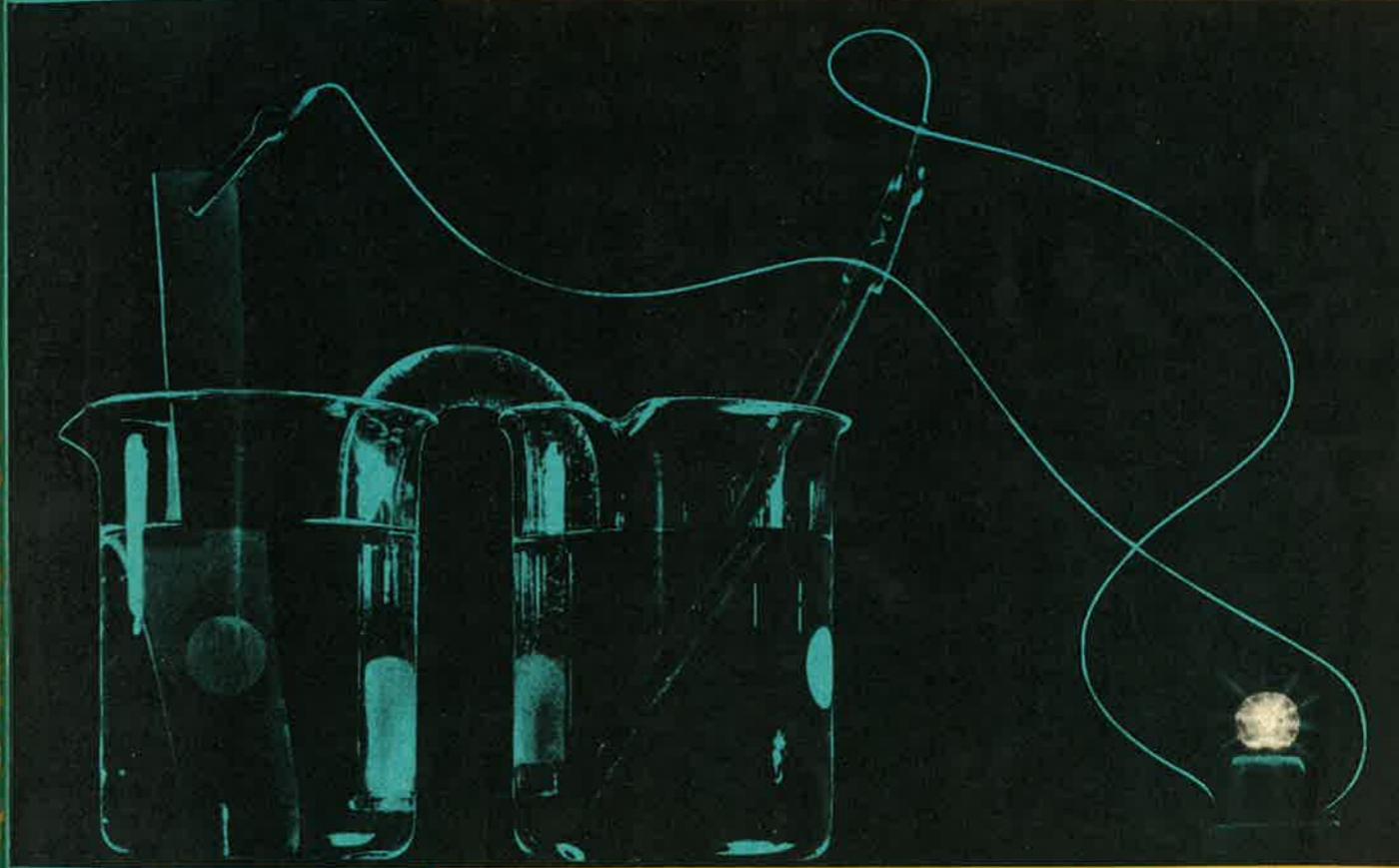


QUÍMICA

UMA CIÊNCIA EXPERIMENTAL



CHEMICAL EDUCATION MATERIAL STUDY

VOLUME 3

EDART - SÃO PAULO — LIVRARIA EDITORA LTDA.



EDART - SÃO PAULO

INVESTIMOS NO FUTURO ATRAVÉS DA EDUCAÇÃO



UMA CIÊNCIA EXPERIMENTAL

QUÍMICA

VOLUME 3

Classificação Periódica dos Elementos

1 H 1.008																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.0	10 Ne 20.2
11 Na 23.0	12 Mg 24.3															17 Cl 35.5	18 Ar 39.9
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 Lanthano vef	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)																

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (245)	98 Cf (251)	99 Eg (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 Lw (254)	103 Lv (257)

Os valores entre parênteses são números de massa dos isótopos com meia vida mais longa.

Química

Vol. III

OFERTA DO EDITOR
 ESTE LIVRO PODERÁ SER EMCOM-
 PRADO EM: EDART - SÃO PAULO
 MINICAMA EDITORA LTDA,
 RUA JAGUARIBE N.º 47 / 49
 FONE: 221-9933 - São Paulo
Exemplar de Professor

Direção editorial
de Artur Neves e Washington Helou

Pedidos à
EDART - SÃO PAULO LIVRARIA EDITORA LTDA.
Rua Conde de Sarzedas, 38, 2.º andar
Tel.: 33-1520 e 37-1336, Cx. 4108
SÃO PAULO (3) S.P.

Química

Vol. III

Texto organizado pelo

Chemical Education Material Study

1.ª edição

1971



EDART-SÃO PAULO

OFERTA DO EDITOR
ESTE LIVRO PARA SELECIONADO
TRABALHO DE QUÍMICA - SÃO PAULO
LIVRARIA EDITORA LTDA.
RUA JAGUARIBE N.º 47 / 49
FONE: 221-9933 - São Paulo
Exemplar de Professor

No original em inglês:

CHEMISTRY — An Experimental Science

Tradução de

Anita Rondon Berardinelli

Angélica Ambrogi

Revisão e adaptação de

Angélica Ambrogi

© Copyright 1960, 1961, 1962 1963 por The Regents.
of the University of California.

O presente volume dá continuação (inclusive quanto à numeração das páginas) aos volumes I e II do curso de Química geralmente conhecido como CHEM-Study.

Achamos desnecessário repetir, neste volume, a Introdução à Edição Brasileira, o Prefácio e a Apresentação da edição norte-americana, bem como a relação completa dos autores do original norte-americano, relação esta apresentada como Apêndice 7 do Vol. I da edição brasileira.

Direitos cedidos à EDART-SÃO PAULO LIVRARIA EDITORA LTDA. pela
Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do Ensino de Ciências.
Proibida a reprodução total ou parcial do texto e das ilustrações.

