, é bastante usado em ligas com o cobre, o níquel e outros metais. Quando presente em pequenas quantidades no cobre, ele melhora as propriedades deste metal à corrosão, preservando a condutividade elétrica. A esmeralda e a água-marinha são obtidas de dois tipos de berilo: o verde brilhante ou o azul esverdeado. A origem destas cores é devido à presença de pequenas quantidades de cromo e outras impurezas. O magnésio e suas ligas são muito duros e leves. A densidade deles é um quarto da densidade do aço. Outros metais alcalinos terrosos têm sido usados como ligas, mas em menor escala. O rádio já foi muito usado no tratamento de tumores cancerosos, mas tem sido substituído por outros radioisótopos.

Damos a seguir, na tabela 11, dados sobre a abundância dos elementos do grupo 2.

Tabela 11

Abundância dos metais alcalinos em ppm da crosta terrestre			
Elemento	Símbolo	Abundância	Disponibilidade
Berílio	Be	6	Aumentando
Magnésio	Mg	20.900	Comum
Cálcio	Ca	36.300	Comum
Estrôncio	Sr	300	Comum
Bário	Ba	250	Comum
Rádio	Ra	Traços	Raro

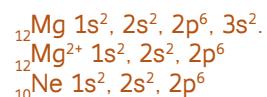
Todos os elementos são preparados pela eletrólise dos haletos fundidos.

## 7.1. Propriedades Químicas

Fazendo uma analogia com os metais alcalinos, podemos dizer que eles têm também uma grande tendência a formar íons  $M^{2+}$ , com exceção do berílio. Isto se deve também ao fato de eles possuírem uma baixa energia de ionização, o que leva à formação do íon catiônico, cuja configuração eletrônica é a do gás nobre, imediatamente inferior em número atômico.



Além desta tendência dos metais alcalinos, devemos também ressaltar que eles são bons agentes redutores e que a habilidade de reduzir aumenta com o aumento do número atômico. O cálcio reage com a água produzindo uma pequena quantidade de hidrogênio, portanto podemos afirmar que estes metais reagem com a água, mas não tão violentamente quanto os metais alcalinos. A reação dos metais do grupo 2 com os ácidos é rápida e produz hidrogênio molecular. O berílio caracteriza-se por apresentar ligações covalentes, como podemos verificar nas seguintes observações inerentes a este elemento: o ponto de fusão e ebulição do cloreto de berílio,  $BeCl_2$ , são 405°C e 520°C, respectivamente, enquanto que, para o cloreto de magnésio,  $MgCl_2$ , são 714°C e 1412°C. A análise do ponto de ebulição destes dois haletos nos levam a concluir que o valor muito alto para o  $MgCl_2$  se deve à forte ligação iônica presente neste composto, o que não ocorre no composto de berílio. A análise do ponto de fusão não é muito evidente sobre a formação da ligação covalente. Entretanto, podemos constatar que existem evidências de que a ligação linear está presente apenas no estado gasoso e que, no sólido, este composto apresenta-se como um polímero. Na Figura 5, mostramos a possível estrutura do cloreto de berílio no estado gasoso e no estado sólido. Como podemos observar, no estado sólido, é possível a formação de uma ligação coordenada entre as moléculas vizinhas deste cloreto e, assim, termos um polímero (Figura 6).



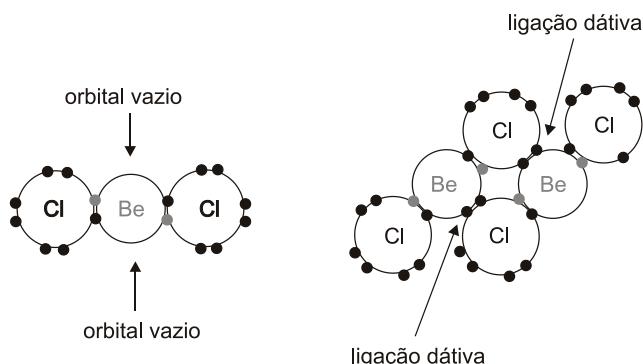


Figura 5 – Estrutura molecular do cloreto de berílio no estado gasoso e sólido



**François Auguste Victor Grignard – 1871 – 1935.**  
Químico francês. Em 1912, Grignard foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química por suas descobertas sobre os reagentes de Grignard, dividindo este prêmio com Paul Sabatier, que realizou trabalhos na hidrogenação de compostos orgânicos com a utilização de catalisadores metálicos.

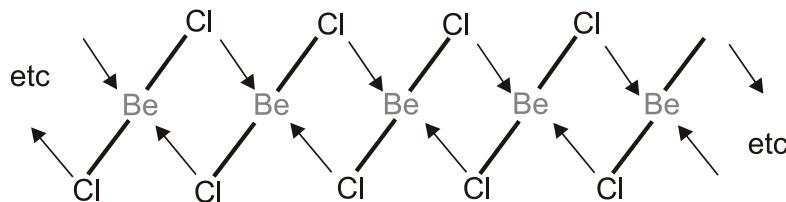
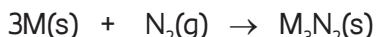


Figura 6 – Polímero mostrando as ligações dativas através de setas.

A reação do cloreto de berílio com a água é uma reação característica de cloretos ligados covalentemente, ou seja, uma reação rápida e exotérmica com desprendimento de vapor de HCl. Outra evidência da formação de ligação covalente com o berílio é a sua eletronegatividade bastante diferente dos demais elementos do grupo 2.

Os metais alcalinos terrosos reagem com o oxigênio formando óxidos com todos os elementos do grupo. Devido à formação de uma fina camada de óxido de berílio sobre a superfície do metal, ele não entra em combustão como os demais. O Sr e Ba formam também o peróxido. O peróxido de estrôncio é formado quando aquecido à alta pressão. Na pressão normal, o bário pode formar uma mistura de peróxido e óxido de bário.

A queima destes metais na atmosfera leva à formação de uma mistura de óxido e nitrito, isto devido à reação do metal com o nitrogênio presente na atmosfera.



Dentre os muitos compostos de magnésio, podemos destacar um pela sua importância na química orgânica quando usado na síntese de muitos compostos, tais como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, tiois e aminas. Este composto tem fórmula geral RMgX (X = alquil ou aril) e é conhecido como reagente de Grignard.

Dentro da química do magnésio, podemos também destacar a sua presença na clorofila, quando se apresenta coordenado ao cloro, sendo este composto (clorofila) essencial à fotossíntese.

O cimento Portland é um dos materiais mais importantes na construção moderna. Na sua constituição, podemos destacar a presença de silicatos de cálcio, aluminatos e ferratos. Quando misturado à água e areia, sofre hidratação lentamente, tornando-se o que chamamos de concreto.

### Saiba mais



#### Cimento Portland

Origem: Wikipédia, a enclopédia livre.

Cimento Portland foi o nome dado pelo químico britânico Joseph Aspdin ao tipo pó de cimento, em 1824, em homenagem à ilha britânica de Portland devido à cor de suas rochas. No mesmo ano, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland.

O fabrico do cimento Portland baseia-se em três etapas fundamentais:

- Mistura e moagem da matéria-prima (calcários, margas e brita de rochas).
- Produção do clínquer (forno rotativo a 1400°C + arrefecimento rápido).
- Moagem do clínquer e mistura com gesso.

#### Constituição do clínquer

O clínquer de cimento Portland é constituído por:

- Óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) - 60 a 70%
- Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) - 20 a 25%
- Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - 2 a 9%
- Óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) - 1 a 6%
- Óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) - 0 a 2%

#### Transformações químicas no forno

Para determinadas temperaturas, durante a fase de produção do clínquer, existem várias alterações químicas na matéria-prima:

- $T < 100^\circ\text{C}$  - evaporação da água livre
- $100^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$  - saída da água absorvida
- $700^\circ < T < 900^\circ\text{C}$  - Formação de óxido de cálcio (vulgo cal) e óxido de magnésio
- $T \approx 1260^\circ\text{C}$  - fase líquida que resulta da combinação do óxido de cálcio com o óxido de alumínio e o óxido de ferro (III)
- $1260^\circ\text{C} < T < 1450^\circ\text{C}$  - formação de alite

## 7.2. Resumo das reações que ocorrem com os elementos dos grupos 1 e 2

Tabela 12

Resumo das reações químicas dos metais alcalinos e alcalinos terrosos	
M representa 1 mol para os metais alcalino e 1/2 para os alcalinos terrosos	
Reação	Observações
$2M + X_2 \rightarrow 2MX$	X é um halogênio; os metais alcalinos também formam polihaletos: $CsI_3$ , $KICl_4$
$2M + Y \rightarrow M_2Y$	Y pode ser: O, S, Se, Te: Os óxidos são formados e polisulfetos $M_2S_{2-6}$
$3M + Z \rightarrow M_3Z$	Z é N e P: Li reage, mesmo à temperatura ambiente, do Mg ao Ra à temperatura alta. Soluções dos metais em amônia produz polianions, por exemplo, $(Bi_9)^{4-}$ ( $Sb_5$ ) $^{3-}$
$2M + 2C \rightarrow M_2C_2$	Com os metais alcalinos, reage mais rapidamente com o Li, Ca, Sr, Ba, e Ra reage a altas temperaturas; Be forma o $Be_2C$
$2M + H_2 \rightarrow 2MH$	A altas temperaturas formam hidreto iônico, exceto com o Be e Mg.
$M + H_2O \rightarrow MOH + \frac{1}{2} H_2$	Reage lentamente à temperatura ambiente somente com o Be e Mg. Todos formam bases fortes, exceto o $Be(OH)_2$ , que é anfótero. Todos, exceto o hidróxido de berílio, absorvem $CO_2$ para formar carbonato ( $M_2CO_3$ ). Os metais alcalinos formam também o $MHCO_3$ .
$M + NH_3 \rightarrow MNH_2 + \frac{1}{2} H_2$	Reagem com amônia gasosa a altas temperaturas ou amônia líquida mais catalisador. Mg e Be reagem somente com a amida de um metal mais reativo.



Pacotes com cimento  
Portland

## 8. Grupo do Boro – Grupo 13

Os elementos deste grupo caracterizam-se por apresentarem um não-metal (boro, B); e os demais apresentam propriedade metálicas (alumínio, Al; gálio, Ga; índio, In; tálio, Tl).

Na tabela 13, apresentamos algumas das propriedades do grupo 13.

Tabela 13

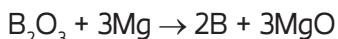
Propriedades do grupo 13.(apud Makay & Mackay)						
Elemento	Energia de ionização $\text{kJmol}^{-1}$	Elétron afini-dade $\text{kJmol}^{-1}$	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Eletronega-tividade de Pauling	$\varepsilon^{\circ}$ (V) potencial de redução**
Boro	801	27	2180	3650	2051	-0,890
Alumínio	578	43	660	2467	1613	-1,676
Gálio	579	30*	29,8	2403	1,756	-0,529
Índio	558	30*	157	2080	1,656	-0,444
Tálio	589	20*	304	1457	1,789	1,25
						-0,336

\* valores aproximados. \*\*Potenciais de redução do In e Tl na primeira coluna do  $M^{3+} \rightarrow M^{1+}$ , e na segunda  $M^{+1} \rightarrow M$  (apud Shriver & Atkins)

O alumínio é um dos mais abundantes elementos na natureza, sendo encontrado na forma de óxido, em minérios de bauxita ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ , mistu-

rado com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  e algumas impurezas). Para obter o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro, este minério é tratado com hidróxido de sódio para eliminar o ferro. O Si que permanece em solução na forma de silicato de sódio juntamente com o aluminato de sódio. Borbulhando  $\text{CO}_2$  através desta solução, o aluminato transforma-se em hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio obtido é filtrado (para ser separado da solução que contém o silicato de sódio), lavado e aquecido até obtermos o óxido de alumínio puro que, por sua vez, é convertido em alumínio puro através de um processo de eletrólise.

O boron é encontrado em depósitos de bórax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ou como boratos de Na e Ca. Ele é difícil de ser obtido puro. Uma maneira de obtê-lo é através da redução do óxido  $\text{B}_2\text{O}_3$  pelo magnésio. Este óxido é obtido pela fusão do ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . É um ácido fraco e, algumas vezes, escrito na literatura como  $\text{B}(\text{OH})_3$ , o qual por sua vez é obtido a partir do bórax.



O boro puro pode ser obtido através da decomposição térmica de compostos, como, por exemplo, o  $\text{BBr}_3$  em atmosfera de hidrogênio. Melhores resultados são obtidos à temperatura acima de 1000°C.

Os outros três elementos são encontrados como componentes secundários de outros minérios. O gálio ocorre na forma de óxido na bauxita e, portanto, obtido como subproduto na produção do alumínio. O índio é encontrado como subproduto da obtenção do chumbo e do zinco. Os elementos são obtidos através de reduções eletrolíticas em soluções aquosas.

Alumínio é um metal reativo, mas devido a uma fina camada de óxido que se forma na sua superfície, torna-se inerte à reação com os ácidos, mas é atacado pelas substâncias alcalinas. O gálio, o índio e o tâlio são relativamente moles e são metais reativos e dissolvem-se rapidamente em ácidos. O boro, na sua forma amorfa, é mais comum e é mais reativo do que na forma cristalina.

Os elementos deste grupo caracterizam-se pelo estado de oxidação III, mas o Ga, In, Tl apresentam também o estado de oxidação I, sendo este mais comum no Tl (Tabela 14).

Tabela 14

Dados sobre os elementos do grupo 13			
Elemento	Símbolo	Estado de Oxidação	Disponibilidade
Boro	B	III	Comum
Alumínio	Al	III	Comum
Gálio	Ga	(I), III	Raro
Índio	In	I, III	Muito raro
Tl	Tl	I, (III)	Raro

Os valores entre parênteses significam que são pouco estáveis.

O boro, por possuir as características de um não-metal, apresenta-se quimicamente muito diferente dos outros elementos do seu grupo.

Podemos destacar as seguintes diferenças entre o boro e os elementos do grupo 13:

- O  $B_2O_3$  é um ácido forte, o  $Al_2O_3$  é anfótero;
- Como já destacamos, o  $B(OH)_3$  é o ácido  $H_3BO_3$ , mas o  $Al(OH)_3$  é anfótero;
- Os hidretos de boro são gasosos, hidrolisam-se e se inflamam espontaneamente. O hidreto de alumínio é um sólido polimérico ( $AlH_3)_n$ ;
- Exceto o  $BF_3$ , os haletos de boro sofrem hidrólise rápida e violentamente. Os de alumínio apenas sofrem hidrólise parcial.

Devemos destacar a relação diagonal do boro com o silício, assim como acontece com o Li e o Mg, o Be e o Al. Entre o boro e o silício, podemos destacar que  $SiO_3$ , assim como o de boro é ácido. O  $SiH_4$  é gasoso, hidrolisa-se e se inflama facilmente com os boranos; e os haletos de boro e o silício hidrolisam rápido e violentamente.

## 8.1. Hidretos

Os hidretos formados pelo boro são semelhantes ao carbono; e os oxiâions do boro apresentam-se com características deste tipo de compostos com o silício, como já chamamos a atenção anteriormente.

Boranos é como são chamados os hidretos de boro. Nestes compostos, o hidrogênio pode formar uma ponte entre dois átomos de boro. O hidrogênio não apresenta esta função nos compostos com o carbono. Para simplificarmos a explicação deste tipo de composto, usaremos o  $B_2H_6$  como exemplo.

A configuração eletrônica do átomo de boro é a seguinte  $1s^2, 2s^2, 2p^1$ . A do hidrogênio, como sabemos, é  $1s^1$ , portanto temos envolvidos nas ligações químicas do  $B_2H_6$  6 elétrons de valência, advindo dos átomos de boro e 6 elétrons do hidrogênio, totalizando, portanto, 12 elétrons. Na molécula do  $C_2H_6$ , temos 8 elétrons de valência do carbono e também seis do hidrogênio, totalizando 14 elétrons. Se construirmos as estruturas de Lewis para estes dois compostos, vamos concluir que o octeto é perfeitamente contemplado no carbono e dois elétrons para cada hidrogênio ou seja dois elétrons por ligação, totalizando sete ligações. No composto

de boro, entretanto, teremos a deficiência de dois elétrons, pois temos apenas 12 elétrons de valéncia. Para o composto  $C_2H_6$ , temos que as ligações C-H têm o mesmo comprimento e energia. Para o composto, tendo o boro como átomo central, detectamos que as ligações B-H apresentam comprimentos diferentes, ou seja, quatro ligações entre o boro e os hidrogênios terminais são ligações chamadas de 2c 2e (dois centros e dois elétrons). Temos dois centros, o B e o H, compartilhando dois elétrons, como era esperado na ligação covalente. Para os outros dois átomos de hidrogênio, observamos que eles seriam uma ponte entre os dois átomos de boro e, portanto, teremos uma ligação do tipo 3c 2e (três centros, dois elétrons). Desta maneira, nas duas pontes existentes, teríamos 4e; e nas ligações terminais, que são em número de 4, teremos 8e, totalizando 12 elétrons disponíveis na molécula. Este tipo de ligação 3c 2e é facilmente explicado, utilizando-se a teoria dos orbitais moleculares. Para uma análise mais detalhada, podemos citar o capítulo 2, item 11, do livro do Shirver e Arkins (p. 84, 4<sup>a</sup> edição, em português). Chamamos os compostos de boro de deficientes em elétrons, sendo esta uma característica também dos demais elementos do grupo, que são ácidos de Lewis.