Projeto elaborado pela FUNBEC com a colaboração da
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo



Fundação Brasileira para o Desenvolvimento do
Ensino de Ciências

Conselho Superior

Prof. Lucas Nogueira Garcez — Presidente

Diretoria

Prof. Antônio Barros Ulhôa Cintra — Presidente

Prof. Jayme Arcoverde de Albuquerque Cavalcanti — Presidente em exercício

Prof. José Reis — Vice Presidente

Prof. Heifor de Souza — Diretor Secretário

Junta Executiva

Prof. Antônio de Souza Teixeira Jr. — Presidente

Profa. Maria Julieta Ormastroni — Superintendente Administrativa

Prof. Ernesto Giesbrecht — Coordenador Científico

Setor Editorial

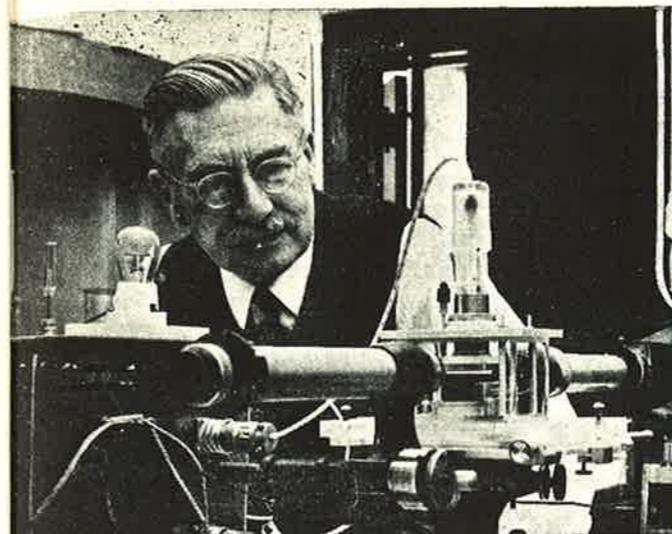
Profa. Desna Celoria

Índice

Capítulo 18. A Química dos Compostos de Carbono	452
19. Os Halogênios	483
20. A Terceira Linha da Tabela Periódica	495
21. A Segunda Coluna da Tabela Periódica: os Alcalino-Terrosos	508
22. A Quarta Linha: Elementos de Transição	518
23. Alguns Elementos da Sexta e da Sétima Linhas	543
24. Alguns Aspectos da Bioquímica: Uma Aplicação da Química	553
25. A Química da Terra, dos Planetas e das Estrelas	568

GUIA DE LABORATÓRIO

Experiência 28. Algumas Reações de Hidrocarbonetos e de Álcoois	583
29. Preparação de Alguns Derivados de Ácidos Orgânicos	586
29A. Preparação de Alguns Polímeros (optativa)	589
30. Eletrólise do Iodeto de Potássio Aquoso	592
31. Algo Sobre a Química do Iôdo	594
32. Algo Sobre a Química dos Elementos da Terceira Linha	597
33. Desenvolvimento de Um Esquema de Análise Qualitativa Usando-se Reagentes Designados A, B, C	599
34. Solubilidades Relativas de Alguns Compostos dos Metais da Segunda Coluna: Análise Qualitativa	601
35. Análise Qualitativa de Ag^+ , Hg_2^{+2} e Pb^{+2}	603
36. Desenvolvimento de um Esquema para a Análise de Uma Solução Desconhecida que Contém Vários Ânions	604
37. Separação de Alguns Ions de Metais de Transição por Meio de Uma Resina de Troca Aniônica	606
38. Investigação Sobre a Corrosão do Ferro	609
39. Preparação de Um Sal Complexo e de Um Sal Duplo	611
40. Preparação de Dicromato de Potássio	614
41. Preparação de Alúmen de Crono	616
Apêndice 6. Nomes, Fórmulas e Cargas dos Ions mais Comuns	620
7. Solubilidade em Água de Alguns Compostos Inorgânicos mais Comuns	621
8. Fôrça Relativa dos Ácidos em Soluções Aquosas à Temperatura Ambiente	622
9. Potenciais Normais de Oxidação para Algumas Semi-Reações	623



PETER J. DEBYE, 1884-

No decurso de sua brilhante carreira científica, Peter Debye enriqueceu extraordinariamente nossos conhecimentos sobre a estrutura da fisico-química. Suas contribuições no campo das pesquisas granjearam-lhe prêmios e graus honoríficos de muitos países, conquistando assim imenso respeito entre os que buscam uma compreensão mais profunda da natureza.

Nascido em Maastricht, Países Baixos, obteve o diploma de engenheiro eletricitista, realizou suas primeiras pesquisas em física teórica e, em 1908, recebeu seu título de doutor na Universidade de Munique. Três anos depois, com a idade de 27 anos, aceitou uma cátedra na Universidade de Zurique, sucedendo a Albert Einstein. Durante aquele ano realizou dois de seus estudos mais fundamentais, estabelecendo teorias, ainda aceitas atualmente, a respeito do calor específico dos sólidos e das interações entre moléculas polares. Logo depois, voltou aos Países Baixos como professor de física teórica em Utrecht. À medida que se multiplicavam suas contribuições científicas, ocupou cargos de professor sucessivamente nas Universidades de Goettingen (Alemanha), Zurique (Suíça), Leipzig (Alemanha) e Berlim (Alemanha). Em Berlim foi nomeado diretor do instituto Max Planck. Durante estes anos, seu campo de pesquisas abrangeu a difração dos raios X, as distâncias interatômicas, a teoria dos eletrólitos, o resfriamento magnético e a teoria do dipolo;

por este trabalho foi laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1936.

Com a eclosão da Segunda Guerra Mundial, suas pesquisas sofreram interferência política. Proibiram-no entrar no instituto Max Planck, do qual era diretor, porque recusou aceitar a cidadania germânica. Saiu então da Alemanha, via Itália, e chegou aos Estados Unidos. Em 1940 foi nomeado professor de química e chefe do departamento de química da Universidade Cornell. Seis anos mais tarde, naturalizou-se cidadão norte-americano. Durante os anos da guerra, suas pesquisas voltaram-se para a estrutura e tamanho das partículas dos altos polímeros.

Atacando este novo campo com o discernimento e originalidade características, Debye fez contribuições fundamentais ao estudo das macro-moléculas. Atualmente, professor emérito, é muito procurado como consultor e conferencista. Possuindo rara habilidade em apresentar os assuntos mais complicados, alcança o âmago do problema com clareza penetrante. Onde quer que fale numa reunião científica, o numeroso auditório está ciente de que ouvirá idéias novas e interessantes. Inevitavelmente, seus ouvintes deixam a sala entusiasmados e estimulados pelo contato que mantiveram com este grande cientista — um homem que logra investigar os mais profundos aspectos da natureza, tornando-os claros e compreensíveis.

A Química dos Compostos de Carbono

A síntese da brasilina talvez não tenha valor industrial e sua importância biológica é problemática, mas vale a pena tentá-la pela simples razão de não termos idéia de como conseguí-la.

ROBERT ROBINSON, 1947

Os compostos de carbono constituem um dos aspectos mais intrigantes de toda a química. Um dos motivos pelos quais eles nos interessam é seu desempenho predominante na química dos seres vivos, tanto vegetais como animais. Outra razão está nos inúmeros compostos de carbono úteis ao homem — pigmentos, drogas, detergentes, plásticos, essências, fibras, tecidos, combustíveis — muitos deles de

aplicações específicas. A fabricação desses compostos originou uma enorme indústria química que consome anualmente milhões de toneladas de matérias primas.

Começemos então nosso estudo, considerando as principais fontes de carbono e de seus compostos necessários para alimentar essa indústria gigantesca.

18 - 1 FONTES DE COMPOSTOS DE CARBONO

18 - 1.1 Carvão

Acredita-se que o carvão, um mineral negro de origem vegetal, provenha de matérias vegetais em decomposição, acumuladas em regiões pantanosas durante eras pré-históricas, quando condições climáticas quentes e úmidas permitiam o rápido crescimento das plantas. Os ciclos de decomposição, novo crescimento e nova decomposição originaram camadas sucessivas de matéria vegetal que se foram acumulando em vastos depósitos. As camadas superiores desse material e de rochas sedimentares excluíram o ar das camadas inferiores, submetendo-as também a enormes pressões. Com

o tempo, as camadas comprimidas formaram depósitos resistentes, constituídos principalmente do carbono que existia nas plantas originais e contendo também quantidades apreciáveis de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e um pouco de enxofre.

Portanto, o carvão não é carbono puro. O carvão "mais duro", a antracita, pode conter de 85 a 95% de carbono; o "mais mole", a turfa, na realidade não é carvão, mas sim uma das etapas iniciais da história geológica desse mineral. A turfa contém ainda remanescentes vegetais não transformados e não apresenta mais do que 50 a 60% de carbono.

Quando o carvão é aquecido a alta temperatura, na ausência de ar, decompõe-se destilando produtos voláteis (gás de carvão e alcatrão ou piche), ficando um resíduo chamado coque. Este é um material industrial de grande valor, aplicado principalmente na redução de minérios de ferro (óxido de ferro) a ferro metálico na fabricação do aço. O coque é essencialmente carbono que ainda contém as substâncias minerais presentes em todos os carvões (as quais constituem as cinzas — resíduo da queima do carvão ou do coque).

De uma tonelada de carvão obtém-se cerca de 30 litros de alcatrão. Os diversos tipos de alcatrão são misturas muito complexas, das quais já foram isolados mais de 200 compostos de carbono. Embora o carvão tenha sido de grande valor para a humanidade, empregado como combustível ou fonte de energia, o grande número de substâncias contidas no gás de carvão e no alcatrão fazem dele também uma importante fonte de matérias primas para a indústria química.

18 - 1.2 Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa cujo aspecto varia desde um líquido pouco denso e volátil até um material com aparência do alcatrão. Também tem sua origem na matéria viva que passou por profundas transformações químicas no decurso de eras geológicas. É encontrado em formações de rochas porosas situadas entre rochas impermeáveis que, assim, isolam os chamados "lençóis" petrolíferos. Quando uma perfuração atinge um "lençol", o petróleo flui através da estrutura porosa (empurrado pela pressão dos gases ou pelas águas subterrâneas) e, então, vem até a superfície.

18 - 2 ESTRUTURAS MOLECULARES DOS COMPOSTOS DE CARBONO

Como podem existir tantos compostos deste elemento? A resposta se encontra nas estruturas moleculares. Veremos que os átomos de carbono têm uma tendência excepcional para formar ligações covalentes entre si, dando origem a longas cadeias, a cadeias ramificadas e a anéis. Cada arranjo atômico diferente origina uma molécula com propriedades distin-

18 - 1.3 Gás Natural

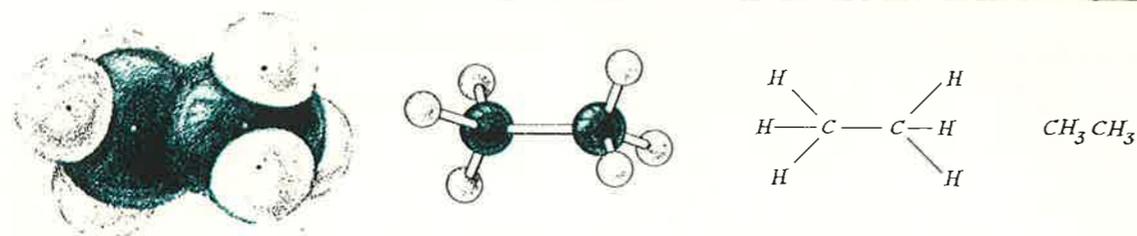
O gás natural é uma mistura de compostos de carbono e hidrogênio de pequena massa molecular (os hidrocarbonetos), encontrado em "camadas" subterrâneas de arenito ou outras rochas porosas. Ele escapa para a superfície quando uma perfuração atinge o "campo".

18 - 1.4 Alguns Produtos Vegetais e Animais

As plantas e os animais são verdadeiras e eficientes fábricas de produtos químicos, capazes de sintetizar muitos compostos de carbono úteis ao homem. Entre eles se incluem, por exemplo, os açúcares, amidos, óleos e cêras, gorduras, gelatinas, pigmentos, drogas e fibras.

Como, em última análise, todas as fontes de compostos de carbono têm origem na matéria viva, animal ou vegetal, a química do carbono é chamada química orgânica. Os compostos que contêm carbono são chamados compostos orgânicos. Este termo inclui todos os compostos de carbono, exceto CO_2 , CO , e umas poucas substâncias iônicas como, por exemplo, o carbonato de sódio, Na_2CO_3 , e o cianeto de sódio, NaCN . Talvez você tenha curiosidade de saber quantas substâncias orgânicas são conhecidas. Na realidade, seu número é tão grande que é difícil fazer uma estimativa que mereça confiança. Estudaram-se até hoje mais compostos de carbono do que de qualquer outro elemento, com exceção do hidrogênio (que faz parte da maioria dos compostos orgânicos). Apesar de serem conhecidos mais de 1 milhão, o número de novos compostos orgânicos sintetizados anualmente (cerca de 100 000) é superior ao número total de compostos conhecidos que não contêm carbono!

Para compreender porque determinada substância tem certas propriedades características, é preciso conhecer sua estrutura. Por esse motivo, a determinação da estrutura molecular dos compostos de carbono é um dos problemas centrais da química orgânica. Vejamos como é feita.

Fig. 18-1 — Fórmulas estruturais do etano, C_2H_6 .

18-2.1 A Composição e a Estrutura dos Compostos de Carbono

O etano e o etanol* são dois compostos de carbono. O etano é um gás que em geral constitui 10% dos componentes do gás utilizado nas residências para calefação e na cozinha. Sua utilidade química restringe-se praticamente à reação de combustão. O etanol é um líquido que toma parte em várias reações industriais. É de grande valor na preparação de produtos químicos e tem poucas semelhanças químicas com o etano. Entretanto, a semelhança dos nomes, *etano* e *etanol*, sugere alguma relação entre estes dois compostos. De fato há, mas para compreender de que maneira eles estão relacionados e porque suas propriedades químicas são tão diferentes, devemos conhecer suas estruturas moleculares. Precisamos descobrir *que tipos de átomos existem em cada uma dessas substâncias, quantos átomos há em cada molécula e como estão ligados*. Normalmente é necessário realizar muitas experiências antes de se conhecer com certeza a estrutura molecular de um composto. Este problema fascinante da química do carbono envolve três etapas experimentais básicas: primeiro se determina a *fórmula empírica*, depois a *fórmula molecular* e finalmente a *fórmula estrutural*. Vamos inicialmente considerar as informações que podemos obter de cada uma dessas fórmulas, tomando o etano como exemplo. Depois, na Seção 18-2.2, veremos as experiências usadas na determinação de cada tipo de fórmula, tomando como exemplo o etanol.

FÓRMULA EMPÍRICA

A fórmula empírica nos dá apenas o número *relativo* de átomos de cada elemento na molécula. Consideremos, por exemplo, o etano. A análise demonstra que se trata de um com-

* Etanol é um outro nome da substância álcool etílico.

posto de carbono e hidrogênio e que há três átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono. Portanto, sua fórmula empírica é CH_3 .