Os hidretos dos demais elementos do grupo são estáveis, apenas os de Al e Ga, portanto os hidretos do In e Tl são instáveis.

O  $AlH_3$  é um sólido salino como os hidretos dos metais do bloco s, mas diferente do  $CaH_2$  e  $NaH$ , tem pouca aplicação em laboratórios. Os hidretos de alquilalumínio, como os boranos têm ligações de 3c 2e, apresentando a ponte Al-H-Al. O hidreto de  $Ga_2H_6$  também já é conhecido, mas os seus derivados foram estudados há mais tempo.

Os íons de  $AlH_4^-$  e  $GaH_4^-$  são também conhecidos, têm um caráter hidrílico mais forte do que o análogo de boro, talvez devido à maior eletronegatividade do boro. Estes hidretos são utilizados como fontes de hidretos e são bons agentes redutores.

### Atividades de avaliação



1. A química dos ns<sup>2</sup> é controlada pela sua tendência de perder dois elétrons. Discuta essa afirmação.  
Comente sobre:  
a) os parâmetros que refletem esta tendência;  
b) compostos formados pelos elementos mais reativos do grupo.
2. Pesquise sobre o seguinte tópico: “A atividade biológica e industrial dos metais alcalinos terrosos”.
3. Quais as aplicações dos elementos do grupo 13?
4. Pesquise sobre reações orgânicas envolvendo o  $BF_3$  quando ele atua como catalisador ou participa da reação.

## 8.2. Haletos

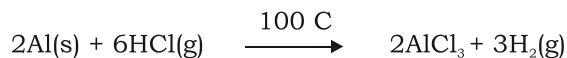
Considerando que o estado de oxidação +3 é o mais comum entre os elementos deste grupo, temos que todos formam tri-haletos, sendo que o Tl apresenta o estado de oxidação +1 como sendo mais estável e, consequentemente, forma mono-haletos estáveis.

Todos os tri-haletos são conhecidos, sendo o  $\text{BF}_3$  o mais importante deles. Eles têm importância industrial. São usados na obtenção do boro e também para promover certas reações orgânicas. O  $\text{BF}_3$  é, algumas vezes, consumido na reação; em outras, atua como catalisador, formando complexos intermediários com um ou ambos os reagentes, diminuindo assim a energia de ativação do processo.

Os tri-haletos de boro sofrem hidrólise, mas o  $\text{BF}_3$  é somente hidrolisado parcialmente, formando fluoroboratos.

O  $\text{BF}_3$  apresenta-se com uma estrutura de triângulo plano que pode ser entendida tanto pela teoria da repulsão do par de elétrons de valência quanto pela teoria da ligação de valência em que apresenta uma hibridização do tipo  $\text{sp}^2$ . O comprimento das ligações neste composto é de  $1,30 \text{ \AA}$ , portanto menor do que a soma das ligações covalentes do B ( $0,80 \text{ \AA}$ ) e do F ( $0,72 \text{ \AA}$ ). A energia de ligação é da ordem de  $646 \text{ kJ mol}^{-1}$ , considerada alta. A explicação para esta observação considera a existência de uma interação entre os orbitais  $p_z$  do átomo de boro, cujo orbital está vazio, com o orbital  $p_z$  do F, que contém um par de elétrons. Esta interação é do tipo  $\pi\text{-}\pi$ , o que implicaria em uma ligação dupla, envolvendo todos os átomos, justificando assim o comprimento de ligação menor e a alta energia de ligação. Podemos reforçar o argumento nesta direção quando analisamos os compostos formados entre o  $\text{BF}_3$  e moléculas ou íons doadores de par de elétrons do tipo  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ; e  $\text{F}^-$ , onde o comprimento de ligação é maior com a energia de ligação menor do que no  $\text{BF}_3$ . No  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}\text{-}\text{BF}_3$ , que passa a ter uma estrutura tetraédrica e sem a possibilidade de interação  $\pi$ , a ligação B-F possui o comprimento de  $1,38 \text{ \AA}$  e  $1,39 \text{ \AA}$  para o  $\text{Me}_3\text{N}\text{-}\text{BF}_3$ , quando, como já mencionamos, no  $\text{BF}_3$  esta ligação B-F tem o comprimento de  $1,30 \text{ \AA}$ .

Os tri-haletos dos demais elementos do grupo são obtidos pela reação direta deles com os halogênios. São também obtidos devido ao fato de serem metais eletropositivos, pela reação com o HCl ou HBr gasoso.



Os trifluoretos são sólidos iônicos duros que têm alto ponto de fusão e entalpia de sublimação, muito maior do que os outros trihaletos. Os outros haletos são covalentes quando anidros e são solúveis em água, assim como são bons ácidos de Lewis, diferente dos fluoretos, que, devido a sua elevada

**Ácido de Lewis** - toda substância capaz de receber um par de elétrons.  
**Base de Lewis** - toda substância capaz de doar um par de elétrons.

energia de rede, são pouco solúveis em muitos solventes e não atuam como ácidos de Lewis.

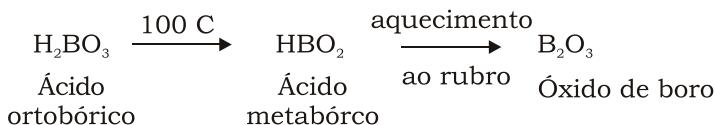
Estes haletos, devido ao fato de serem os metais do grupo deficiente de elétrons, tendem a formar dímeros, alcançando, assim, o octeto. Os haletos de B ( $BX_3$ ) podem suprir a deficiência de elétrons através de ligações  $\pi$ . Nos demais, isto não acontece por serem maiores.

São encontrados di-haletos de boro do tipo  $B_2X_4$  e se decompõem à temperatura ambiente. O gálio e o índio também formam di-haletos  $MCl_2$ . Podemos representar estes compostos de modo mais correto, como  $Ga[GaCl_4]$  e  $In[InCl_4]$ , mas os metais estão nos estados de oxidação I e III. Aqueles metais ligados diretamente ao cloreto são M(III) e o outro M(I) ( $Ga^+[GaCl_4^-]$ ).

O tálio forma mono-haletos mais estáveis do que os tri-haletos. O TlF é iônico. O fato de o Tl perder apenas o elétron  $p$  ilustra o efeito do par inerte.

### 8.3. Compostos com o oxigênio

O boro forma o óxido de boro, obtido pela reação de desidratação do ácido ortobórico.

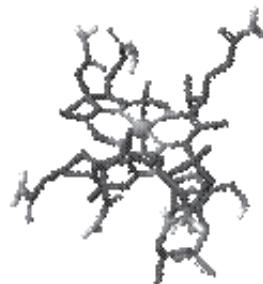


O óxido bórico é um óxido ácido que reage com os óxidos básicos dos metais formando os boratos ou metaboratos. Uma aplicação desta reação é um tipo de teste de chama que é feito quando preparamos uma pérola de metaborato de aspecto vítreo. Esta preparação consiste em aquecer em um bico de Bunsen o óxido de boro,  $B_2O_3$ , ou o bórax,  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ , juntamente com o óxido de um metal. As pérolas de metaborato, quando aquecidas, dão a cor característica do metal que a contém. Desta maneira, o metal pode ser identificado. Este foi o método usado para detectar o cobalto na vitamina B12.

O óxido de alumínio  $Al_2O_3$ , conhecido como alumina, ocorre em duas formas cristalinas chamadas de  $\alpha-Al_2O_3$  (corindo) e  $\gamma-Al_2O_3$ . O corindo é um mineral, mas o  $\alpha-Al_2O_3$  pode ser preparado a partir do  $Al(OH)_3$ . Por ser muito duro, é usado no polimento de vidros. Quando utilizado na forma de uma mistura com óxido de ferro e sílica, é conhecido como esmeril. Devido ao seu alto ponto de fusão, maior de 2000 C, é usado como material refratário no revestimento de fornos e também na preparação de utensílios para realizarmos reações a altas temperaturas.

O  $Ga_2O_3$  e o  $Ga(OH)_3$  são anfóteros, sendo este último branco e gelatinoso. Ele pode formar galatos.  $Tl_2O_3$  e  $In_2O_3$  são básicos e não formam hidratos e hidróxidos. O hidróxido de tálio, por possuir um estado de oxidação

Cianocobalamina –  
Vitamina B12  
CC<sub>63</sub>H<sub>53</sub>CoN<sub>14</sub>O<sub>14</sub>P



**O efeito do par inerte** se refere ao fato de que um elétron de valência em um orbital  $s$  possui uma carga nuclear efetiva maior devido ao baixo efeito de blindagem de orbitais  $d$  do que orbitais  $p$  e, como resultado, eles estão mais fortemente atraídos pelo núcleo. Como exemplo, temos o caso de Tl, que apresenta configuração eletrônica  $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$  e, portanto, apresenta o estado de oxidação I mais estável do que o III, ao contrário dos demais elementos do seu grupo.



O carvão vegetal é obtido no Brasil de forma artesanal em fornos abertos, que são bastante poluidores e expõem os trabalhadores destas carvoarias a sérios problemas de saúde. Já existem sistemas modernos que evitam a grande maioria destes problemas. Esta técnica é pouco difundida no Brasil.

I, é bastante diferente do comportamento químico dos demais elementos. Seu hidróxido é uma base forte e solúvel em água, mostrando mais semelhança com os elementos do grupo 1.

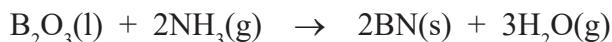
#### 8.4. Compostos com o enxofre

Para esta classe de compostos, chamamos a atenção para a formação de sulfetos com os elementos gálio, índio e tálio. O alumínio forma apenas o  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , que hidrolisa rapidamente, em solução aquosa, formando o hidróxido de alumínio e  $\text{H}_2\text{S(g)}$ .

Os sulfetos dos demais elementos pesados são usados como semicondutores, fotocondutores ou emissores de luz. Eles se apresentam em diferentes estruturas.

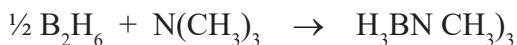
#### 8.5. Compostos com nitrogênio

Quando analisamos o nitreto de boro BN, observamos que é isoeletrônico com dois átomos de carbono, CC, isto é, ambos têm 12 elétrons. Um primeiro destaque que podemos mostrar é que o carbono, que possui as formas alo-trópicas do grafite e do diamante, o nitreto de boro hexagonal, BN, obtido pela reação mostrada na equação 4.16, apresenta uma estrutura semelhante à do grafite. Este composto é o mais estável, sendo conhecido há mais de um século. É também conhecido por  $\alpha$ -BN.



Em pressões e temperaturas elevadas (60kbar e 2000 C), o BN tipo grafito muda para uma estrutura cúbica mais densa. O nitreto de boro, nesta forma, é duro como o diamante. Sua dureza mecânica é menor do que a do carbono. É conhecido como cúbico, esfalerita, ou  $\beta$ -BN, e foi preparado pela primeira vez em 1957. Outra forma que pode ser obtida é a  $\gamma$ -BN, que foi preparada em 1963.

O boro apresenta outros compostos com o nitrogênio que são similares aos compostos do carbono. Podemos destacar os aminoboranos, que são semelhantes aos hidrocarbonetos e são preparados pela reação ácido-base de Lewis, onde um composto de boro é o ácido de Lewis, e um composto nitrogenado é a base.



Chamamos a atenção que, apesar das semelhanças entre os compostos, eles apresentam propriedades bastante diferentes, como, por exemplo, o  $\text{H}_3\text{NBH}_3$ , sólido de pressão de vapor pequena; e o  $\text{H}_3\text{CCH}_3(\text{C}_2\text{H}_6)$ , gasoso em condições normais de temperatura e pressão. O análogo do ácido propiônico, o aminocarboxiborano, apresenta atividade fisiológica, sendo, inclusive, usado como inibidor de tumores e na redução de colesterol.

## 8.6. Compostos com os metais

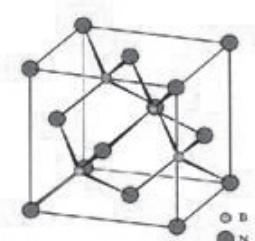
Podemos destacar uma variedade de organometálicos com estes elementos, como os organoboranos e os organoalumínio.

## 9. Grupo do Carbono – Grupo 14

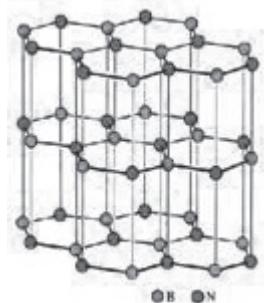
Os elementos deste grupo comportam-se desde um não-metal, como o carbono, até como metais, tais como o estanho e o chumbo. Temos também semimetais, como o silício e o germano. Todos são muito comuns, exceto o germânio, que é encontrado como o menor constituinte de alguns minérios e traços em alguns carvões. O carbono, conhecido desde a pré-história como carvão vegetal, é oriundo da combustão de matérias orgânicas. O carbono ocorre em todos os organismos vivos e em depósitos de carvão, óleo ou alcatrão. O carvão tem duas origens: vegetal e mineral. O carvão vegetal é assim chamado por ser obtido da combustão de vegetais. O carvão mineral é obtido em depósitos provenientes de florestas soterradas há mais de 300 milhões de anos. Ele também é encontrado em rochas calcárias na forma de calcita,  $\text{CaCO}_3$ ; Magnesita,  $\text{MgCO}_3$ ; e dolomita,  $[\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3]$ . O carbono, apesar de existirem registros desde tempos remotos, e mesmo o diamante, tendo sido considerado pedra preciosa há milhares de anos, somente foi reconhecido como elemento químico no final do século XVIII. O silício é o segundo elemento mais abundante em peso da crosta terrestre, sendo encontrado nas mais diferentes formas, tais como areia, quartzo, ametista, ágata, asbestos, feldspato, argilas e micas (Veja no final da unidade as definições destes materiais e imagens. Fonte [pt.wikipedia.org/](http://pt.wikipedia.org/)). O elemento puro silício é obtido a partir do óxido de silício (sílica,  $\text{SiO}_2$ ) através da redução com carbono em fornos de arco elétrico.

O germânio ocorre na forma de minerais, que são muito raros. É encontrado em quantidades muito pequenas nos minérios de outros elementos e, no carvão, é obtido a partir das cinzas do carvão ou das poeiras liberadas no processo de obtenção do metal, a partir de minérios de zinco, estanho e chumbo, situados na escala de abundância na posição 49º e 36º lugar. Estes metais são de fácil extração devido ao fato de se encontrarem concentrados nos seus minérios. O estanho é encontrado na cassiterita,  $\text{SnO}_2$ , e o chumbo no minério, chamado galena,  $\text{PbS}$ .

Os elementos deste grupo possuem diversas aplicações. O carbono, por ser o material fundamental da vida, tem aplicações na química inorgânica na forma de negro de fumo, coque, grafita, carbonatos, dióxido de carbono, monóxido de carbono (como gás combustível), uréia,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , carbeto de cálcio,  $\text{CaC}_2$ , cianamida de cálcio,  $\text{CaCN}_2$ , dissulfeto de carbono,  $\text{CS}_2$ . Podemos também destacar os compostos organometálicos, carbonil, nome dado ao monóxido de carbono quando este atua como uma base de Lewis (ligante) em compostos de coordenação, e complexos com ligantes doadores de elétrons  $\pi$ . O silício é



Nitreto de boro cúbico



Nitreto de boro hexagonal

usado em cimentos, cerâmicas, tijolos, vidros e polímeros (silicones). Quando em alto grau de pureza, é usado na indústria de microeletrônica, como transistores e “chips” de computadores. O germânio é também usado na indústria de microeletrônica, sendo considerado o melhor semicondutor o estanho que, devido à alta resistência à corrosão, é usado para revestir o aço. A sua liga com o cobre, conhecida como bronze, em alta concentração de estanho é usada na fabricação de sinos. Ele também é usado na produção de diferentes tipos de vidros e como solda na forma de uma liga de estanho e chumbo. O chumbo, devido a sua toxidez, teve sua utilização em encanamentos limitada em alguns países. É usada como solda e na fabricação de vidros, em munições e, por sua alta densidade, como blindagem em radiações ionizantes.