FÓRMULA MOLECULAR

A fórmula molecular dá o número *total* de átomos de cada elemento na molécula. Verifica-se que o etano tem massa molecular 30, a qual, juntamente com a fórmula empírica, leva-nos à fórmula molecular. Esta não pode ser CH_3 , pois esse composto teria massa molecular 15. A fórmula molecular C_2H_6 também tem três átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono e como ela corresponde à massa molecular 30, satisfaz tanto à fórmula empírica quanto à massa molecular determinada experimentalmente. Concluímos que o etano tem a fórmula molecular C_2H_6 .

EXERCÍCIO 18-1

Escreva a fórmula molecular do composto de carbono e hidrogênio que contém dois átomos de carbono e cuja fórmula empírica é CH_2 . Qual é sua massa molecular?

FÓRMULA ESTRUTURAL

A fórmula estrutural nos informa como os átomos estão ligados na molécula. No etano, os dois átomos de carbono estão ligados entre si e três átomos de hidrogênio estão ligados a cada átomo de carbono. No Fig. 18-1 vemos várias maneiras de representar sua fórmula estrutural.

Todas as fórmulas na Fig. 18-1 representam a mesma estrutura; a escolha da fórmula a ser utilizada depende da característica estrutural que se queira ressaltar. As duas primeiras representações dão ênfase à natureza

tridimensional do etano; a terceira é uma maneira mais simples de se representar a mesma coisa; a última apenas mostra que três hidrogênios estão ligados a cada átomo de carbono. Não é difícil decidir que CH_3CH_3 deve ser a fórmula estrutural do etano. De acordo com as regras de ligação desenvolvidas no Capítulo 16, sabemos que o carbono está sempre circundado por quatro ligações formadas por pares de elétrons e que um átomo de hidrogênio forma apenas uma ligação covalente. Não há outra estrutura, além daquela indicada na Fig. 18-1, onde dois átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio estejam ligados uns aos outros, satisfazendo as regras de ligação.

18-2.2 Determinação Experimental da Estrutura Molecular

Vimos serem necessárias três etapas para fixar a estrutura molecular. Que experiências estão envolvidas em cada uma delas? Investiguemos a natureza dessas experiências tomando o etanol como exemplo.

DETERMINAÇÃO DA FÓRMULA EMPÍRICA

Para determinar a fórmula empírica de um composto, é preciso descobrir, em primeiro lugar, que elementos o compõem. Algumas vezes consegue-se isso simplesmente queimando o composto em oxigênio puro. Se o composto contém unicamente carbono e hidrogênio, produzem-se apenas dióxido de carbono e água. Se contém também nitrogênio, entre os produtos da combustão identifica-se o nitrogênio ou um de seus óxidos. Outra maneira de descobrir os elementos existentes em um composto é fazer com que ele reaja a quente com sódio fundido. Se o composto contém nitrogênio, forma-se cianeto de sódio, $NaCN$; se contém enxofre, forma-se sulfeto de sódio, Na_2S . Uma vez que reações desse tipo indicam os elementos existentes em um composto, pode-se determinar o número relativo de átomos de cada elemento (a fórmula empírica).

O método mais usado para determinar a fórmula empírica pode ser ilustrado com simplicidade pelo etanol, um composto que contém apenas carbono, hidrogênio e oxigênio. Queima-se completamente em oxigênio uma massa conhecida do composto puro, resultando dióxido de carbono (a partir do carbono) e água (a partir do hidrogênio). A massa de

dióxido de carbono revela a quantidade de carbono que existia na amostra e a massa de água indica a quantidade de hidrogênio. O restante da amostra corresponde ao oxigênio. (Não há necessidade de discutir aqui os processos usados para compostos que contêm halogênios, nitrogênio ou enxofre, pois são inteiramente semelhantes.)

Suponha que queimamos 46 gramas de etanol. Recolhendo os produtos, obtemos 88 gramas de dióxido de carbono e 54 gramas de água. Para saber os números relativos de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio no composto, podemos calcular o número de moles de dióxido de carbono e água produzidos pela combustão das 46 gramas da amostra. Para isto:

$$\text{Número de moles de } CO_2 = \frac{88 \text{ g}}{\text{massa molec. do } CO_2} =$$

$$\frac{88 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 2,0 \text{ moles de } CO_2$$

$$\text{Número de moles de } H_2O = \frac{54 \text{ g}}{\text{massa molec. do } H_2O} =$$

$$\frac{54 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 3,0 \text{ moles de } H_2O$$

Agora podemos fazer as seguintes afirmações sobre o etanol:

46 g de etanol produzem 2 moles de CO_2 e 3 moles de H_2O

ou

46 g de etanol contêm 2 moles de átomos de carbono e 6 moles de átomos de hidrogênio

ou, o que é o mesmo:

46 g de etanol contêm 24 gramas de átomos de carbono e 6 gramas de átomos de hidrogênio.

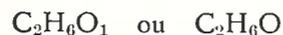
Dessa forma já temos $(24 + 6) = 30$ g das 46g iniciais. O restante da amostra, $(46 - 30) = 16$ g, deve corresponder ao oxigênio, o que dá exatamente

$$\frac{16 \text{ g}}{\text{massa atômica do oxigênio}} = \frac{16 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 1,0 \text{ mol de átomos de oxigênio}$$

Resumindo, sabemos que 46 gramas do composto etanol contêm:

2 moles de átomos de carbono
6 moles de átomos de hidrogênio
1 mol de átomos de oxigênio

Como os números relativos de átomos de cada elemento no composto são iguais aos números relativos de moles de átomos de cada elemento na amostra, podemos dizer que a fórmula empírica do etanol é



Este exemplo foi muito simplificado pela escolha de uma amostra de 46g. Na prática, usa-se menos do que 1g e não se obtêm números inteiros de moles. No exercício 18-2 temos uma série de dados obtidos experimentalmente.

EXERCÍCIO 18-2

Os anti-congelantes para automóveis frequentemente contêm um composto chamado etileno-glicol, cuja análise demonstra apenas a presença de carbono, hidrogênio e oxigênio. Queimando-se uma amostra de 15,5mg de etileno-glicol, obtêm-se as seguintes massas de CO_2 e H_2O :

massa da amostra queimada	= 15,5 mg
massa de CO_2 produzido	= 22,0 mg
massa de H_2O produzida	= 13,5 mg

Qual a fórmula empírica do etileno-glicol?

DETERMINAÇÃO DA FÓRMULA MOLECULAR

Sabemos agora que os números relativos de átomos no etanol são: 2 de carbono, 6 de hidrogênio e 1 de oxigênio, mas não sabemos ainda se a fórmula molecular é C_2H_6O , $C_4H_{12}O_2$, $C_6H_{18}O_3$, ou outro múltiplo da fórmula empírica C_2H_6O .

Isto nos leva ao problema da determinação da massa molecular. A Hipótese de Avogadro nos fornece um meio conveniente de conhecer a massa molecular de uma substância, quando esta pode ser vaporizada.

É exatamente o que foi feito na Experiência 6 e se denomina método da densidade de vapor para a determinação da massa molecular. Para aplicar esse método a um líquido como o etanol, é necessário uma temperatura superior à do ponto de ebulição. Uma quantidade

conhecida do líquido é colocada em um dispositivo coletor de gases, equipado de maneira que se possa regular facilmente a temperatura. Por exemplo, um condensador de vapor de água, envolvendo o dispositivo coletor, permite manter a temperatura a $100^\circ C$. Quando a substância estiver completamente vaporizada, mede-se sua pressão e volume (podendo-se usar o equipamento indicado na Fig. 9-1, (Experiência 9 do volume I). Obtém-se assim uma medida da massa por unidade de volume do etanol gasoso, à temperatura e pressão conhecidas. Essa massa é comparada com a massa do mesmo volume de um gás de referência (em geral O_2) à mesma temperatura e pressão.