Mostramos na tabela 15 algumas propriedades físicas destes elementos, e, na tabela 16, encontramos dados sobre a abundância deles na crosta terrestre.

Tabela 15

Propriedades dos elementos do grupo 14						
Elemento	Energia de ionização kJmol <sup>-1</sup>	Elétron afinidade kJmol <sup>-1</sup>	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Eletronegatividade de Pauling	$\varepsilon^{\circ}$ (V) potencial de redução**
Carbono	1086	122	4100	Sublima	2,544	-
Silício	789	134	1420	3280	1,916	-0,84
Germânio	762	120	945	2850	1,994	-03
Estanho	709	120	232	2623	1,824	-0,14
Chumbo	716	35	327	1751	1,854	-0,126

Tabela 16

Dados sobre nome, símbolo, abundância relativa classificatória, estrutura - G grafite, D diamante, M metálica, Estado de oxidação entre parêntese é a forma menos estável						
Elemento	Símbolo	Abundância ppm	Abundância relativa	Estruturas dos elementos	Estados de Oxidação	Disponibilidade
Carbono	C	180	170	G, D	IV	Comum
Silício	Si	272.000	20	D	IV	Comum
Germânio	Ge	1,5	540	D	(II), IV	Raro
Estanho	Sn	2,1	490	D, M	II, IV	Comum
Chumbo	Pb	13	360	M	II, (IV)	Comum

Como podemos ver na tabela 16, os elementos do grupo 14 apresentam o estado de oxidação IV como o mais estável, com exceção do chumbo, cujo estado de oxidação II é o mais estável. O germânio também apresenta o estado de oxidação II, mas é instável e o estanho pode apresentar os dois estados de oxidação (II e IV).

Até 1985, o carbono apresentava apenas as duas formas alotrópicas que são encontradas na natureza, conhecidas como diamante e grafite. Outras formas como o “buckminster” fulereno, que são considerados como “cluster” do carbono, são em formato de esfera. Dentre estes clusters, ainda

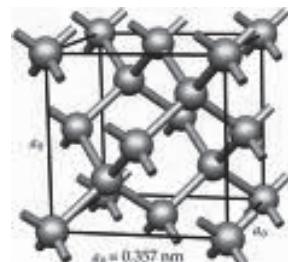
**Alotropia** (do grego *allos*, outro; e *tropos*, maneira) foi um nome criado por Jöns Jacob Berzelius e que hoje designa o fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar substâncias simples diferentes. As substâncias simples distintas são conhecidas como *alótropos*. Cluster - aglomerados

podemos detectar os nanotubos de carbono. Pelo conceito de formas alotrópicas, podemos então considerar que todas estas formas são alotrópicas do carbono. Entretanto, somente foram descobertos depósitos naturais em algumas regiões onde caíram antigos meteoros. Destas formas, o grafite é termodinamicamente a mais estável. A sua estrutura consiste de camadas fundidas de anéis de seis membros. O carbono nestas camadas apresenta-se com uma hibridização  $sp^2$ , sendo as mesmas unidas entre si através de ligações  $\pi$ , utilizando os orbitais  $p$  que não participam da hibridização e, portanto, perpendiculares às camadas, caracterizando assim uma densidade de elétrons  $\pi$  delocalizados entre elas. O diamante apresenta uma estrutura rígida tetraédrica, resultando ser extremamente duro, a mais dura substância encontrada naturalmente. Os fulerenos caracterizam-se por serem aglomerados de 32, 50, 60, 70, 76 e 80 átomos de carbono. O  $C_{60}$  foi sintetizado em 1985 e apresenta-se com muita semelhança a uma bola de futebol desde que possui anéis de 5 e 6 membros interligados. São compostos covalentes solúveis em solventes orgânicos, são reduzidos eletro-quimicamente, reagem com os elementos do grupo 1 (por exemplo,  $K_3C_{60}$ ). Abaixo da temperatura de 18 K, apresenta-se como supercondutor. Variações estruturais dos fulerenos foram desenvolvidas. Podemos destacar os nanotubos, megatubos, polímeros, e outras estruturas.

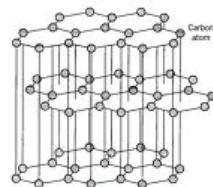
### 9.1. Diferenças entre o carbono e os outros elementos do grupo

O carbono, como primeiro elemento do grupo,

1. Apresenta, como vimos na tabela 15, maior eletronegatividade, maior energia de ionização, sendo menor e mais covalente e menos metálico.
2. Pode formar no máximo 4 ligações covalentes, utilizando os orbitais  $s$  e  $p$ .
3. Forma ligações múltiplas  $p\pi-p\pi$  tais como  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $C=S$  e  $C\equiv N$ . Os demais elementos não formam ligações  $p\pi-p\pi$ , mas especialmente o silício forma ligações  $p\pi-d\pi$ . Nos composto de Si-N e Si-O, isto acontece e o composto  $N(SiH_3)_3$  é planar enquanto que o  $N(CH_3)_3$  é piramidal.
4. Tem a capacidade de formar cadeia (catenação) enquanto que com os demais isto não acontece, o que se justifica pela energia de ligação (Tabela 17).
5. Possui com o silício elétron  $s$  e  $p$  enquanto que os demais, germânio, estanho e chumbo, têm orbitais 3d, 4d, e 5d completos, respectivamente. O fato de o silício ter orbital 3d vazio torna sua química diferente com o carbono, assim como com os demais elementos. Os elementos Ge, Sn e Pb variam de maneira progressiva.



diamante



grafite



Fulereno –  $C_{60}$

Supercondutividade (SC) é uma propriedade física. Característica intrínseca de certos materiais, quando se esfriam a temperaturas extremamente baixas, para conduzir corrente sem resistência nem perdas, funcionando também como um diamagneto perfeito abaixo de uma temperatura crítica.

Tabela 17

Formação de cadeias no grupo do carbono		
Ligação	Energia de ligação kJmol <sup>-1</sup>	Observações
C-C	348	Forma cadeias
Si-si	297	Forma poucas cadeias, até Si <sub>8</sub> H <sub>18</sub> para hidretos e com os halogênios Si <sub>16</sub> F <sub>34</sub> , Si <sub>6</sub> Cl <sub>14</sub> , Si <sub>4</sub> Br <sub>10</sub>
Ge-Ge	260	Com hidretos até Ge <sub>6</sub> H <sub>14</sub> e com o cloro Ge <sub>2</sub> Cl <sub>16</sub>
Sn-Sn	240	Com hidretos somente Sn <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .

## 9.2. Compostos dos elementos do grupo 14

Os elementos do grupo 14 formam também diferentes tipos de compostos com os elementos dos outros grupos. Iniciaremos a análise com os compostos com o hidrogênio, que são os *hidretos*.

### 9.2.1. Hidretos

Todos os elementos formam hidretos do tipo XH<sub>4</sub>, onde X é C, Si, Ge, Sn, e Pb, destacando o carbono e o silício, que formam compostos em cadeia, como já justificamos, devido à alta energia de ligação C-C (principalmente) e Si-Si.

#### 9.2.1.1. Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos é o nome dado ao hidretos formados com o carbono que recebem a fórmula geral C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Os estudos em detalhe destes compostos são feitos na área de estudos *Química Orgânica*.

#### 9.2.1.2. Silanos

Como já chamamos a atenção na tabela 4.17, a energia de ligação X-X diminui quando aumentamos o número atômico no grupo e, consequentemente, diminui a capacidade de formar cadeias. O Si, forma cadeia até o Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Os silanos, como são chamados, mostram-se diferentes dos seus análogos do carbono, como, por exemplo, o Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, que é um líquido nas condições normais de temperatura e pressão, com ponto de ebulição de 53 C, enquanto que o C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> é um gás nas mesmas condições. Os silanos hidrolisam-se facilmente com a água e reagem rápido com ácido forte ou em traços de bases. O silano SiH<sub>4</sub>, quando comparado ao CH<sub>4</sub>, mostra-se mais reativo com halogênios, inflama-se ao ar e hidrolisa com a água. As explicações para estas observações são baseadas em fatores, tais como: maior raio atômico do Si, maior polaridade na ligação Si-H e a existência do orbital 3d.

#### 9.2.1.3. Hidretos com Ge, Sn e Pb

A catenação diminui com os elementos mais pesados, assim como a estabilidade dos hidretos. O GeH<sub>4</sub> e o SnH<sub>4</sub> podem ser sintetizados, assim como o PbH<sub>4</sub>, mas este último apenas em quantidade de traços. Hidretos de germânio de fórmula geral Ge<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> também foram preparados até n=5. São gases in-

colores ou líquidos voláteis. Em relação aos silanos, são menos voláteis e inflamáveis, não reagem com a água ou solução aquosa dos ácidos ou álcalis.

Com a presença de grupamentos alquila ou arila, os hidretos dos elementos são estabilizados.

### 9.3. Compostos com halogênios

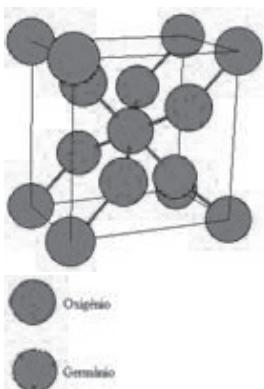
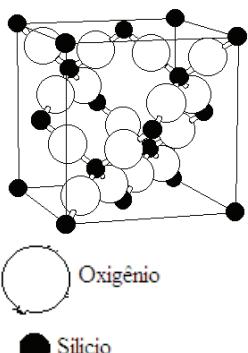
Todos os elementos do grupo, exceto o chumbo, formam compostos com os halogênios na forma de tetrahaletos, tendo estrutura tetraédrica. O chumbo forma di-haletos.

Os tetrahaletos de carbono, todos os cloretos, brometos e iodetos, assim como o  $\text{SiF}_4$  e o  $\text{GeF}_4$ , são covalentes e voláteis. A volatilidade e a estabilidade caem de maneira regular com o aumento da massa molecular do tetra-haleto. O  $\text{SnF}_4$  e o  $\text{PbF}_4$  são sólidos não voláteis, sendo que o fluoreto de estanho funde a 705 C e o de chumbo sublima a 600 C.

Dentre os tetrahaletos do carbono, podemos destacar o tetrafluoreto de carbono, por ser inerte. Outros fluoretos de carbono podem ser obtidos, tais como o hexafluoretano  $\text{C}_2\text{F}_6$ , e o tetrafluoroetileno  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Este último polymeriza a altas pressões, formando o politetrafluoroetileno (PTFE), conhecido comercialmente por *teflon*. Devido à propriedade de ser inerte à reatividade, ser denso, ser bom dielétrico, ter baixo coeficiente de fricção, ele apresenta diversas aplicações domésticas (panelas anti-adherentes, lâminas de barbear) e em laboratórios. Outros haletos que possuem diversas aplicações, por serem inertes quimicamente e isentos de toxidez, são os chamados clorofluorocarbono (CFCs), tais como  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ . Foram durante muito tempo largamente usados como fluidos para refrigeração, propelentes de aerossóis e para limpar placas de computador, mas detectou-se que, em grandes altitudes e na presença de radiação solar, eles formavam radicais livres e, portanto, são muito reativos. A diminuição da camada de ozônio, responsável pela proteção das radiações solares nocivas aos seres humanos, é uma reação atribuída aos CFCs. Outro efeito prejudicial ao meio ambiente é que ele, apesar de estar em menor concentração do que o  $\text{CO}_2$ , apresenta um maior efeito estufa.

### 9.4. Compostos com oxigênio

Os elementos do grupo do carbono podem formar uma variedade grande de compostos com o oxigênio, desde óxidos, oxiânions e oxihaletos, conforme mostramos na Tabela 18.



Após este resumo sobre os compostos do grupo em estudo com o oxigênio, discutiremos alguns compostos e/ou classe de compostos.

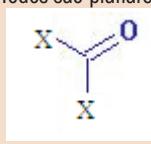
- **Monóxido de carbono CO:** É um gás incolor, inodoro e tóxico. Pode ser preparado em laboratório pela desidratação do ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) com ácido sulfúrico concentrado. Este gás pode ser detectado através da cor azul que produz em combustão ou pela redução de  $\text{PdCl}_2$  e  $\text{I}_2\text{O}_5$ . A redução do pentóxido de diodo  $\text{I}_2\text{O}_5$  pelo CO leva à formação do  $\text{I}_2$ , que pode ser determinado por titulação com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , e, portanto deduzirmos a quantidade de CO presente. A toxidez deste gás deve-se ao fato de ele competir com o oxigênio e formar um complexo mais estável do que a oxihemoglobina levando o ser humano à inconsciência e, posteriormente, à morte por deficiência de oxigênio no organismo. O CO é também usado como combustível devido à grande quantidade de energia liberada na reação de combustão.



Na química dos compostos de coordenação com os elementos do bloco *d*, ele atua como ligante, formando uma variedade de complexos chamados complexos carbonílicos. Dentre os compostos organometálicos, o monóxido de carbono é um ligante bastante estudado.

- **Dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ :** Gás incolor e inodoro, formado pelos mais diferentes processos industriais, tais como a produção de amônia, a fermentação em cervejarias, gases liberados na calcinação do calcário em fornos de cal, e outros. É absorvido em solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou etanolamina. O gás obtido é comercializado na forma líquida ou sólida. É muito usado como agente refrigerante, na forma sólida (gelo seco) para congelar carnes, alimentos e sorvetes. É também usado na carbonatação de refrigerantes, cervejas e outras bebidas. A determinação do dióxido de carbono é feita através da reação com água de cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ou água de bário,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , formando  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{BaCO}_3$ , respectivamente. Sendo ele um óxido ácido, reage com bases, formando sais. Outro aspecto a ser considerado neste óxido é a importância nos sistemas biológicos, como a fotossíntese. Nas plantas verdes, ele reage com a água na presença da luz solar, tendo como produto desta reação a glicose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , e o oxigênio. Esta energia inversa produz energia quando respiramos. Infelizmente, a presença do  $\text{CO}_2$  na atmosfera tem aumentado bastante devido aos mais diferentes processos utilizados pelo homem moderno, levando ao problema chamado efeito estufa.

Tabela 18

Compostos com oxigênio do grupo do carbono			
Composto	Propriedades	Estrutura	Observação
<b>Dióxidos</b>			
$\text{CO}_2$	Ácido fraco monômero	Linear $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Ligaçāo $p\pi-p$ entre elementos do primeiro período.
$\text{SiO}_2$	Ácido fraco, não volátil	Estrutura da $\beta$ -cristabolita coordenação 4:2	Existe uma fraca ligação $p\pi-d$ , mas não em óxidos
$\text{GeO}_2$	Anfótero	Duas formas: uma como na sílica 4:2 e outra como a estrutura do rutilo 6:3	A razão dos raios Ge/O está no limite entre a estrutura hexa e tetra coordenada.
$\text{SnO}_2$	Anfótero	Estrutura do rutilo	
$\text{PbO}_2$	Inerte aos ácidos e às bases	Estrutura do rutilo	Forte agente oxidante
<b>Outros óxidos (excluindo os monóxidos)</b>			
$\text{C}_3\text{O}_2$	Subóxido de carbono, descoberto em 1904	Polimérica* contendo como monômero $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$	A molécula contém ligações $\pi$ do tipo do $\text{CO}_2$
$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Chumbo vermelho. Oxidante, contém ambos Pb(IV) e Pb(II)	A estrutura consiste de unidades de $\text{Pb}^{IV}\text{O}_6$ octaédrica ligadas em cadeia e ligadas à unidade tetraédrica de $\text{Pb}^{II}\text{O}_3$	
<b>Oxiânions</b>			
Carbonatos	$\text{CO}_3^{2-}$	Planar com ligações $\pi$	Ligações $p\pi-p\pi$ entre C e O
Silicatos	Uma grande variedade	Formados de unidades de $\text{SiO}_4$	
Germanatos	Variedade de espécies	Contém ambas as unidades $\text{GeO}_4$ e $\text{GeO}_6$	Comparadas às formas do dióxido de germânio
Estanhatos e plumbatos	$\text{M(OH)}_6^{2-}$	Contém unidade octaédrica de $\text{MO}_6$	
<b>Oxihaletos</b>			
$\text{COF}_2$	p.e. -83 C	Todos são planares 	Rapidamente hidrolisado Muito venenosos: têm sido usados como solventes não aquosos
$\text{COCl}_2$	Estável		
$\text{COBr}_2$	Vapores no ar		
<b>Outros oxihaletos mistos são conhecidos, como, por exemplo, <math>\text{COClBr}</math></b>			
Oxihaletos de silício			

Todos têm ligações simples contendo a cadeia Si-O-Si-O- como, por exemplo,  $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{OSiCl}_2)_n-\text{OSiCl}_3$  com  $n = 4, 3, 2, 1$  ou anéis do tipo  $(\text{SiOX}_2)_4$ , onde X= Cl e Br.