Suponha que uma medida de densidade de vapor mostre que o etanol, a $100^\circ C$ e pressão de 1 atm, tenha massa 1,5 vezes maior do que o mesmo volume de oxigênio a $100^\circ C$ e 1 atm. Como volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão, contêm igual número de moléculas (Hipótese de Avogadro), uma molécula de gás desconhecido deve pesar 1,5 vezes mais do que a molécula de O_2 . Portanto:

$$\begin{aligned} \text{massa molecular do gás desconhecido} \\ &= (1,5) \times (\text{massa molecular de } O_2) \\ &= 1,5 \times 32 = 48 \text{ g/mol.} \end{aligned}$$

Embora esse número não seja muito preciso, é suficiente para se chegar à conclusão de que a fórmula molecular é C_2H_6O (cuja massa molecular é 46,07 g/mol) e não $(C_2H_6O)_2$ (cuja massa molecular seria 92,14 g/mol), ou $(C_2H_6O)_3$ (cuja massa molecular seria 138,21 g/mol), ou qualquer múltiplo superior da fórmula empírica.

Há dois outros métodos usuais para se chegar à massa molecular de um composto desconhecido, ambos importantes no estudo de compostos que não podem ser facilmente vaporizados (como é necessário no método de densidade de vapor). São os métodos de *elevação do ponto de ebulição e de abaixamento do ponto de congelamento*. Já mencionamos na Seção 5-2.1 que uma solução de sal e água tem ponto de ebulição mais alto do que a água pura. A elevação do ponto de ebulição para uma dada concentração do soluto (expressa em moles) é praticamente independente do soluto escolhido. Portanto, essa medida da temperatura pode ser facilmente interpretada em termos de concentração molar e, assim, a partir da massa da amostra usada na preparação da solução, pode-se calcular a massa molecular.

O mesmo tipo de comportamento é observado para o ponto de congelamento, com a diferença que este é mais baixo do que o do solvente puro. Assim, temos dois métodos para determinar a massa molecular, aplicáveis aos casos em que uma baixa pressão de vapor ou uma fácil decomposição térmica impedem utilizar o método de densidade de vapor.

EXERCÍCIO 18-3

O etileno-glicol, mencionado no Exercício 18-2, tem fórmula empírica CH_3O . (Foi isso que você obteve?) Vaporiza-se completamente uma amostra de 0,49g a $200^\circ C$ e pressão de 1 atm. O volume medido nessas condições é 291 ml. O mesmo volume de oxigênio, também a $200^\circ C$ e 1 atm, pesa 0,240 g. Qual a fórmula molecular do etileno-glicol: CH_3O , $C_2H_6O_2$, $C_3H_9O_3$, $C_4H_{12}O_4$, ou algum múltiplo superior de CH_3O ?

DETERMINAÇÃO DA FÓRMULA ESTRUTURAL DO ETANOL

A determinação da maneira como os átomos estão ligados em uma molécula é o problema mais importante na identificação de um composto desconhecido. Isto pode ser tão interessante quanto um conto policial, as propriedades físicas e químicas fornecendo as pistas. Dispondo de pistas corretas, o químico pode estabelecer a identidade da molécula.

Qual é, então, a estrutura do etanol? Primeiro é preciso saber sua fórmula empírica — a análise demonstra ser C_2H_6O . A massa molecular 46, é determinada pela medida da densidade de vapor, o que indica uma fórmula molecular igual à empírica, C_2H_6O . Resta descobrir a disposição dos átomos e suas ligações. Poderíamos começar eliminando algumas estruturas que temos certeza de serem incorretas. Etanol não é simplesmente etano com um átomo de oxigênio ligado de algum modo a um átomo de carbono, porque no etano as quatro ligações de cada carbono estão satisfeitas, não havendo possibilidade de formar-se outra ligação adicional. Dizemos que o etano é um composto *saturado**. Por outro lado, o átomo de oxigênio também não pode estar

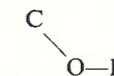
ligado a um átomo de hidrogênio, visto que cada hidrogênio do etano já está com sua capacidade de ligação satisfeita.

Em vez de tentar achar a fórmula estrutural do etanol, acrescentando um átomo de oxigênio ao etano, comecemos pelo átomo de oxigênio e vejamos como poderíamos construir uma molécula em torno dele, usando os dois átomos de carbono e os seis de hidrogênio que estão a nossa disposição. Sabemos que o átomo de oxigênio é em geral divalente e que, como na água, forma ligações com átomos de hidrogênio. Iniciemos nossa construção da molécula com uma ligação entre um átomo de hidrogênio e o de oxigênio:



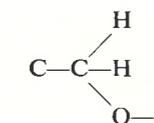
A outra ligação que o átomo de oxigênio pode formar deve ser com um átomo de carbono, pois, com outro hidrogênio teríamos simplesmente uma molécula de água.

Então escrevemos:



O átomo de carbono que acrescentamos deve formar outras três ligações, a fim de satisfazer sua capacidade tetravalente de ligação. Se essas três ligações fossem todas com átomos de hidrogênio, teríamos a molécula completa CH_3OH , mas faltariam dois átomos de hidrogênio e um de carbono. Portanto, uma das ligações formadas por nosso primeiro átomo de carbono deve ser com o outro átomo de carbono e as outras duas ligações com os átomos de hidrogênio.

Temos, portanto:

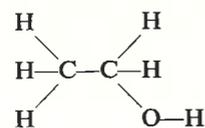


Podemos facilmente completar a estrutura acrescentando três ligações do último átomo de carbono aos três átomos de hidrogênio que nos sobram.

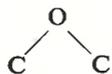
empregada para descrever uma solução que contém a concentração de equilíbrio de uma substância dissolvida. Aqui, em relação aos compostos orgânicos, ela significa que todas as ligações com o carbono são simples e que todas elas são formadas com átomos de hidrogênio ou com outros átomos de carbono.

* Este uso da palavra "saturado" mostra que o químico, como as outras pessoas, às vezes usa a mesma palavra com dois significados inteiramente diferentes. No capítulo 10 do Vol. II, essa palavra foi

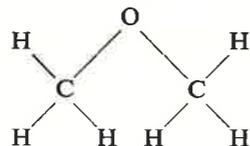
O resultado é:



Agora usamos os seis átomos de hidrogênio, os dois de carbono e o único de oxigênio requeridos pela fórmula molecular do etanol. Todas as regras de ligação estão satisfeitas, de maneira que a estrutura acima pode ser considerada como uma fórmula estrutural possível para o etanol. Entretanto, precisamos também saber se ela é a única possível para uma molécula com a fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Basta refletir um pouco para verificar que não. Em vez do oxigênio formar uma ligação com o carbono e outra com o hidrogênio, por que não começar com duas ligações carbono-oxigênio?



Temos seis átomos de hidrogênio a nossa disposição e cada átomo de carbono deve formar mais três ligações. Completamos a estrutura escrevendo:



Certifique-se de que esta estrutura não contraria as regras de ligações e está de acordo com as fórmulas empírica e molecular do etanol.

Agora temos todas as fórmulas estruturais possíveis para a molécula do etanol. O átomo de oxigênio pode estar diretamente ligado tanto a um como a dois átomos de carbono. Uma vez feita a escolha entre essas duas possibilidades, a estrutura do restante da molécula pode ser determinada com a ajuda da fórmula molecular e das regras de ligação. As duas estruturas possíveis estão indicadas na Fig. 18-2. Compostos que têm a mesma fórmula molecular mas diferentes fórmulas estruturais são chamados **isômeros estruturais**. A existência dos compostos (1) e (2), conhecida muito antes de se ter esclarecido suas estruturas, deixou os químicos perplexos durante décadas. Reconhecemos agora a importância

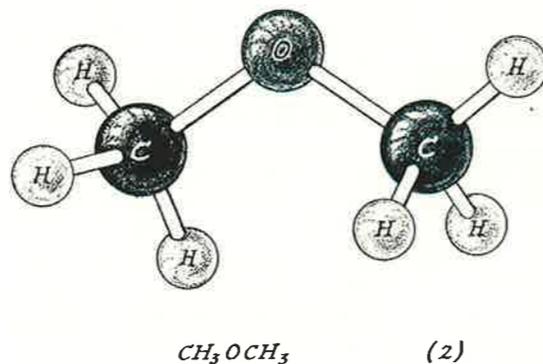
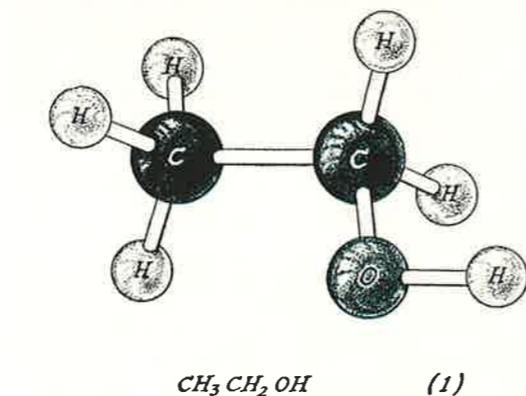


Fig. 18-2 — Estruturas dos isômeros de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

decisiva de se estudar tanto as fórmulas estruturais quanto as moleculares para identificar os isômeros.

Assim, nosso problema é decidir se o etanol tem a estrutura (1) ou (2). Como podemos saber qual é a correta? Vejamos que idéias preliminares podemos formular pelo exame das fórmulas estruturais.

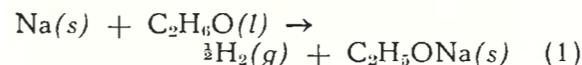
Na estrutura (2), todos os átomos de hidrogênio estão na mesma situação — cada um ligado a um carbono que, por sua vez, está ligado ao átomo de oxigênio. Na estrutura (1), um dos átomos de hidrogênio é completamente diferente dos demais: está ligado ao oxigênio, não ao carbono. Dos cinco restantes, dois estão igualmente colocados no carbono ligado ao oxigênio, e os outros três estão no outro carbono. As estruturas (1) e (2) devem apresentar propriedades químicas bem

diferentes. Qual delas corresponderá às propriedades do etanol?

Podemos obter vários tipos de evidências. Algumas provêm do comportamento do etanol em reações químicas e outras da determinação de algumas propriedades físicas. Consideremos primeiro as reações químicas.

Um pedaço de sódio metálico, limpo, reage vigorosamente com o etanol, dando gás hidrogênio e um composto iônico, o etóxido de sódio, cuja fórmula empírica é $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. A reação é muito semelhante à do sódio com água, que produz hidrogênio e um composto iônico, hidróxido de sódio, NaOH . Isto sugere, mas certamente não prova, que o etanol tenha alguma semelhança estrutural com a água. Nesta última temos dois átomos de hidrogênio ligados a um de oxigênio e na estrutura (1) vemos um átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio. Essa pequena evidência química sugere que o etanol tenha a estrutura (1).

Pode-se obter maiores evidências quantitativas efetuando-se a reação entre um excesso de sódio e uma quantidade determinada de etanol, e medindo-se a quantidade de hidrogênio libertado. Quando assim se procede, tem-se que 46 g de etanol (1 mol) produzem apenas 1/2 mol de gás hidrogênio. Podemos, portanto, escrever a seguinte equação química balanceada para a reação entre sódio e etanol:



Esta equação exprime o fato de que um mol de etanol produz 1/2 mol de hidrogênio. Portanto, 1 mol de etanol deve conter um mol de átomos de hidrogênio capazes de reagir com o sódio. Ao que parece, dos seis átomos de hidrogênio contidos em uma molécula de etanol, só um é capaz de reagir com o sódio. Consideremos agora as estruturas (1) e (2) à luz dessa informação. Na estrutura (2), os seis átomos de hidrogênio são estruturalmente equivalentes, enquanto que em (1), há na molécula um átomo de hidrogênio estruturalmente diferente dos outros — aquele ligado ao átomo de oxigênio. Portanto só a estrutura (1) é coerente com o fato experimental de que apenas um átomo de hidrogênio por molécula de etanol pode reagir com sódio.

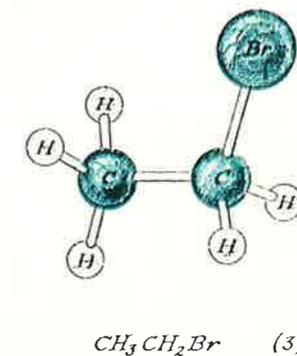
Podemos obter ainda outras provas de que a estrutura (1), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, é a fórmula

estrutural correta para a substância chamada etanol. Sabe-se que compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio (como o etano, C_2H_6) não reagem facilmente com sódio metálico produzindo hidrogênio. Como nessa classe de compostos, todos os átomos de hidrogênio estão diretamente ligados a átomos de carbono (veja Fig. 18-1), podemos deduzir que, em geral, átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono não reagem com o sódio despreendendo hidrogênio gasoso. Na estrutura (2), CH_3OCH_3 , todos os átomos de hidrogênio estão ligados a átomos de carbono assim não esperamos que um composto com tal estrutura reaja com o sódio. O etanol reage com sódio, por isso é pouco provável que tenha a estrutura (2).

Consideremos uma outra reação do etanol. Quando ele é aquecido com HBr em solução aquosa, forma-se um composto volátil, muito pouco solúvel em água e que contém bromo. Sua fórmula molecular, obtida através de análises e da determinação da massa molecular, é $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (brometo de etila, ou bromoetano). Com a ajuda das regras de ligação, podemos comprovar que há uma só estrutura possível para esse composto, o que é confirmado pelo fato de se ter descoberto apenas um isômero $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Agora podemos perguntar de que maneira essa reação química fornece uma pista para a estrutura do etanol. Poder-se-ia obter a estrutura (3) da Fig. 18-3, simplesmente rompendo a ligação carbono-oxigênio da estrutura (1).

Fig. 18-3 — Fórmula estrutural do brometo de etila (bromoetano).



Convença-se desse fato, escrevendo uma equação que utilize as fórmulas estruturais (1) e (3). Ao contrário, o bromoetano só poderia ser obtido a partir da estrutura (2), através de um rearranjo complicado. Seria preciso romper duas ligações carbono-oxigênio e uma carbono-hidrogênio. A experiência demonstra que esses rearranjos complicados raramente ocorrem. Portanto, a reação entre o etanol e o ácido bromídrico, HBr, formando bromoetano, fornece mais uma evidência para a estrutura (1) representar o etanol.