\* Estrutura desvendada por cientistas alemães em 2004 - [http://lques.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lques\\_news/lques\\_news\\_cit/lques\\_news\\_2004/lques\\_news\\_novidades\\_502.html](http://lques.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lques_news/lques_news_cit/lques_news_2004/lques_news_novidades_502.html). Acesso em 13/05/2010

## Saiba mais



### O Efeito Estufa e o Aquecimento Global

O aquecimento global é o aumento da temperatura terrestre (não só numa zona específica, mas em todo o planeta). Acredita-se que esse aumento, objeto de preocupação da comunidade científica, seja devido ao uso de combustíveis fósseis e a outros processos em nível industrial, que levam à acumulação na atmosfera de gases propícios ao efeito estufa, tais como o dióxido de carbono, o metano, o óxido de azoto e os CFCs.

Há muitas décadas que se sabe da capacidade do dióxido de carbono reter a radiação infravermelha do Sol na atmosfera, estabilizando, assim, a temperatura terrestre por meio do efeito estufa, mas, ao que parece, isto em nada preocupou a humanidade, que continuou a produzir enormes quantidades deste e de outros gases de efeito estufa.

A grande preocupação são os elevados índices de dióxido de carbono. Medidos desde o século passado, tendem a aumentar e podem provocar um aumento na temperatura terrestre suficiente para trazer graves consequências à escala global, pondo em risco a sobrevivência dos seus habitantes.

Na realidade, desde 1850, temos assistido a um aumento gradual da temperatura global, fato que pode também ser causado pela flutuação natural desta grandeza. Tais flutuações têm ocorrido naturalmente durante várias dezenas de milhões de anos ou, por vezes, mais bruscamente, em décadas. Estes fenômenos naturais bastante complexos e imprevisíveis podem ser a explicação para as alterações climáticas que a Terra tem sofrido, mas também é possível e mais provável que estas mudanças estejam sendo provocadas pelo aumento do efeito estufa, devido basicamente à atividade humana.

Para que se pudesse compreender plenamente a causa deste aumento da temperatura média do planeta, foi necessário fazer estudos exaustivos da variabilidade natural do clima. Mudanças, como as estações do ano, às quais estamos perfeitamente habituados, não são motivos de preocupação.

Na realidade, as oscilações anuais da temperatura que se tem verificado neste século estão bastante próximas das verificadas no século passado e, tendo os séculos XVI e XVII sido frios (numa escala de tempo bem mais curta do que engloba idades do gelo), o clima pode estar ainda a se recuperar dessa variação. Desta forma, os cientistas não podem afirmar que o aumento de temperatura global esteja de alguma forma relacionado com um aumento do efeito estufa, mas, no caso dos seus modelos para o próximo século estarem corretos, os motivos para preocupação serão muitos.

Segundo as medições da temperatura, feitas a partir dos anéis de árvores, de sedimentos em lagos e nos gelos, em épocas anteriores a 1860, desde quando se tem feito o registro das temperaturas em várias áreas do globo, o aumento de 2 a 6 °C que se prevê para os próximos 100 anos seria maior do que qualquer aumento de temperatura registrado desde o aparecimento da civilização humana na Terra. Desta forma torna-se quase certo que o aumento da temperatura que estamos enfrentando é causado pelo homem e não se trata de um fenômeno natural.

No caso de não se tomarem medidas drásticas de forma a controlar a emissão de gases de efeito estufa é quase certo que teremos que enfrentar um aumento da temperatura global que continuará, indefinidamente, e cujos efeitos serão piores do que quaisquer efeitos provocados por flutuações naturais, o que quer dizer que iremos provavelmente assistir às maiores catástrofes naturais (agora causadas indiretamente pelo homem) registradas no planeta.

A criação de legislação mais apropriada sobre a emissão dos gases poluentes é de certa forma complicada por também existirem fontes de dióxido de carbono naturais

(que manteve a temperatura terrestre estável desde idades pré-históricas), o que torna também o estudo deste fenômeno ainda mais complexo.

Há ainda a impossibilidade de comparar diretamente este aquecimento global com as mudanças de clima passadas devido à velocidade com que tudo está acontecendo. As analogias mais próximas que podem ser estabelecidas são com mudanças provocadas por alterações abruptas na circulação oceânica ou com o drástico arrefecimento global, que levou à extinção dos dinossauros. O que existe em comum entre todas estas mudanças de clima são extinções em massa por todo o planeta, tanto no nível da fauna como da flora. Esta analogia vem reforçar os modelos estabelecidos, que preveem que tanto os ecossistemas naturais como as comunidades humanas mais dependentes do clima seriam fortemente pressionados e postos em perigo.

## 9.5. Óxidos de silício – $\text{SiO}$ e $\text{SiO}_2$

O dióxido de silício é muito abundante na crosta terrestre, sendo encontrado nas mais diferentes formas, as mais comuns são a areia e o quartzo. O tipo de ligação  $\pi$  envolvida é  $p\pi$ - $d\pi$ , diferente da encontrada nos compostos de carbono, que são do tipo  $p\pi$ - $p\pi$ . Como já mencionamos, o dióxido de silício forma estruturas tridimensionais as mais variadas possíveis, sendo o  $\alpha$ -quartzo a mais comumente encontrada.

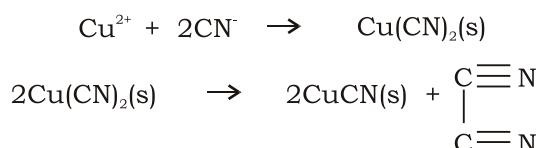
## 9.6. Carbетos

Este tipo de composto é formado com elementos menos eletronegativos do que o carbono, exceto aqueles formando com N, P, O, S e halogênios. Eles podem ser divididos em três categorias:

- **Carbetos iônicos ou salinos:** são formados com os elementos dos grupos 1, 2 e 3 da tabela periódica. Eles são incolores, sólidos, cristalinos, não conduzem a corrente elétrica no estado sólido. São hidrolisados pela água ou por ácido fraco, produzindo hidrocarbonetos. Podem ser subclassificados de acordo com o hidrocarboneto formado.
- **Carbetos interticiais ou metálicos:** são formados com os metais de transição e possuem composição variável. Estes carbetos metálicos, duros e quimicamente inertes, têm aparência lustrosa, alta condutância elétrica, alto ponto de fusão. Devido ao pequeno tamanho do carbono, eles são acomodados na rede cristalina do metal.
- **Carbetos covalentes:** Estes carbetos têm como seus principais exemplos os hidrocarbonetos. Dois outros importantes carbetos são o carbeto de silício, vendido sob o nome comercial de carborundo SiC. Sua estrutura é semelhante a do diamante. Nesta estrutura, os átomos de C e Si alternam-se, produzindo uma rede cristalina inerte extremamente dura e alta temperatura de dissociação. O outro é o carbeto de boro  $\text{B}_4\text{C}$ , com propriedade muito similar e uma complexa rede cristalina. Ambos são formados a partir da redução dos respectivos óxidos com carbono em fornos elétricos.

## 9.7. Compostos com Nitrogênio

Muitos destes compostos são extremamente venenosos e requerem muito cuidado com o manuseio, pois acidentes podem levar à morte. O cianogênio ( $\text{CN}_2$ ) é produzido pela mistura de soluções concentradas de cianeto de potássio e sulfato de cobre(II). O cianeto de cobre(II) precipita e, em seguida, sofre redução formando o cianeto de cobre(I) e o cianogênio.



Pode também ser produzido pela decomposição térmica do cianeto de mercúrio(II), formando o  $\text{Hg(g)}$  e o cianogênio.

O cianogênio é um gás incolor, extremamente venenoso com ponto de ebulição de -21 C. É solúvel em água e hidrolisa lentamente, podendo formar diferentes compostos, tais como oxalato de amônio, ácido hidro-cianídrico ( $\text{HCN}$ ) e ácido fulminico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ). Com álcalis, reage produzindo cianeto e cianato. Quando é aquecido na presença de metal, pode formar cianetos ( $\text{KCN}$ ).

O ácido tiocianídrico e o tiocinato podem ser obtidos pela reação do cianeto de potássio fundido na presença de enxofre.

## 10. Grupo do Nitrogênio – Grupo 15

Os elementos do grupo 15 – grupo do nitrogênio que mostra a mesma tendência que já observamos nos grupos 13 e 14 quando o primeiro elemento nitrogênio é um não metal, assim como o fósforo, e a tendência de termos metais aumenta para os elementos pesados, apesar desta tendência não ser tão explícita como nos grupos já estudados, principalmente no que se refere à condutividade elétrica. Uma diferença marcante neste grupo é o fato de o nitrogênio ser gasoso, uma molécula diatômica tendo uma tríplice ligação enquanto que os demais elementos do grupo são sólidos. Exceto o nitrogênio e o bismuto, que são encontrados em apenas uma forma, os demais apresentam diversas formas alotrópicas. O fósforo apresenta-se com quatro formas alotrópicas: duas formas brancas, uma vermelha e uma preta. A estrutura do fósforo branco consiste de unidades  $\text{P}_4$  na forma de um tetraedro. Existem evidências que estas unidades também estão presentes nos estados líquido e gasoso. Através de variações de temperatura, podemos chegar às outras formas. O fósforo branco é altamente venenoso, queima espontaneamente ao ar, produzindo o pentóxido de fósforo, e causa queimaduras quando em contato com a pele. O fósforo vermelho é relativamente estável, sendo usado para fazer palitos de fósforo, projéteis luminosos,

pesticidas, fogos de artifício e outros produtos. Os fosfatos, são usados como fertilizantes.

Arsênio e antimônio cada um ocorre em duas formas alotrópicas. A forma cinza é a mais estável, a qual é similar a do fósforo, tendo a estrutura de tetraedro. Também no estado de vapor é encontrada a forma  $\text{As}_4$ . Antimônio e bismuto têm também a mesma forma. Todos os três elementos têm aparência metálica, são quebradiços e moderadamente condutores, sendo que o arsênio destaca-se dentre eles por apresentar maior condutividade elétrica, apesar de ainda ser bem menor do que a do cobre.

Encontramos o nitrogênio na forma de três ânions:  $\text{N}^3$  (nitreto),  $\text{N}_3^-$  (azida) e  $\text{N}^2$ .

O nitrogênio é o mais abundante dos elementos na atmosfera terrestre, cerca de 78,1% em volume. Ele somente foi isolado do ar em 1772. O fósforo foi isolado da urina, em 1669, por H. Brandt. Não se sabe uma data precisa de quando os demais elementos foram isolados, mas isto aconteceu bem antes de ter-se isolado o nitrogênio e o fósforo. Temos relatos sobre estes elementos desde o tempo dos alquimistas, no século XV.

O nitrogênio no estado gasoso é, em grande escala, um subproduto da extração do oxigênio da atmosfera. Ele tem sido usado como agente refrigerante, em estado líquido; na manipulação de materiais sensíveis ao ar; na produção de amônia, pelo processo de Haber. A amônia, por sua vez, é usada como fertilizante, assim como seus derivados: a uréia, o nitrato de amônia e outros. A amônia é também usada como componente de produtos de limpeza, assim como na produção de ácido nítrico.

O fósforo é obtido pela redução de fosfatos minerais usando carbono. O ácido fosfórico é também obtido de rocha fosfática da família dos minerais de apatitas,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$ , e  $\text{F}$ , fluoroapatita,  $\text{X}=\text{F}$  ou hidroxiapatita  $\text{X}=\text{OH}$ ).

Arsênio, antimônio e bismuto são obtidos a partir de minérios de sulfeto, sendo o realgar  $\text{As}_4\text{S}_4$ , ouro-pigmento;  $\text{As}_2\text{S}_3$ , arsenolita;  $\text{As}_2\text{O}_3$ , arsenopirita,  $\text{FeAsS}$ . Pode também ser obtido das poeiras das chaminés das fundições de cobre e chumbo ou pelo aquecimento dos minérios na presença de oxigênio.



O antimônio é obtido dos minerais estibinita  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  e ulmanita  $\text{NiSbS}$ . O aquecimento do minério na presença de raspas de ferro é possível obter o elemento Sb puro.



O bismuto está presente nos minérios bismita  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e bismutinita  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . É obtido como subproduto da obtenção de cobre, estanho, chumbo e zinco.

Apresentamos nas tabelas seguintes as propriedades dos elementos (Tabela 19), assim como a sua abundância na crosta terrestre (Tabela 20).

Tabela 19

Propriedades dos elementos do grupo 15* funde à pressão de 38,6 atm – sublima em 615 °C a 1 atm.						
Elemento	1ª Energia de ionização kJmol <sup>-1</sup>	Elétron afinidade kJmol <sup>-1</sup>	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Eletronegatividade de Pauling	$\varepsilon^0$ (V) potencial de redução**
N	1402	-7	-210	-195,8	3,066	
P	1012	72	44	280,5	2,053	
As	947	78	816*	Sublima a 615	2,211	
Sb	834	103	613	1587	1,984	
Bi	703	91	271	1564	$\approx 2,01$	

Tabela 20

Dados sobre nome, símbolo, abundância relativa classificatória, estrutura – G grafite, D diamante, M metálica, Estado de oxidação entre parêntese é a forma menos estável					
Elemento	Símbolo	Abundância ppm	Abundância relativa	Estados de Oxidação	Disponibilidade
Nitrogênio	N	19	33º	-III, -II, -I, 0, II, III, IV, V	Comum
Fósforo	P	1.120	11º	III, V	Comum
Arsênio	As	1,8	52º	III, V	Comum
Antimônio	Sb	0,20	64º	III, V	Comum
Bismuto	Bi	0,008	71º	III, V	

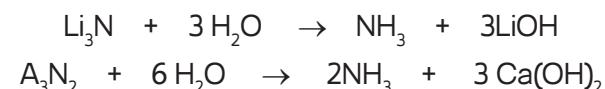
Chamamos a atenção para o fato de que, apesar de o nitrogênio ser o elemento mais abundante na atmosfera terrestre, ocupa apenas a posição 33º em relação a todos os elementos.

## 10.1. Compostos Binários

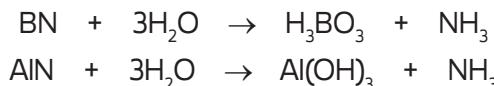
### 10.1.1 Nitretos

Nitretos são compostos binários do nitrogênio que contêm elementos mais eletropositivos ou menos eletronegativos do que o nitrogênio. Estes compostos são classificados em salinos, covalentes e intersticiais.

Os compostos salinos são aqueles formados entre o nitrogênio e os metais alcalinos (grupo 1) e os metais alcalinos terrosos (grupo 2). Sendo o íon nitreto N<sup>3-</sup> altamente carregado, ele é bastante polarizado. Portanto, considerar que existe uma tendência de eles apresentarem um caráter covalente muito acentuado. Do grupo 1, somente o nitreto com o lítio é considerado como tendo alto caráter iônico. Todos os metais alcalinos reagem com o nitrogênio por aquecimento, tendo como produto o M<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Eles hidrolisam formando a amônia e o hidróxido do metal.



- Nitreto covalente:** Os óxidos e halogênios de nitrogênio, assim como a amônia ( $\text{NH}_3$ ) e o cianogênio ( $\text{CN}_2$ ), são considerados nitretos covalentes. Boro e alumínio formam, em altas temperaturas, os nitretos, cuja reação de hidrólise produz amônia.



Podemos ainda citar os nitretos do Si, Ge e Sn, todos com formulação  $\text{X}_3\text{N}_4$ . Os nitretos covalentes de Ge e Sn são obtidos indiretamente. O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é obtido através da reação do Si com o nitrogênio a 1300 C.

- Nitretos intersticiais:** Os metais de transição formam um grupo muito grande de nitretos. Encontramos compostos de formulação  $\text{MN}$ ,  $\text{M}_2\text{N}$  ou  $\text{M}_4\text{N}$ . Estes compostos são duros, conduzem a corrente elétrica, têm brilho e são inertes. São usados como materiais refratários.

### 10.1.2. Fosfetos, Arsenetos, Antimonetos e bismutetos

A interação direta do fósforo com quase todos os elementos (metais, não-metais e semimetais) dão compostos binários de quatro tipos: (i) Compostos moleculares e voláteis, principalmente com S, Se, e Te; (ii) Fosfates com pouco caráter iônico, por exemplo,  $\text{Na}_3\text{P}$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Sr}_3\text{P}_2$ . Estes e os fosfetos, como os metais alcalinos terrosos, lantanídeos e outros metais eletropositivos, geralmente sofrem hidrólise pela água produzindo  $\text{PH}_3$ ; (iii) Complexos poliméricos contendo ligações covalentes; (iv) Composto com metais de transição que são duros, com características de sólidos metálicos e polímeros amorfos. Arsênio e antimônio têm compostos similares, mas a tendência de formar compostos moleculares voláteis é muito menor e decresce na ordem  $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$ .

### 10.2. Hidretos

Todos os elementos do grupo formam hidretos do tipo  $\text{XH}_3$ . A estabilidade, a facilidade de ser formado e a basicidade decrescem do nitrogênio para os elementos mais pesados, conforme podemos detectar pela diminuição da energia e ligação X-H (Tabela 21). A grande estabilidade da amônia pode ser explicada com base na alta eletronegatividade do nitrogênio e a possibilidade de formar pontes de hidrogênio. Como já chamamos a atenção quando discutimos a formação de pontes de hidrogênio (Unidade IV, Hidrogênio), a amônia apresenta um ponto de ebulição e um ponto de fusão bastante diferente dos demais (Tabela 21).

Tabela 21

<b>Pontos de ebulação e de fusão para hidretos e energia de ligação X-H do grupo 15</b>					
Hidreto	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>	BiH <sub>3</sub>
Ponto ebulação C	-33,5	-87,7	-55	-17,1	20 Aprox
Ponto fusão C	-78	-132,8	-114	-88	-
Energia de ligação kJmol <sup>-1</sup>	391	322	247	255	

Outros hidretos do nitrogênio, tais como a hidrazina, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; hidroxalamina, NH<sub>2</sub>OH; e azida de hidrogênio, HN<sub>3</sub>, são conhecidos.

**Hidretos do fósforo, arsênio, antimônio e bismuto** – Como já chamamos a atenção, todos formam hidretos do tipo XH<sub>3</sub>. Fosfina (fosfano), PH<sub>3</sub>, pode ser preparado através da hidrólise em água dos fosfetos de metais eletropositivos ou pela hidrólise de fósforo branco com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH). Arsina (arsano), AsH<sub>3</sub>, Estibina (estibano), SbH<sub>3</sub> e bismutina (bismutano), BiH<sub>3</sub>, podem ser preparados pela hidrólise de seus compostos binários com metais eletropositivos com água ou ácidos diluídos.

A fosfina é uma molécula piramidal com um ângulo HPH de 93,7°. Quando pura, não inflama espontaneamente, entretanto, com a presença de traços de P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou P<sub>4</sub>, pode se inflamar. Como já citamos, ele é um gás extremamente venenoso. Diferente da amônia, é ligeiramente solúvel em água e não forma íon do tipo da amônia NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, em solução.

Arsina é um gás também muito venoso. Sua decomposição térmica leva à formação de arsênio que se deposita na forma de espelho metálico em superfície quente. Esta propriedade é usada para determinar-se qualitativamente a presença de arsênio. A estibina também comporta-se da mesma maneira, mas, por ser mais instável, ele forma o espelho metálico de estanho em uma temperatura menor. Este é conhecido como o teste de Marsh.

Todos os hidretos deste grupo são fortes agentes redutores. A estrutura molecular é piramidal, como já citamos, para a amônia e a fosfina. Na tabela 22, mostramos o ângulo de ligação H-X-H para estes hidretos. O fósforo forma outros hidretos, dos quais podemos destacar a difosfina P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> que, diferente do seu similar da amônia, a hidrazina, não tem propriedade básica.

Tabela 22

<b>Ângulo de ligação HXH nos hidretos</b>				
Hidreto XH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	AsH <sub>3</sub>	SbH <sub>3</sub>
Ângulo HXH	107,8°	93,6°	91,8°	91,3°

### 10.3. Haletos

Os haletos são conhecidos e encontrados nas formulações  $MX_3$  e  $MX_5$ , onde M é um elemento do grupo do nitrogênio; e X, um halogênio. Todos os trihaletos, exceto o  $PF_3$ , são sintetizados pela halogenação direta, mantendo-se o elemento em excesso. Os pentahaletos são preparados pela ação direta do halogênio em excesso sobre o elemento. Podemos também preparar haletos contendo misturas de halogênios, como, por exemplo,  $PF_2Cl$ ,  $PFCl_2$ ,  $PF_2Br$ ,  $PFBr_2$ ,  $PF_2I$  e  $SbBr_2I$ . Outros são conhecidos, mas não foram isolados, apenas detectados fotometricamente. Os trihaletos  $NBr_3$  e  $NI_3$  são instáveis, sendo mais fácil de obter na forma de amoníacos, como, por exemplo, o  $NI_3$ ,  $NH_3$ , que é explosivo, assim como o  $NBr_3$ , que é um óleo vermelho escuro. Os trihaletos são hidrolisados pela água e são voláteis, exceto o  $NF_3$ , que não hidrolisa em água, ácidos ou álcalis diluídos. No estado gasoso, apresentam-se com uma estrutura tetraédrica, tendo um par de elétrons isolados, como na amônia. Todos formam compostos covalentes, exceto os haletos com o bismuto, em que encontramos o  $BiF_3$  iônico e os demais, tendo um caráter intermediário, assim como também o  $SbF_3$ .

Os pentahaletos são conhecidos em menor número. Não encontramos nenhum deles com o nitrogênio; provavelmente devido ao seu pequeno tamanho e indisponibilidade de orbitais d, o que não acontece com os demais elementos. Encontramos pentahaletos com todos os halogênios com o fósforo, o fluoreto e o cloreto para o As e Sb e somente fluoreto ( $BiF_5$ ) com o bismuto. A mais provável estrutura para os pentahaletos é uma bipirâmide de base triangular. Esta estrutura é explicada usando-se a teoria da repulsão do par de elétrons (VSEPR). Prevendo que temos ângulos de ligação de  $90^\circ$  e de  $120^\circ$ . O comprimento de ligação M-X axial é de  $1,58\text{A}^\circ$  e as ligações equatoriais  $1,53\text{A}^\circ$ .

### Atividades de avaliação



1. Descreva os carbonatos existentes e seu uso.
2. Sobre silicatos, aborde os temas: ocorrência na crosta terrestre, classificação e silicatos na tecnologia.
3. Qual o significado do termo *catenação* e para quais elementos do grupo 14 este termo mais se aplica?
4. Pesquise sobre o processo de preparação e aplicações dos hidretos do nitrogênio: amônia, hidrazina, hidroxilamina e azida.

### 10.4. Compostos com o oxigênio

Compostos de oxigênio com os elementos do grupo do nitrogênio envolvem óxidos e oxoácidos. Para estes compostos, o nitrogênio apresenta uma variação do estado de oxidação de +I até +VI. Os óxidos com o nitrogênio são em

número superior aos dos demais elementos do grupo. Uma explicação para este fato é que existe a possibilidade de interação do tipo  $p\pi-p\pi$  entre o nitrogênio e o oxigênio, o que não acontece com os outros elementos do grupo. Na tabela 23, mostramos os possíveis óxidos formados entre os elementos do grupo do nitrogênio.

Tabela 23

Óxidos dos elementos do grupo 15		
Fórmula	Estado de Oxidação	Denominação
<b>Óxidos do Nitrogênio</b>		
$N_2O$	+I	Óxido nitroso
NO	+II	Óxido nítrico
$N_2O_3$	+III	Sesquióxido de nitrogênio
$NO_2, N_2O_4$	+IV	Dióxido de nitrogênio Tetróxido de dinitrogênio
$N_2O_5$	+V	Pentóxido de nitrogênio
$(NO_3, N_2O_6)^*$	+VI	Trióxido de nitrogênio, Hexóxido de nitrogênio
<b>Óxidos de Fósforo</b>		
$P_4O_6$	+III	Óxido de fósforo(III)
$P_4O_7$	+III, +IV	
$P_4O_8$	+III, +IV	Tetróxido de fósforo
$P_4O_9$	+III, +IV	
$P_4O_{10}$	V	Pentóxido de fósforo**
<b>Óxidos do Arsênio</b>		
$As_4O_6$	+III	Óxido de arsênio(III)
$As_4O_8$	+IV	Tetróxido de arsênio
$As_4O_{10}$	+V	Pentóxido de arsênio
<b>Óxidos do Antimônio</b>		
$Sb_4O_6 (Sb_2O_3)_n$	+III,	Trióxido de antimônio
$Sb_4O_8 (SbO_2)_n$	+IV	Tetróxido de antimônio dióxido de antimônio
$Sb_4O_{10}$	+V	Pentóxido de antimônio
<b>Óxido do Bismuto</b>		
$Bi_2O_3$	+III	Trióxido de bismuto

\*muito instável; \*\*Chamado assim por razão histórica devida a sua fórmula empírica  $P_2O_5$  IUPAC, recebe o nome de decaóxido tetrafósforo

Chamamos a atenção para os óxidos de fósforo, como o  $P_4O_6$ , que pode ser visto como um dímero da estrutura  $P_2O_3$ , o que acontece também com o  $P_5O_{10}$ , razão pela qual é conhecido como pentóxido de fósforo. O mesmo acontece com outros óxidos do grupo. O monóxido de nitrogênio (óxido nítrico) NO, no estado líquido e sólido, apresenta-se como dímero O-N-N-O, sendo diamagnético enquanto que o NO é paramagnético.

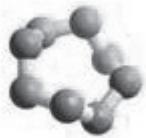
Oxiácidos e oxiâions dos elementos do grupo do nitrogênio.

Tabela 24

Resumo sobre ácidos, ânions dos elementos do grupo do nitrogênio e comentários sobre preparação e algumas propriedades		
Nitrogênio		
Ácido	Ânion	Comentários
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hiponitroso	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ hiponitrito	Reduzido do nitrito por amálgama de Na. Ácido fraco. Decompõe-se a $\text{N}_2\text{O}$ .
$\text{HNO}_2$ nitroso	$\text{NO}_2^-$ nitrito	Acidifica soluções de nitrito. O ácido somente é conhecido no estado gasoso. Ácido fraco. Em soluções aquosas, decompõe-se reversivelmente $3 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{HNO}_3$ nítrico	$\text{NO}_3^-$ nitrato	Oxidação da amônia no processo de Haber. Ácido forte. Poderoso agente oxidante em soluções concentradas.
Fósforo		
Todos os ácidos e ânions contêm o fósforo tetra coordenado. Os ácidos de fósforo no estado de oxidação V têm o fósforo ligado somente ao oxigênio enquanto que, para os estados I e III, temos as ligações P-H e P-P.		
Ácido	Ânion	Comentários
$\text{H}_3\text{PO}_2$ hipofosforoso	$\text{H}_2\text{PO}_2^-$ hipofosfito	Fósforo branco mais hidróxido alcalino. Ácido monobásico. Fortemente redutor.
$\text{H}_3\text{PO}_3$ fosforoso	$\text{HPO}_3^{2-}$ Fosfito	Água mais $\text{P}_2\text{O}_3$ ou $\text{PCl}_3$ . Ácido dibásico, redutor
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ pirofosforoso	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ pirofosfato	Aquecer o fosfito. Ácido dibásico, contendo uma ligação P-O-P. Redutor.
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ hipofosfato	$\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ hipofosfato	Oxidação do fósforo vermelho ou do $\text{P}_2\text{I}_4$ em álcali, produzindo o sal, o qual após tratamento com $\text{H}^+$ , vai ao ácido. Ácido tetrabásico contendo uma ligação P-P. Resistente à oxidação para ácido fosfórico.
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (orto) fosfórico	$\text{PO}_4^{3-}$ fosfato	$\text{P}_2\text{O}_5$ ou $\text{PCl}_5$ mais água. Estável.
Pirofosfato $(\text{O}_3\text{POPO}_3)^{4-}$ Polifosfato $(\text{O}_3\text{P}[\text{OPO}_2]_n \text{OPO}_3)^{(4+n)}$ Metafosfato $(\text{PO}_3)^{m-}$		Formado pelo aquecimento do ortofosfato. Polifosfato linear com n até 5 e o metafosfato cíclico com m=3 já foi identificado.

## 11. Grupo do Oxigênio – Grupo 16

O grupo 16, grupo do oxigênio ou calcogênios, como também são chamados devido à tendência do enxofre e dos demais elementos de se associarem ao cobre. Este nome vem do grego e significa a tendência de associar-se ao cobre. Dos elementos do grupo, temos o oxigênio, o enxofre e o selênio que são não metais; o telúrio é semimetal e, finalmente, o polônio, que é um metal. Novamente verificamos a tendência encontrada nos demais grupos já estudados de o caráter metálico aumentar com o aumento do número atômico. O oxigênio é o único elemento que encontramos no estado gasoso, sendo que os demais são sólidos. Os calcogênios apresentam-se na natureza com uma variedade de formas alotrópicas, destacando-se o enxofre. É interessante destacarmos que, sendo o oxigênio um elemento essencial à vida do planeta Terra pelo fato de necessitarmos dele no nosso processo biológico, como, por exemplo, na respiração e, como constituinte da água, fundamental para a nossa sobrevivência, temos os demais elementos como constituintes de compostos altamente venenosos.

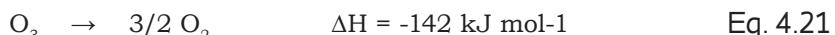


### Estrutura do enxofre S<sub>8</sub>

O oxigênio ocorre em duas formas, principalmente na forma diatômica, O<sub>2</sub>; e como ozônio, O<sub>3</sub>, em uma concentração baixa (traços). Considerando que o ozônio é produzido por uma reação fotoquímica do oxigênio, conforme mostrado nas equações 4.19 e 4.20, ele alcança, nas atmosferas superiores, uma concentração suficiente para nos proteger das radiações solares.



O O<sub>2</sub> é paramagnético e encontra-se no estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão. Tem uma energia de dissociação de 489 kJ mol<sup>-1</sup> e, nos estados líquido e sólido, apresenta-se com uma cor azul claro. O O<sub>3</sub> é instável e decompõe-se a O<sub>2</sub>, em um processo exotérmico (eq. 4.21).



O enxofre forma uma grande variedade de formas alotrópicas. Em condições normais, a forma termodinamicamente mais estável é o anel S<sub>8</sub>. Outras formas também são conhecidas, como arranjos de estruturas cristalinas contendo as unidades S<sub>8</sub> e arranjadas de maneiras diferentes. Um anel S<sub>6</sub> também é encontrado, assim como, no estado gasoso, detecta-se o S<sub>2</sub>.

O selênio é também encontrado em muitas formas alotrópicas. A estrutura em anel Se<sub>8</sub> é encontrada em duas formas de cor vermelha, mas a forma cinza é a mais estável.

Telúrio não possui formas alotrópicas, sendo encontrado na cor banco-prateado, semimetalíco e isomorfo, como o selênio cinza, mas com uma maior interação metálica e maior condutividade. No estado de vapor, tanto o telúrio quanto o selênio, são encontrados mais facilmente na forma diatômica do que o enxofre.

O polônio é o único dos cinco elementos do grupo do oxigênio que se apresenta como verdadeiramente metálico. É radioativo e foi isolado por Marie Curie, a partir de minérios de tório e urânio. São encontradas duas formas alotrópicas, contendo seis átomos ligados entre si.

Algumas propriedades físicas são mostradas na Tabela 25.