As provas citadas até agora estão relacionadas às propriedades químicas do etanol. Seu ponto de ebulição fornece outro tipo de informação que também leva à estrutura (1). O etanol é um líquido com ponto de ebulição 78°C. Pode ser comparado com o do etano, C₂H₆, que é -172°C, e com o da água, que é 100°C. É evidente que, pelo menos no que diz respeito ao ponto de ebulição, o etanol se parece mais com a água do que com o etano. Isto também pode ser melhor compreendido em termos da estrutura (1), pois esta tem em comum com a água a ligação oxigênio-hidrogênio. O alto ponto de ebulição da água é explicado pela atração intermolecular, anormalmente grande, que o grupo O—H exerce sobre as moléculas de água vizinhas. Esta interação é chamada "ponte de hidrogênio" (veja Seção 17-2.6, Volume II). Assim, se o etanol tiver o grupo O—H [como na estrutura (1)] poderá também exercer uma atração anormalmente grande sobre as moléculas vizinhas de etanol. A estrutura (1) fornece, pois, uma explicação para o fato de ser tão alto o ponto de ebulição dessa substância.

A possibilidade de formar pontes de hidrogênio deve causar uma forte atração entre a água e um composto de estrutura (1). Se há esta atração forte, o etanol deve ser muito solúvel na água. A experiência demonstra que ambos compostos são miscíveis, isto é, misturam-se em todas as proporções. Uma vez mais, os fatos fortalecem a escolha da estrutura (1).

Observe que nossa tentativa de determinar a fórmula estrutural do etanol envolveu a consideração de muitos tipos de provas. Outras ainda poderiam ser citadas — por exemplo, tanto o espectro infra-vermelho do líquido como também a imagem de difração de raios-X do sólido, apoiam fortemente a estrutura (1). Nenhum dos fatos, isoladamente, constitui prova absoluta da estrutura mas todos

eles, considerados em conjunto, mostram que a estrutura (1) é indubitavelmente a correta para o etanol. Outra série de experiências análogas demonstra que existe outro composto de fórmula C₂H₆O cujas propriedades estão de acordo com a estrutura (2). Esse composto se chama éter dimetilico.

EXERCÍCIO 18-4

O etileno-glicol tem fórmula empírica CH₃O e fórmula molecular C₂H₆O₂. Escreva algumas das fórmulas estruturais possíveis para esse composto, lembrando as regras de ligação (o carbono é tetravalente; o oxigênio é divalente e o hidrogênio é monovalente).

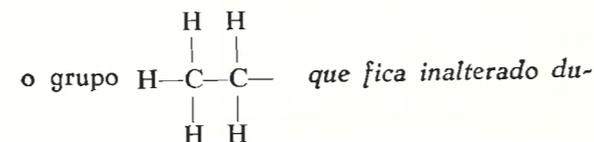
EXERCÍCIO 18-5

Decida qual das estruturas encontradas no Exercício 18-4 está mais de acordo com a seguinte lista de propriedades observadas para o etileno-glicol puro:

- É um líquido viscoso (xaroposo) que ferve a 197°C.
- É miscível com a água, isto é, dissolve-se em todas as proporções, formando soluções.
- É miscível com o etanol.
- Reage com o metal sódio, produzindo gás hidrogênio.
- Uma amostra de 6,2 g de etileno-glicol reage com um excesso de sódio metálico produzindo 2,4 litros de gás hidrogênio, à pressão de 1 atm e temperatura de 25°C.

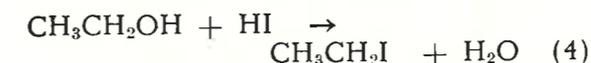
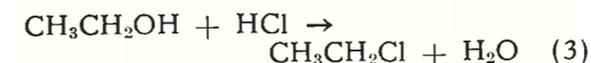
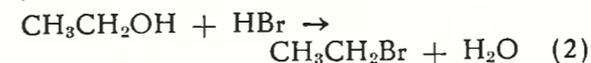
18-2.3 O Grupo Etila

Todas as reações e propriedades físicas do etanol foram explicadas tendo-se por base o comportamento do grupo OH na estrutura (1), CH₃CH₂OH. Há uma coisa que se pode afirmar a respeito da maior parte das reações do etanol — a reação gira em torno do grupo OH (chamado grupo *hidroxila*) e o restante da molécula, C₂H₅—, permanece intacto. As reações levam à suposição de que há duas partes na molécula de etanol:



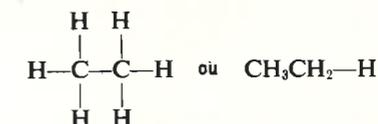
rante as reações, e o grupo —OH, que pode mudar. Este conceito da integridade estrutural do grupo hidrocarboneto é muito importante na química orgânica, pois focaliza a atenção sobre os grupos que *mudam*, os chamados *grupos funcionais*. Se as propriedades químicas de determinado grupo funcional de um composto forem bem compreendidas, é correto supor que este mesmo comportamento químico será encontrado em outros compostos que contenham o mesmo grupo funcional. Assim, os compostos que *contêm o grupo OH recebem um nome genérico, álcoois*. O resto da molécula, o esqueleto de carbono, tem relativamente pouco efeito e permanece intacto através das reações do grupo funcional.

Já mencionamos anteriormente que, quando o etanol reage com brometo de hidrogênio, forma-se brometo de etila. Um tratamento semelhante do etanol com cloreto de hidrogênio ou com iodeto de hidrogênio nos dá os correspondentes haletos de etila:



Dizemos que o grupo hidroxila foi *deslocado* e substituído pelo halogênio. Você pode notar que o grupo CH₃CH₂— ficou intacto em todas essas reações. Na realidade esse grupo apareceu frequentemente em nossas discussões, algumas vezes ligado ao oxigênio (como no etanol e no etóxido de sódio), outras vezes ligado a outros átomos (como nos haletos de

etila). Voltando ao etano, C₂H₆, e examinando sua fórmula estrutural vemos que ela é simplesmente formada pelo grupo CH₃CH₂— ligado ao hidrogênio:



Este grupo, CH₃CH₂— (que também se costuma escrever C₂H₅—), é chamado *grupo etila*.

Como brometo de etila, álcool etílico (etanol), etc., podem ser considerados como derivados do etano pela substituição de um de seus hidrogênios por —Br, —OH, etc., dizemos que esses compostos são derivados do etano, ou melhor, que o etano é um hidrocarboneto do qual deriva uma série de compostos.

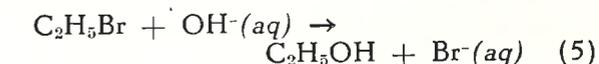
O nome etila provém do nome do hidrocarboneto etano. Da mesma maneira, o nome do grupo *metila*, (CH₃—) é derivado de metano, CH₄; o nome do grupo *propila*, (CH₃CH₂CH₂—) é derivado de propano, CH₃CH₂CH₃; etc.

É importante reconhecer que esses agrupamentos não são substâncias que possam ser isoladas e guardadas em frascos. Correspondem às partes das moléculas que, durante as reações, permanecem invariáveis em composição e estrutura. Consideramos bastante útil e conveniente esta maneira de classificar os grupos orgânicos, mas devemos lembrar que nas reações descritas o grupo etila não se forma realmente como uma substância distinta. A Tabela 18-1 dá outros exemplos de nomes de grupos (veja pág. 469).