Arsênio		
Ácido	Ânion	Comentários
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ (?) ou $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Ácidos arseniosos	$\text{HAsO}_3^{2-}$ e formas mais complexas. Arsenito	Formado a partir do trióxido/ ou trialeto. Ácido fraco. Não contém As-H. Os arsenitos estão na forma de monocuclear e polinuclear. A espécie arsênio(III) é redutora e termicamente instável.
$\text{H}_3\text{AsO}_4$ ácido arsênico	$\text{AsO}_4^{3-}$ arsenato	$\text{As} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . Ácido tribásico e moderadamente oxidante.
Os ácidos e os ânions de arsênio têm a mesma estrutura do correspondente fosfato.		
Antimônio		
Os ácidos com número de oxidação baixo do antimônio não são conhecidos, mas somente óxidos hidratados $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{aq})$ . Os antimonatos são conhecidos. Os ácidos, cujo número de oxidação do antimônio é alto, são conhecidos somente em solução e eles dão antimonatos cristalinos do tipo $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Eles não assumem a estrutura de $\text{SbO}_4^{3-}$ . Alguns “antimonatos” obtidos pelo aquecimento de óxidos, como, por exemplo, $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$ , $\text{M}^{\text{II}}\text{SbO}_4$ e $\text{M}^{\text{III}}\text{Sb}_2\text{O}_7$ , contêm uma estrutura octaédrica de $\text{SbO}_6$ que difere apenas na maneira de ligarem-se na rede cristalina. Eles são melhor classificados como uma mistura de óxidos.		
Bismuto		
Tratando uma solução fortemente alcalina de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ com cloro ou outro agente oxidante forte, “bismutatos” são obtidos, mas não são puros. Eles também podem ser obtidos por outras reações, como, por exemplo, aquecimento de $\text{Na}_2\text{O}_2$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3$ cujo produto é $\text{NaBiO}_3$ .		

Observação: Em algumas fórmulas, usamos a notação, por exemplo,  $\text{NaBi}^{\text{III}}\text{O}_3$ , dando destaque para o estado de oxidação. Este tipo de notação não é recomendado pela IIUPAC.

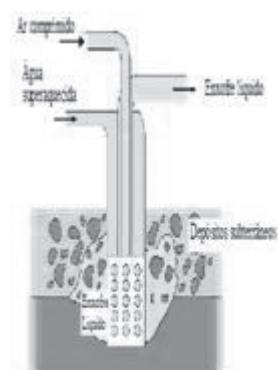
Tabela 25

Propriedades físicas dos elementos do grupo do oxigénio						
Elemento	1 <sup>a</sup> Energia de ionização kJmol <sup>-1</sup>	Elétron afinidade kJmol <sup>-1</sup>	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Eletronegatividade de Pauling	$\varepsilon^{\circ}$ (V) potencial de redução**
O	1314	141	-218,8	-183	3,610	
S	1000	200	112,8	444,7	2,589	
Se	941	195	217	685	2,424	
Te	869	190	452	990	2,158	
Po	812	180*	250*	962	2,19*	

\*valores aproximados

**Oxigênio** é preparado em grandes quantidades através do processo de fracionamento do ar líquido. Sua primeira grande utilização foi processo de preparação do aço pelo método de Bessemer, em que é usado para a redução do carbono presente no ferro. Quando a queima do carvão na metalurgia foi substituída pela queima de óleos pesados, o oxigênio passou a ter outra importante utilização. Também devemos ressaltar a sua utilização na síntese orgânica de produtos, como o etileno ou propileno, além de outras aplicações em menor escala. Ele é o elemento mais abundante na natureza.

O **enxofre** ocorre como um elemento livre, principalmente em regiões vulcânicas. Ele foi um dos elementos usados desde a antiguidade. Hoje o enxofre é obtido do processo de dessulfurização de óleos e gás natural, muito pouco dos depósitos vulcânicos, assim como da extração de minérios de sulfeto e pelo processo de Frasch, em que é recuperado de depósitos subterrâneos, através de água quente sob pressão.



Processo Frasch

A principal utilização do enxofre é na produção de ácido sulfúrico que, por sua vez, é utilizado principalmente na produção de fertilizantes. O enxofre também é usado em menor escala na indústria de borrachas e outras.

**Selênio e telúrio** são obtidos como subprodutos na extração do cobre. O selênio é usado na indústria do vidro como descorante e para adicionar a cor vermelha e amarela. É também utilizado como fotocondutor e em equipamentos eletrônicos, sendo a base para os fotorreceptores em fotocopiadoras xerográficas. Telúrio é utilizado em metalurgia e ligas. Na tabela 26, mostramos os seus possíveis estados de oxidação e abundância.

Tabela 26

Abundância e estados de oxidação dos elementos do grupo 15						
Elemento	Símbolo	Abundância ppm	Abundância relativa	Estruturas dos elementos	Estados de Oxidação	Disponibilidade
Oxigênio	O	455.000	10	Gás	-II, (-I)	Comum
Enxofre	S	340	160	Sólido	-II, (II), IV VI	Comum
Selênio	Se	0,05	680	Sólido	II, IV, VI	Comum
Telúrio	Te	0,0001	740	Sólido	II, IV, VI	Comum
Polônio	Pó	Traços	-	Sólido	II, IV	Raro

### 11.1. Óxidos

O oxigênio tem compostos com quase todos os elementos que são chamados de óxidos. Podemos classificar os óxidos, conforme a estrutura e também de acordo com as propriedades químicas.

São os seguintes os tipos de óxidos, conforme as estruturas:

- **Óxidos normais:** são aqueles que se encontram em estado de oxidação – II e possuem somente uma ligação do tipo X-O. São os mais comumente encontrados.
- **Peróxidos:** O oxigênio encontra-se no estado de oxidação –I e possui a estrutura de ligações X-O-O-X. Contêm um número de oxigênio maior do que é esperado para o estado de oxidação da espécie ligada a ele nestes compostos.
- **Subóxidos:** Esses compostos são definidos como tendo num elemento eletropositivo uma quantidade maior do que era esperado para um óxido normal. No subóxido, o oxigênio tem o estado de oxidação –II e está ligado ao segundo elemento que apresenta ligações do tipo X-X. Podemos citar os seguintes exemplos:  $C_3O_2$  – subóxido de carbono,  $O=C=C=O$ ;  $B_6O$  – subóxido de boro;  $Rb_9O_2$  – subóxido de rubídio.

A outra classificação a que nos referimos depende do tipo de reação química com a água, outros óxidos, bases e ácidos. Os óxidos normais então são classificados como óxidos ácidos ou anidridos, óxidos básicos, óxidos anfóteros, óxidos neutros, óxidos salinos ou duplos.

### 11.1.1. Óxidos ácidos ou anidridos

São formados com elementos químicos altamente eletronegativos (não metal ou com um metal de nox ≥ 5), possuem um caráter ácido e reagem com água, produzindo ácido.

São compostos moleculares e solúveis em água.

Considerando que a classificação de um óxido é feita através da reação química deste óxido com outros compostos, mostra-se abaixo estes produtos de reação para os óxidos ácidos.

Tabela 27

Reações dos óxidos ácidos	
Reação genérica	Exemplo
Óxido ácido + água → ácido	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
Óxido ácido + base → sal + água	$\text{SO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Óxido ácido + óxido básico → sal	$\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$
Óxido ácido + óxido anfótero → sal	$\text{SO}_3 + \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4$

### 11.1.2. Óxidos básicos

São formados por elementos fracamente eletronegativos (metais alcalinos, alcalinos terrosos e mais alguns metais com número de oxidação +1 e +2); possuem caráter básico e reagem com água formando bases (somente os que forem solúveis). São compostos sólidos, iônicos, com altos pontos de fusão e ebulição.

Tabela 28

Reações dos óxidos básicos	
Reação genérica	Exemplo
Óxido básico + água → base	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
Óxido básico + ácido → sal + água	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
Óxido básico + óxido ácido → sal	$\text{MgO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{MgSO}_3$
Óxido básico + óxido anfótero → sal	$\text{SO}_3 + \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4$

### 11.1.3. Óxidos anfóteros

Óxidos dos elementos da região central da tabela periódica possuem caráter anfótero, ou seja, reagem com ácidos e bases fortes, produzindo sal e água. São, em geral, sólidos, moleculares e insolúveis em água.

Os óxidos anfóteros não reagem com a água e, nas demais situações, sempre produzem um sal. Com o mesmo conceito de ácido anfótero, este óxido pode comportar-se tanto como um óxido ácido quanto como um óxido básico. Pode-se citar como exemplo deste tipo de óxido com um metal: ZnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SnO,  $\text{SnO}_2$ , PbO,  $\text{PbO}_2$ . Com os semimetais, tem-se como exemplo:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

**Água – Alguns autores**  
classificam a água como sendo um óxido neutro, entretanto o que se observa é que ela apresenta propriedades bastante diferentes, o que faz com que seja estudada em um capítulo isolado da química. Caso se insistisse em uma classificação como óxido, ela poderia ficar como um óxido neutro ou um anfótero.

Tabela 29

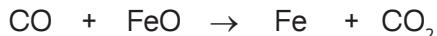
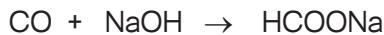
Reações de óxidos anfóteros	
Reação genérica	Exemplo
Óxido anfótero + água → não reage	
Óxido anfótero + óxido ácido → sal	ZnO + SO <sub>3</sub> → ZnSO <sub>4</sub>
Óxido anfótero + óxido básico → sal	→
Óxido anfótero + ácido → sal + água	ZnO + HCl → ZnCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
Óxido anfótero + base → sal + água	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + KOH → 2KAIO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O

### 11.1.4. Óxidos neutros

Óxidos de não metais que não reagem com água; possuem caráter neutro. São compostos moleculares, na maioria, gasosos.

Exemplos: NO, N<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> e CO.

De um modo geral, os óxidos neutros não reagem com a água, com outros óxidos, com bases e ácidos. Destaca-se apenas o CO monóxido de carbono, que apresenta as seguintes reações:



*Óxidos de enxofre, selênio, telúrio e polônio -*

O enxofre apresenta com o oxigênio cinco óxidos: SO, SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>. Destes, apenas o SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> são importantes e estáveis sob condições normais.

Podemos obter os dióxidos de Se, Te, e Po através da reação direta dos elementos com o oxigênio. O SeO<sub>2</sub> é termodinamicamente menos estável do que o dióxido de enxofre ou o de telúrio (TeO<sub>2</sub>). O TeO<sub>2</sub> é encontrado naturalmente na forma do mineral telurita. O PoO<sub>2</sub> existe em duas formas - amarela e vermelha -, distinguindo-se entre si pela estrutura cristalina, sendo a amarela a estrutura da fluorita; e a vermelha, uma estrutura tetragonal. Os trióxidos dos elementos seguem a mesma tendência dos dióxidos, sendo o de enxofre novamente o mais estável, termodinamicamente, dos três.

Tabela 30

Entalpia padrão dos óxidos do grupo 16			
Entalpia padrão dos óxidos de S, Se, Te em kJmol <sup>-1</sup>			
SO <sub>2</sub>	-297	SO <sub>3</sub>	-432
SeO <sub>2</sub>	-230	SeO <sub>3</sub>	-184
TeO <sub>2</sub>	-325	TeO <sub>3</sub>	-348

Dos 12 diferentes tipos de oxiácidos do enxofre, apenas o H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são estáveis.

Na tabela 31, destacamos os oxiácidos e os respectivos oxiâniões dos elementos: enxofre, selênio e telúrio.

Tabela 31

Ácidos e oxiâniões dos elementos do grupo 16		
Enxofre		
O enxofre apresenta o número de coordenação até 4, sendo muitos tetraédricos; em alguns ácidos, a ligação S-S é encontrada.		
Ácido	Ânion	Comentários
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ácido sulfúrico	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sulfato	Ácido forte, dibásico, estável. Obtido da reação do SO <sub>3</sub> com a água. Fracamente básico.
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Piro sulfúrico	HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup> e S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> Piro sulfato;	Pode também ser chamado de ácido sulfúrico fumegante ou uma solução de SO <sub>3</sub> em ácido sulfúrico. Ácido forte dibásico, formado a partir do SO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ânion pelo aquecimento do HSO <sub>4</sub> ). Perde SO <sub>3</sub> através de aquecimento.
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ácido sulfuroso	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ou SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> sulfito	A existência do ácido livre é duvidosa. SO <sub>2</sub> e água produzem o ânion, mas pode retornar a SO <sub>2</sub> , pela desidratação. Ácido fraco, dibásico e redutor. Estrutura piramidal do ânion, tendo um par de elétrons livres no enxofre. O ânion é agente redutor, básico.
Ácidos contendo dois átomos de enxofre		
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ácido ditionico	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> ditionato	Ácido forte, dibásico, estável somente em solução diluída, mas o ânion é estável. Ânion resistente à oxidação e à redução.
	S <sub>n</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (n = 3 até 6) polithionatos	O ácido livre não foi isolado, ânions formados pela reação do SO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> S ou com arsenito. Instável, rapidamente perde S, reduzindo-se. Estrutura contendo cadeias de átomos de enxofre.
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ácido ditionoso ou hiposulfuroso	S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ditionito	Ácido preparado pela redução de uma solução do ácido sulfuroso pelo zinco. Ácido instável, mas os sais são estáveis no estado sólido ou em meio alcalino. São poderosos agentes redutores.
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> tiosulfato	Preparado em meio alcalino pela ação do enxofre sobre sulfitos. É estável na ausência de ácidos. Produz enxofre em meio ácido. Agente redutor médio. Sua ação sobre I <sub>2</sub> produz tetrationato S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> .
Os ácidos H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub> e H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (ácidos peróxidos, oxigênio no estado de oxidação -I) são os correspondentes dos ácidos sulfúrico e piro sulfúrico.		
Selênio		
O selênio normalmente apresenta-se com o número de coordenação igual a quatro. Existem um menor número de ácidos do que os de enxofre. A ligação Se-Se é mais fraca.		
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> ácido selênico	HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup> e SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> selenatos	Ácido forte, dibásico, oxidante. Obtido através da oxidação de selenetos. Estrutura semelhante à dos compostos do enxofre.
	Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> piro selênatos	Formado a partir do aquecimento de selenato, não forma ácido.
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ácido selenioso	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> Seleneto	Solução de dióxido de selênio. Semelhante às espécies do enxofre, mas menos redutor e mais oxidante. Estrutura contendo o SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> piramidal.
Ânions contendo cadeias de selênio são encontrados, mas, tanto o selênio quanto o telúrio, podem ser encontrados como parte das cadeias de politionatos, onde os átomos de selênio e telúrio ocupam a posição central da cadeia. SeS <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> e TeS <sub>4</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> .		
Telúrio		
Diferente dos elementos do grupo, mas seguindo a tendência do período, o telúrio apresenta número de coordenação seis com o oxigênio.		
H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> ácido telúrico	TeO(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup> e TeO <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> teluratos	Preparado pela oxidação do Te ou TeO <sub>2</sub> . A estrutura é de um octaedro, tendo o Te(OH) <sub>6</sub> . Somente dois dos hidrogênios são ionizáveis. Apresenta-se como um ácido fraco. Tanto o ácido quanto o sal são agentes oxidantes.
	Teluritos	TeO <sub>2</sub> é insolúvel e não são formados ácidos com o estado de oxidação IV. Teluritos e politeluritos são formados pela fusão de TeO <sub>2</sub> com óxidos metálicos.

**Oxi-haletos:** Somente são conhecidos oxi-haletos de enxofre e selênio.

Podemos classificá-los em três tipos: (i) haletos de tionila e selenila:  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  e  $\text{SOBr}_2$ ,  $\text{SOFCI}$  e  $\text{SeOF}_2$ ,  $\text{SeOCl}_2$  e  $\text{SeOBr}_2$ . Estes compostos reagem rapidamente com a água e são completamente hidrolisados. O fluoreto de tionila é uma exceção e reage lentamente com a água; (ii) haletos de sulfurila tem fórmula geral  $\text{SO}_2\text{X}_2$  e são conhecidos os seguintes compostos  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{SO}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{FCI}$ . O cloreto e o fluoreto são os mais importantes nesta série de compostos. O  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  é um gás muito reativo e hidrolisa-se rapidamente em água.

## 11.2. Hidretos

Todos os elementos do grupo dos calcogênios formam hidretos do tipo  $\text{H}_2\text{X}$ . O hidreto de oxigênio, que é mais conhecido como água, apresenta propriedades diferentes dos demais, como podemos verificar na tabela 32.

Tabela 32

Propriedades do hidretos do grupo 16					
Propriedade	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{H}_2\text{P}$
<b>Ponto de fusão C</b>	0,0	-85,6	-65,7	-51	-36
<b>Ponto de ebulição C</b>	100,0	-60,3	-41,3	-4	37
<b><math>\Delta f</math> (kJmol-1)</b>	-285,9	20,1	73,0	99,6	
<b>Comprimento de ligação, pm</b>	96	134	146	169	
<b>pKa1*</b>	15,74	6,89	3,89	2,64	
<b>pKa2*</b>		14,15	-11	10,80	

\*constantes de acidez

A água é líquida nas condições normais de temperatura e pressão. É estável e essencial para a vida no planeta Terra, enquanto que os demais hidretos do grupo são gasosos, venenosos e mal-cheirosos. Como já foi devidamente discutido nesta unidade no item Hidrogênio, a água apresenta pontes de hidrogênio, o que lhe proporciona um valor de ponto de ebulição bastante diferente dos demais hidretos.

Geralmente quando pensamos em um gás muito venenoso lembramos o HCN, entretanto o  $\text{H}_2\text{S}$  tem uma toxidez muito maior do que a deste gás. O  $\text{H}_2\text{Po}$  já foi isolado, mas somente em quantidades de traços. A estabilidade térmica e a força de ligação decrescem do  $\text{H}_2\text{S}$  para o  $\text{H}_2\text{Po}$ . Eles comportam-se como um ácido fraco e, em geral, a reatividade e também a constante de dissociação aumenta com o aumento do número atômico.

Os hidretos do tipo  $\text{H}_2\text{X}_2$  também são encontrados. O conhecido peróxido de hidrogênio é líquido, viscoso, azul muito claro e tem o ponto de ebulição de 150 C, densidade de  $1,445\text{gcm}^{-3}$  e, portanto, maior do que o da água.

Sulfanas – Compostos de formulação  $\text{H}_2\text{S}_2$  até  $\text{H}_2\text{S}_6$  foram isolados em estado puro enquanto que cadeias mais longas somente são conhecidas na

forma de misturas. Todos são líquidos amarelos e reativos, cuja viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia.

### 11.3. Haletos

O oxigênio forma muitos óxidos e oxiâniões com os halogênios, exceto o flúor, que é mais eletronegativo do que o oxigênio, portanto diferente dos demais compostos com os halogênios, quando o oxigênio apresenta o estado de oxidação -2, com o flúor o estado de oxidação do oxigênio é +2. No próximo item sobre o grupo 17 – Grupo dos Halogênios, abordaremos com mais detalhes estes compostos.

Os demais elementos do grupo dos calcogênios apresentam uma variedade grande de compostos, os quais listaremos na tabela 33.

Tabela 33

Halogênios do S, Se e Te. Abund Cotton e Wilkinson			
Fluoretos	Cloretos	Brometos	Iodetos
<b>Enxofre</b>			
$S_2F_2^a f = -165$ e = -10,6	$S_2Cl_2^c f = -80$ e = 138	$S_2Br_2^c f = -46$ d 90	
$SF_2^b$	$SCl_2 f = -78$ e = 59		
$SF_4 f = -121$ e = -40	$SCl_4 d = -31$		
$SF_6 \text{ sub} = -65$ e = -51			
$S_2F_{10} f = -53$ e = 29			
<b>Selênio</b>			
	$Se_2Cl_2$	$Se_2Br_2 d$	
	$SeCl_2 d$	$SeBr_2, d$	
$SeF_4 f = 100$ e = 106	$SeCl_4 \text{ sub} = 191$	$SeBr_4$	
$Se_2F_6 \text{ sub} = -47$ e = -35			
<b>Telúrio<sup>d</sup></b>			
$TeF_4 f = 130$	$TeCl_4 f = 225$ e = 390	$TeBr_4 f = 380$ e = 414	$TeI_4 f = 259$ d = 100
$TeF_6 \text{ sub} = -39$ e = -38			
$Te_2F_{10} f = -34$ e = 53			

<sup>a</sup> mistura de issomeros FSSF m=-133 e  $F_2SS$ , b=-10; <sup>b</sup> Detectado por espectroscopia de micro-ondas; <sup>c</sup> diclorosulfonas  $S_nCl_2$ , onde  $2 < n < 100$ (?) e dibromosulfanas  $S_nBr_2$ ,  $n > 2$ ; <sup>d</sup>  $Te_3Cl_2$ ,  $Te_2Br$  e  $TeI$  existem no estado sólido,  $TeCl_2$  e  $TeBr_2$  existem na fase gasosa. f = ponto de fusão em C; e = ponto de ebulição.

## 12. Grupo dos Halogênios – Grupo 17

Os elementos deste grupo são: flúor, cloro, bromo, iodo e ástato. Eles apresentam características de não metais e, como nos grupos anteriores, o flúor, o primeiro elemento do grupo, apresenta propriedades que são mais diferentes das dos demais elementos. Do cloro em diante, não são tão marcantes as diferenças entre os demais elementos. Devido à sua configuração eletrônica

**Composto organobromado** é um composto orgânico que contém carbono ligado a bromo. O mais difundido é o produzido, naturalmente, o brometo de metila. Uma aplicação importante é o uso de éteres de difenila polibromados como retardadores de chama. [http://pt.wikipedia.org/wiki/composto\\_organobromado](http://pt.wikipedia.org/wiki/composto_organobromado).

**Compostos organoiodo, organoiodados ou organoiodetos** são compostos orgânicos que contêm uma ou mais ligações carbono-iodo. Eles ocorrem abundantemente na química orgânica, mas são relativamente raros na natureza. Os hormônios relacionados à tiroxina são compostos organoiodo que são requeridos pela saúde e a razão da imposição pelos governos de exigirem a iodação do sal de cozinha. [http://pt.wikipedia.org/wiki/composto\\_organoiodo](http://pt.wikipedia.org/wiki/composto_organoiodo)

O núcleo do hélio é

de 26 Augusto Leite Vieillo  
α, isto é, 4 neutrons e dois  
prótons.

ser  $ns^2np^5$ , ou seja, faltando apenas um elétron para ter a camada completa e, portanto, ser um gás nobre, todos os seus compostos caracterizam-se por apresentarem um ânion do tipo  $X^{-1}$  ou terem ligações covalentes.

Os elementos do grupo, exceto o ástatato, são tão reativos que ocorrem na forma de sais, contendo o halogeno como ânion.

O flúor  $F_2$  é obtido pela eletrólise do KF, anidro. Devido à alta reatividade, ele é preparado e imediatamente posto para reagir formando o produto desejado, como, por exemplo, na preparação do  $UF_6$ , usado na preparação de combustíveis atômicos.

O cloro  $Cl_2$  é preparado a partir da eletrólise de salmoura e isolado como  $Cl_2$  ou como solução básica, contendo  $OCl^-$  e convertido a cloratos ou percloratos. Suas principais aplicações, seja como elemento seja na forma de compostos oxiclorados, são em branqueadores (polpa de madeira para uso na fabricação de papéis e em têxteis) ou na purificação nas estações de tratamento de água.

O bromo é obtido de salmoura ou da água do mar. Ele é principalmente usado na preparação de compostos organobromados, os quais são usados em inseticidas, fibras retardadora de chama, como agente antetonante de gasolina e, algumas vezes, paralelo ao cloro como esterilizante e em tratamento de água.

O iodo é obtido de sais de iodeto e de salmoura pela oxidação pelo cloro, frequentemente como um estágio intermediário da concentração de iodetos. É usado principalmente como organoiodados na indústria farmacêutica, fotográfica, de pigmentos, esterilização e produção de borracha.

Ástatato existe apenas como isótopos radioativos, todos com uma meia vida muito curta ( $^{211}At$   $t_{1/2} = 7$  horas 20 minutos;  $^{210}At$   $t_{1/2} = 8$  horas 30 minutos). Podemos prepará-lo a partir do bismuto:  $^{209}Bi_{83} + ^4He_2^{2+} \rightarrow ^{211}At_{85} + 2^1n_0$ . Devido à meia vida muito curta dos seus isótopos, a química deste elemento é pouco conhecida.

Devido o flúor ser o elemento mais eletronegativo, ele possui apenas o estado de oxidação  $-I$ . Os outros elementos têm estado de oxidação variado (Tabela 34).

Tabela 34

Estados de oxidação e abundância dos elementos dos halogênios						
Elemento	Símbolo	Abundância ppm	Abundância relativa	Estado físico encontrado	Estados de Oxidação	Disponibilidade
Flúor	F	544	130	Gás	-I	Comum
Cloro	Cl	126	200	Gás	-I, +I, +III, +IV, +V, +VI, +VII	Comum
Bromo	Br	2,5	470	Líquido	-I, +I, +III, +IV, +V, +VI,	Comum
Iodo	I	0,46	620	Sólido	-I, +I, +III, +V, +VI, I	Comum
Ástato	At				-I, +I, +III (?), +V,	Muito raro

Na tabela 35, encontramos algumas propriedades dos elementos e de suas moléculas diatômicas.

Tabela 35

Propriedades dos elementos do grupo 17 e de suas moléculas diatômicas							
Elemento	1 <sup>a</sup> Energia de ionização kJmol <sup>-1</sup>	Elétron afinidade kJmol <sup>-1</sup>	Eletronegatividade de Pauling	Molécula diatônica X <sub>2</sub>			
				Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Distância X-X (pm)	ΔH de dissociação kJmol <sup>-1</sup>
F	1681	328	4,193	-218,6	-188,1	143	158,8
Cl	1251	349	2,869	-101,0	-34,0	199	242,6
Br	1140	325	2,685	-7,5	59,5	228	192,8
I	1008	295	2,359	113,6 <sup>a</sup>	185,2	266	151,1
At	930 <sup>b</sup>	270 <sup>b</sup>	2,39 <sup>b</sup>	302			

<sup>a</sup> sublima; <sup>b</sup> valor aproximado.

## 12.1. Reatividade dos halogênios

A reatividade dos halogênios decresce do flúor para o iodo. Como podemos verificar através dos potenciais padrão para a semi-reação  $1/2X_2 + e^- \rightarrow X_{(aq)}$  mostrados na tabela 36, o flúor é o agente mais oxidante dos halogênios. O flúor reage com todos os elementos da tabela periódica, exceto com os gases nobres: hélio, neônio, argônio. Em todos os casos, exceto para os outros gases nobres - oxigênio e nitrogênio -, os compostos de flúor resultam da direta reação com os elementos, sem catalisador. Cloro e bromo também se combinam com muitos elementos pela ação direta. Já o iodo é menos reativo e não reage com alguns elementos, como, por exemplo, o enxofre.

O fluoreto de xenônio é conhecido. Discutiremos posteriormente nesta unidade.

Tabela 36

Potenciais de oxiredução dos calcogênios	
Halogênio	Potencial de oxidação para semireação $1/2X_2 + e^- \rightarrow X_{(aq)}^-$
F	2,87
Cl	1,36
Br	1,07
I	0,54
As	

Exceto o flúor, que apresenta somente estado de oxidação  $-I$ , todos os outros elementos do grupo têm compostos com estado de oxidação positivo com o oxigênio, o flúor e halogênios mais pesados.

## 12.2. Óxidos

Os óxidos são mostrados na tabela 37.

Tabela 37

Óxidos do cloro, bromo e iodo. b ponto de fusão, d temperatura de decomposição. Valores de temperatura em C.			
Estado de Oxidação	Cloro	Bromo	Iodo
I	$Cl_2O$ (f à 2)	$Br_2O$ (d à -16)	
II	$ClO_2$ (f à 16)	$BrO_2$ (d à -40)	$I_2O_4$ (d à 130)
II			$I_4O_9$ (d à >100)
V			$I_2O_5$ (d à >300)
VI	$Cl_2O_6$ (b à 203)	$BrO_3$ ou $Br_3O_8$ (d à 20)	
VII	$Cl_2O_7$ (b à 80)	$Br_2O_7$	

A estabilidade dos óxidos é maior para os óxidos de iodo, sendo os de bromo os mais instáveis. Os óxidos de bromo decompõem-se em temperaturas próximas à do ambiente. A instabilidade dos óxidos dos halogênios é grande a ponto de poderem explodir quando submetidos a choques ou mesmo por exposição à luz.

Na tabela 37, não apresentamos óxidos com o flúor porque os compostos binários destes dois elementos são chamados de fluoretos devido à eletronegatividade do flúor (4,193) ser maior do que a do oxigênio (3,61) e, portanto, o oxigênio não se apresenta como um óxido (estado de oxidação  $-II$ ). São os seguintes os possíveis fluoretos com o oxigênio:  $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ,  $O_4F_2$ .

### 12.3. Óxoácidos

Oxoácidos com os estados de oxidação I, III, V e VII são encontrados com os halogênios, inclusive com o flúor. Dennis e Rochow, em 1933, comunicaram que tinham evidências da formação deste oxifluoreto, entretanto, em 1934, Cady, contestou a interpretação dos resultados de Dennis e Rochow. Somente em 1968, este composto foi isolado. As estruturas propostas para os oxihaletos são tetraedrais contendo o halogênio no centro do tetraedro e fortes interações  $p\pi - \pi d$  que ocorrem entre os orbitais  $p$  do oxigênio e os orbitais  $d$  vazios dos halogênios. O flúor, por não possuir orbital  $d$  de energia apropriada, apresenta apenas um oxifluoreto e, assim mesmo, bastante instável.

Tabela 38

Oxoácidos dos halogênios		
Tipo	Denominação	Estabilidade
HOX	Hipohalosos X = F, Cl, Br, I	Todos são instáveis e são conhecidos somente em solução aquosa.
HXO <sub>2</sub>	Ácidos halosos X = Cl	Somente é conhecido o ácido cloroso. Possivelmente, o HBrO <sub>2</sub> possa ser preparado.
HXO <sub>3</sub>	Ácido hálico X = Cl, Br, I	Cl < Br < I. Os oxiácidos clóricos e bromídricos existem somente em solução, mas o iodídrico pode ser isolado no estado sólido.
HOXO <sub>3</sub>	Ácido Pérhalico X = Cl, Br, I	O ácido perclórico e o periódico são conhecidos, assim como os seus sais. Os perbromatos eram desconhecidos até 1968 e ainda são pouco comuns.

### 12.4. Haletos

Podemos destacar entre os compostos binários dos halogênios, os compostos com o hidrogênio e os haletos iônicos, covalentes e em ponte.

**Haletos com o hidrogênio** são os compostos HX anidros e suas soluções aquosas como ácidos halogenídricos. Esses compostos são preparados a partir da reação direta com o hidrogênio. Esta reação diminui do flúor para o iodo. Com o flúor, a reação é violenta, como cloro no escuro é lenta, mas, com a presença de luz, ela é rápida e explosiva quando exposta ao sol. Com o iodo à temperatura ambiente, a mesma reação é lenta.

O HF é gasoso e tóxico. Soluções aquosas são chamadas de ácido fluorídrico e não pode ser manuseado em recipientes de vidro porque reage com o silício presente no vidro formando o  $[SiF_6]^{2-}$ . As principais aplicações do HF são:

- Obtenção de clorofluorocarbonetos (freons ou como são conhecidos CFC);
- Produção de AlF<sub>3</sub> e criolita sintética (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) usados na extração de alumínio;
- Processos de obtenção de urânia enriquecido;
- Como catalisador na indústria petroquímica;
- HF aquoso usado na indústria do aço;

PA abreviação do termo **Para Análise** – que significa reagente a ser utilizado para fins analíticos.  
**Comercial** reagente químico não recomendado para fins analíticos.

- Produção de herbicidas;
- Fabricação de fluoretos.
- **HCl:** A solução deste gás é chamada de ácido clorídrico na sua forma PA e ácido muriático na forma comercial ou grau técnico
- **HBr e HI:** como o HF e o HCl, quando em solução aquosa são conhecidos como ácido bromídrico e iodídrico, respectivamente. O HBr tem sido usado em síntese de produtos químicos ou como catalisador de sínteses de produtos orgânicos. O composto HI é utilizado na síntese de iodo e como agente redutor.
- **Haletos iônicos:** os compostos binários iônicos, contendo íons metálicos com estados de oxidação positivos (I, II, III) são encontrados entre os halogênios e os elementos dos grupos 1 e 2 (exceto com o Be), e lantanídeos. Alguns metais de transição também apresentam haletos iônicos.
- **Haletos covalentes:** Nos metais que apresentam valência variável para os estados de oxidação mais altos, os haletos são covalentes e aqueles mais baixos são iônicos. Os elementos mais eletronegativos, como B, P, Si, apresentam haletos covalentes que hidrolisam facilmente com a água.

## 12.5. Compostos interhalogenados

Compostos formados entre diferentes halogênios existem. Os halogênios mais leves apresentam-se com o estado de oxidação -I, e os mais pesados possuem um estado de oxidação positivo. Todos os halogênios formam compostos do tipo AB, alguns são muito instáveis como o IF e o BrF. Os compostos de fórmula AB<sub>3</sub> e AB<sub>5</sub> ocorrem quando o átomo B é o flúor, e somente o ICl<sub>3</sub> é conhecido. Alguns interhalogênios deste tipo são também instáveis. Para o estado de oxidação VII, apenas o composto IF<sub>7</sub> foi isolado. Estes compostos são preparados pela ação direta entre os halogênios em condições apropriadas. O IF<sub>7</sub>, contudo, é preparado pela fluoretação do IF<sub>5</sub>. Todos os interhalogênios são líquidos ou sólidos voláteis, exceto o ClF, que possui ponto de ebulição de -100 C. Os demais apresentam ponto de ebulição na faixa de 0 C a 100 C. Nas tabelas 39 e 40, apresentamos os interhalogênios e os seus ânions conhecidos, respectivamente.

Tabela 39

Interhalogênios			
AB	AB <sub>3</sub>	AB <sub>5</sub>	AB <sub>7</sub>
ClF	ClF <sub>3</sub>	(ClF <sub>5</sub> )	If <sub>7</sub>
BrF	BrF <sub>3</sub>	BrF <sub>5</sub>	
(IF) <sub>n</sub>	(IF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	(IF <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	
BrCl	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>		
ICl			
IBr			

Tabela 40

Ânions de interhalogênios						
A3-		AB4-	AB6-	AB8-	An-	An2-
Br3-	ICl2-	CIF4-	BrF6-	IF8-	I5-	I82-
I3-	ClBr2-	BrF4-	IF6-		I7-	
CIF2-	IBr2-	IF4-			I8-	
BrF2-	IBrF-	ICl4-			I2Cl3-	
BrCl2-	IBrCl-	ICl3F-			I2Cl2Br-	
Brl2-		(IF63-)				

## 12.6. Pseudo-halogênios e pseudo-haletos

Um número de radicais do tipo  $AB^-$  mostram um paralelo entre eles e a química dos halogênios, por isto mesmo são denominados de pseudo-halogênios. Na tabela 41, mostramos estas similaridades usando, como exemplo, o cloro.

Tabela 41

Similaridades entre halogênios e pseudo-halogênios			
Característica	Halogênio	Pseudo-halogênio	
Espécie atômica neutra	$\text{Cl}_2$	$(\text{CN})_2$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$
Íon com carga -1	$\text{Cl}^-$	$\text{CN}^-$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
Formação de ácidos	$\text{HCl}$	$\text{HCN}$	$\text{HCo}(\text{CO})_4$
Formação de compostos interhaloenvados	$\text{ICl}, \text{BrCl}, \text{ClF}$	$\text{ClCN}$	$\text{ICo}(\text{CO})_4$
Formação de sais de baixa solubilidade com metais pesados.	$\text{AgCl}, \text{PbCl}_2$	$\text{AgCN}$	$\text{AgCo}(\text{CO})_4$
Adição a espécies insaturadas	$\text{Cl}_2 + \begin{matrix} \text{H}_2 & \text{C}=\text{CH}_2 \\   &   \\ \text{Cl} & \text{Cl} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{matrix}$	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 + \begin{matrix} \text{F}_2 & \text{C}=\text{CF}_2 \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} (\text{OC})_4\text{Co}-\text{C}=\text{C}-\text{Co}(\text{CO})_4 \\   &   \\ \text{F} & \text{F} \end{matrix}$	

Na tabelas 42, apresentamos os pseudo-halogênios mais importantes.

Tabela 42

Pseudo-halogênios		
Ânion	Ácido	$\text{X}_2$
$\text{CN}^-$ íon cianeto	HCN cianeto de hidrogênio	$(\text{CN})_2$ cianogênio
$\text{SCN}^-$ íon tiocianato	HSCN ácido tiocianico	$(\text{SCN})_2$ tiocianogênio
$\text{SeCN}^-$ íon selenocianato		$(\text{SeCN})_2$ selenocianogênio
$\text{OCN}^-$ íon cianato	HO CN ácido ciânico	
Ânion	Ácido	$\text{X}_2$
$\text{NCN}^{2-}$ íon cianamida	$\text{H}_2\text{NCN}$ cianamida	
$\text{ONC}^-$ íon fulminato	HONC ácido fulmínico	
$\text{N}_3^-$ azida	$\text{HN}_3$ azoteto de hidrogênio	

### 13. Grupos dos Gases Nobres – Grupo 18

Os elementos do grupo 18 são conhecidos como gases raros, gases nobres ou inertes. Estes nomes ainda são muito usados, mas devemos ressaltar que, com os conhecimentos atuais, estes nomes não são muito apropriados. Sabemos que o hélio é o segundo elemento mais abundante no Sol e que 23% da massa do universo é deste elemento. Na Terra, ele está presente na atmosfera no percentual de  $5,2 \times 10^{-4}\%$  do volume, sendo os percentuais do argônio e neônio de 0,93% e  $1,5 \times 10^{-3}\%$  do volume, respectivamente, o que significa que eles são mais abundantes do que elementos, como o arsênio e bismuto. O xenônio e o radônio são os elementos mais raros do grupo, estando presente na atmosfera com  $1,1 \times 10^{-4}\%$  e  $8,7 \times 10^{-6}\%$ , do volume, respectivamente.

Quanto ao nome de gases nobres ou inertes, que significa que não reagem com outros elementos, é também questionado considerando que temos compostos com o xenônio, como os que relatarmos na análise deste grupo.

Podemos então afirmar que todos os gases são encontrados na atmosfera terrestre em pequenas quantidades, sendo o radônio o que apresenta menor quantidade. Todos são obtidos pela destilação fracionada do ar líquido. O hélio é usado em trabalhos envolvendo atmosfera inerte, para encher balões metereológicos, e em equipamentos de mergulho em substituição ao nitrogênio, por ser menos solúvel no sangue humano. O hélio líquido, cujo ponto de ebulição é de 4,2 K, é usado em equipamentos de ressonância magnética nuclear (RMN) para controlar a temperatura do ímã super condutor. O argônio, que é o mais abundante, é obtido em maiores quantidades e mais barato. É usado em estudos de laboratório quando se necessita de atmosfera inerte. Quando aplicamos uma descarga elétrica em um ambiente rico destes gases, eles emitem luz. No caso do neônio, é a luz brilhante vermelho-alaranjado em letreiros de neon. Temos também o *flash* de xenônio, lasers de hélio-neônio, íon de argônio e íon de criptônio. O radônio é radioativo, sendo que o seu isótopo mais estável tem uma meia vida de 3.825 dias.

Damos a seguir algumas propriedades destes gases.

Tabela 43

Propriedades dos elementos do grupo 18						
Elemento	1ª Energia de ionização kJmol <sup>-1</sup>	Afinidade Eletrônica kJmol <sup>-1</sup>	Entalpia de vaporização kJmol <sup>-1</sup>	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulação °C	Eletronegatividade de Pauling
He	2372	-48,2	0,08		-268,93	4,160
Ne	2081	-115,8	1,74	-248,61	-246,06	4,787
Ar	1521	-96,5	6,52	-189,37	-185,86	3,242
Kr	1351	-96,5	9,05	-157,20	-153,35	2,966
Xe	1170	-77,2	12,65	-111,80	-108,13	2,582
Rn	1037		18,1	-71	-62	2,60

Dados sobre abundância dos elementos do grupo dos gases nobres.

Tabela 44

Abundância dos gases nobres					
Elemento	Símbolo	Abundância ppm	Estado físico encontrado	Raio atômico oA	Disponibilidade
Hélio	He	5,2x10 <sup>-4</sup>	Gás	1,20	Comum
Neônio	Ne	1,5x10 <sup>-3</sup>	Gás	1,60	Comum
Argônio	Ar	0,93	Gás	1,91	Comum
Criptônio	Kr	1,1x10 <sup>-4</sup>	Gás	2,00	Comum
Xenônio	Xe	8,7x10 <sup>-6</sup>	Gás	2,20	Comum
Radônio	Rn		Gás		Traços

### 13.1. Reatividade dos elementos do Grupo 18

Este grupo, como originalmente o seu nome sugeria – gases nobres –, tem baixa reatividade, mas, desde 1962, temos encontrado evidências de compostos com o flúor e oxigênio. Compostos de coordenação, envolvendo o xenônio também foram descritos a partir dos anos 70 e, em 1989, quando o primeiro composto, contendo a ligação Xe-C, podemos dizer que também são encontrados os organoxenônios.

#### Síntese do Capítulo



Nesta mega unidade, tratamos dos grupos dos elementos representativos. Para cada grupo, discutimos a ocorrência na crosta terrestre, métodos de obtenção, propriedades físicas e químicas. Também são abordados tópicos sobre as estruturas de alguns compostos. Dentre os compostos formados por estes elementos representativos, chamamos a atenção para aqueles formados com o hidrogênio, o oxigênio e halogênios, entre outros. Devido à esta vasta descrição dos elementos químicos, chamamos esta parte da Química Inorgânica de Química Inorgânica Descritiva.



Quartzo



Ágata



Faca de calcedônia de 1000 – 1200 A.C



Mica



Cassiterita



Galena



Feldespato

## Saiba mais



**Areia:** material de origem mineral finamente dividido em grânulos; composta basicamente de dióxido de silício, com 0,063 a 2 mm.

Forma-se à superfície da Terra pela fragmentação das rochas por erosão, por ação do vento ou da água. Através de processos de sedimentação, pode ser transformada em arenito.

**Quartzo:** o mais abundante mineral da Terra (aproximadamente 12% vol.). Possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO<sub>2</sub>).

**Ametista:** uma variedade violeta ou púrpura do quartzo, muito usada como ornamento.

**Ágata (ag' it):** termo aplicado não a uma espécie mineral distinta, mas a um conjunto de várias formas de sílica, principalmente calcedônia

**Calcedônia:** uma das variedades criptocristalinas do mineral quartzo, tendo um brilho graxo.

**Asbesto:** do grego “indestrutível”, “imortal”, “inextinguível”), também conhecido como amianto do grego, sem sujidade sem mácula.

**Feldspato:** (do alemão feld, campo; e spat, uma rocha que não contém minério) é o nome de uma importante família de minerais, do grupo dos tectossilicatos, constituintes de rochas que formam cerca de 60% da crosta terrestre. Cristalizam nos sistemas triclinico ou monoclínico.

**Argila:** É formada pela alteração de certas rochas, como as que têm feldspato, e pode ser encontrada próxima de rios, muitas vezes formando barrancos nas margens. Apresenta-se nas cores branca e vermelha. A argila é uma família de minerais filossilicáticos hidratados, aluminosos de baixa cristalinidade e diminutas dimensões (partículas menores do que 1/256 mm ou 4 µm de diâmetro), como a caolinita, Esmectita, montmorillonita, etc. Apresentam-se geralmente estáveis, nas condições termodinâmicas e geoquímicas da superfície terrestre ou de crosta rasa.

No solo, a fração de argila, componente comum das lamas ou barro, como são conhecidos popularmente, é constituída de minerais desse grupo das argilas aos quais agregam-se hidróxidos coloidais floculados e diversos outros componentes cristalinos ou amorfos.

O termo argila também é usado na classificação granulométrica de partículas.

**Mica:** Este grupo de minerais inclui diversos minerais proximamente relacionados, do grupo dos filossilicatos, que têm a divisão basal altamente perfeita. Todos são cristais monoclínicos, com tendência para pseudo-hexagonal, e são similares na composição química. A divisão altamente perfeita, que é a característica mais proeminente da mica, é explicada pela disposição hexagonal de seus átomos ao longo de planos sucessivamente paralelos.

A palavra “mica” pensa-se ser derivada do latim palavra “micare”, significando brilho, em referência à aparência brilhante deste mineral (especial quando em escalas pequenas). Na classificação das cores, possui cor alocromática devido à variedade de cores (branca, preta, marrom, roxo, verde). Sua dureza na escala de Mohs é 1,0.

**Carbeto de cálcio:** Popularmente chamado de carbureto de cálcio e, muitas vezes, apenas como “carbureto”, é o composto químico com a fórmula CaC<sub>2</sub>. O carbeto de cálcio é produzido industrialmente em um forno de arco elétrico carregado com uma mistura de cal e carvão a aproximadamente 2000 °C. Este método não tem sido mudado desde sua invenção em 1888:



**Cassiterita ou cassiterite:** (óxido de estanho, SnO<sub>2</sub>) é um mineral de estanho. Geralmente opaca, sendo translúcida quando em pequenos cristais, com cor púrpura, preta, castanha-avermelhada ou amarela

**Galena, ou sulfeto de chumbo PbS natural:** É o mais comum dos minérios do chumbo.

## Leituras, filmes e sites



<http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/ee/Aquecimento1.html>

Acessado em 14/05/2010.<http://qnesc.sbv.org.br/online/qnesc15/v15a08.pdf>

## Referências



CARDOSO, A. A., Franco, A. **Algumas reações do enxofre de importância ambiental.** Química Nova na Escola, 2002, 15, 39-41.

COTTON, F. A. e WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry.** A comprehensive text. Interscience Publishers, New York, 1972.

DENNIS, L. M. e ROCHOW, E. G. **Oxyacids of fluorine.** J. Am. Chem. Soc., 1933, 55 (6), pp 2431–2434.

DNPM - acessado em 17/04/2010 <http://www.Dnpm.Gov.Br/assets/galeriado-dокументo/sumariomineral2008/litio.Pdf>.

Wikipédia **Abundância dos elementos.** Acessado em 08/04/2010 ([http://en.Wikipedia.Org/wiki/abundance\\_of\\_the\\_chemical\\_elements](http://en.Wikipedia.Org/wiki/abundance_of_the_chemical_elements))

LEE, John. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** Tradução da 5<sup>a</sup> ed. em língua inglesa. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1996. (ed. brasileira, 1999).

MACKAY, K. M. & MACKAY, R. A. **Introduction to Modern Inorganic Chemistry,** 4<sup>a</sup> ed. Blackie, London, 1989.

MEISSLER G. L. & TARR, D. A. **Inorganic Chemistry,** 3<sup>a</sup>. ed. Pearson Education, New Jersey, 2004.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROUKER J.P.; WELLER, M.T. e ARMSTRONG, F.A. **Química Inorgânica,** Ed. Artmed, tradução da 4<sup>a</sup>. ed em língua inglesa. São Paulo, 2006.

## Sobre o autor

**Augusto Leite Coelho:** é Bacharel Química Industrial (1969) e Engenharia Química (1970) pela Universidade Federal do Ceará mestre em Química Inorgânica pela Universidade de São Paulo (1973), doutor em Química Inorgânica pela Universidade de São Paulo (1979), pós-doutor em Química Inorgânica pela Universidade de York, Toronto, Canadá (1985). Coordenador do Curso de Especialização em Química dos Elementos Menos Comuns (UFC, 1974-1976), Coordenador do projeto Multilateral em Química dos Elementos Menos Comuns (UFC, 1974-1976), Coordenador do Curso Bacharelado de Química (UFC – 1974 – 1975), Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica (Mestrado – UFC – 1984 – 1986; 1989-1991), Professor Visitante (UECE/FUNCAP – 1996 – 1998), Professor Adjunto (UECE – 1998 – atual), Coordenador do Curso de Licenciatura em Química (UECE – 2005 – 2007), Coordenador do Projeto Aplicação de Metodologias para o Aprimoramento do Processo de Ensino-Aprendizagem de Ciências – UECIÊNCIAS (FINEP/UECE – 2005 – atual), Coordenador do Curso de Especialização em Ensino de Química (2006 – atual). Desenvolve pesquisa em Química de Compostos de Coordenação tendo publicado dois livros, estando outros dois livros no prelo, 11 artigos em periódicos e anais e 52 comunicações em congressos.



A não ser que indicado ao contrário a obra **Química Inorgânica Descritiva**, disponível em: <http://educapes.capes.gov.br>, está licenciada com uma licença **Creative Commons Atribuição-Compartilha Igual 4.0 Internacional (CC BY-SA 4.0)**. Mais informações em: <[http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.pt\\_BR](http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.pt_BR)>. Qualquer parte ou a totalidade do conteúdo desta publicação pode ser reproduzida ou compartilhada. Obra sem fins lucrativos e com distribuição gratuita. O conteúdo do livro publicado é de inteira responsabilidade de seus autores, não representando a posição oficial da EdUECE.



Química

**F**iel a sua missão de interiorizar o ensino superior no estado Ceará, a UECE, como uma instituição que participa do Sistema Universidade Aberta do Brasil, vem ampliando a oferta de cursos de graduação e pós-graduação na modalidade de educação a distância, e gerando experiências e possibilidades inovadoras com uso das novas plataformas tecnológicas decorrentes da popularização da internet, funcionamento do cinturão digital e massificação dos computadores pessoais.

Comprometida com a formação de professores em todos os níveis e a qualificação dos servidores públicos para bem servir ao Estado, os cursos da UAB/UECE atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pelos normativos legais do Governo Federal e se articulam com as demandas de desenvolvimento das regiões do Ceará.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ