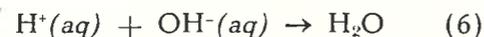
18-3 ALGO SÔBRE AS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

18-3.1 Comportamento Químico dos Brometos de Etila e Metila

Podemos usar esses compostos do bromo para ilustrar um tipo de reação orgânica. O brometo de etila não é particularmente reativo, mas reage com bases tais como NaOH e NH₃. Se misturarmos brometo de etila com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e aquecermos a mistura durante aproximadamente 1 hora, formam-se brometo de sódio e etanol.



Esta reação pode parecer semelhante à que ocorre entre soluções aquosas de HBr e NaOH mas há duas diferenças importantes. A reação do brometo de etila é muito lenta (necessita cerca de 1 hora) e se passa entre uma molécula covalente (C₂H₅Br) e um íon (OH⁻). De outro lado, a reação entre as soluções de HBr e NaOH ocorre numa fração de segundo e envolve somente íons, como indica a reação (6):

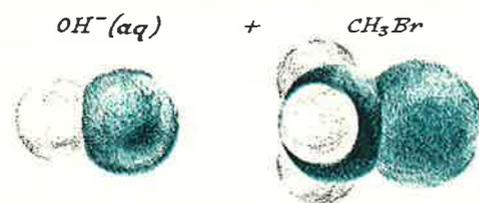


Podemos descrever o desenrolar da reação (5) utilizando um modelo. Usaremos o brometo de metila para facilitar a descrição, mas a reação com o brometo de etila é do mesmo tipo.

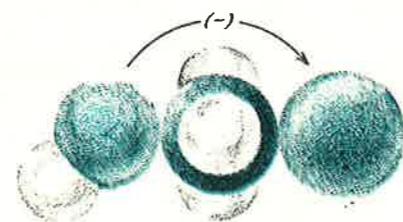


Antes, porém, recordemos alguns fatos experimentais:

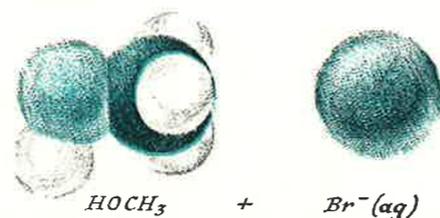
- (1) O brometo de metila é um composto no qual as ligações químicas são predominantemente covalentes. Uma solução aquosa desse composto não conduz eletricidade e, portanto, não forma íons (que seriam CH_3^+ e Br^-) em solução aquosa.
- (2) A reação leva um tempo apreciável para se completar.
- (3) Demonstra-se experimentalmente que a velocidade da reação é aumentada quando se aumenta a concentração de OH^- e também quando se eleva a temperatura.



A. Os reagentes aproximando-se



B. Uma possível forma do complexo ativado (observe as posições instáveis dos átomos de hidrogênio)

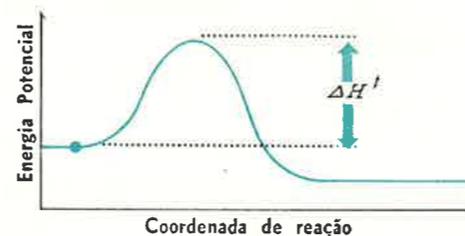
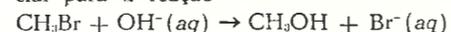


C. Os produtos separando-se (observe as novas posições estáveis dos átomos de hidrogênio)

Essas observações nos fazem lembrar o Capítulo 8, onde consideramos os fatores que determinam a velocidade de uma reação química. Evidentemente as mesmas idéias se aplicam aqui. Podemos obter informações qualitativas sobre o mecanismo da reação, aplicando a teoria das colisões. Com um estudo quantitativo dos efeitos da temperatura e da concentração sobre a velocidade da reação, poderíamos construir diagramas de energia potencial semelhantes aos da Fig. 8-6 (pág. 140, Volume I).

A Fig. 18-4 ilustra o mecanismo que os químicos deduziram para essa reação: (A) a aproximação do íon hidróxido; (B) o agrupamento de átomos que se julga ser o complexo ativado; (C) os produtos finais. No complexo ativado, a ligação O—C está começando a se formar e a ligação C—Br está começando a

Fig. 18-4 — Mecanismo e diagrama da energia potencial para a reação

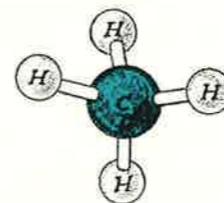


se romper. As curvas de energia potencial para a reação estão indicadas ao lado dos modelos moleculares. A velocidade lenta indica ser necessária uma energia de ativação. Uma das razões pelas quais é preciso fornecer energia é que, no complexo ativado, os ângulos de ligação foram distorcidos de suas configurações favoráveis (estáveis) e forçados a uma situação instável.

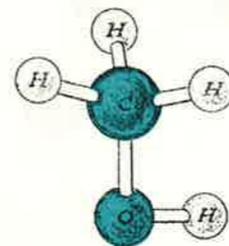
18-3.2 Oxidação de Compostos Orgânicos

A grande maioria dos compostos orgânicos conhecidos (um milhão mais ou menos) contém também hidrogênio e oxigênio e pode então ser estudada como uma seqüência de oxidações. Por exemplo, o composto metanol, CH_3OH , está estreitamente relacionado ao metano, conforme revelam suas respectivas fórmulas estruturais. O metanol pode ser considerado como a primeira etapa da oxidação completa do metano até dióxido de carbono e água.

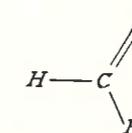
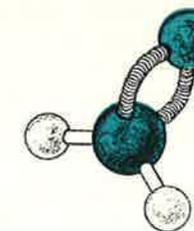
Fig. 18-5 — Fórmulas estruturais do metano e do metanol.



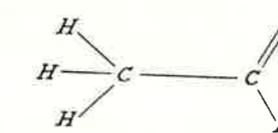
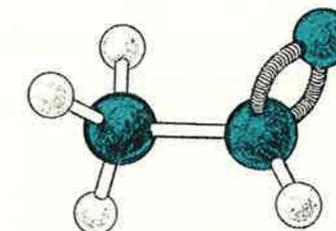
metano, CH_4



metanol, CH_3OH



formaldeído, HCHO



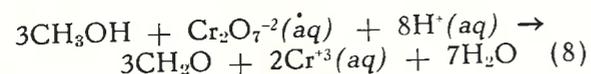
acetaldeído, CH_3CHO

Fig. 18-6 — Fórmulas estruturais do formaldeído e do acetaldeído.

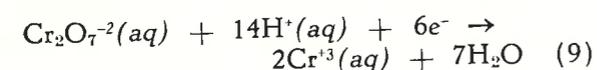
ALDEIDOS

O metanol, assim como outros álcoois, reage com agentes oxidantes inorgânicos usuais, como o dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Quando uma solução aquosa acidificada de dicromato de potássio reage com metanol, a solução passa de alaranjado para verde, devido à formação de íon crômico, Cr^{3+} . A solução apresenta um cheiro forte que se identifica facilmente como formaldeído, CH_2O . Esta fórmula corresponde à estrutura indicada na parte superior da Fig. 18-6. Note que a ligação entre o carbono e o oxigênio é dupla (ver Seção 16-5, volume II) e que todos os átomos estão no mesmo plano.

A equação balanceada reduzida, para a formação do formaldeído, é:



Como o ion dicromato, no lado esquerdo da equação, foi reduzido a ion crômico, Cr^{3+} , à direita, a transformação de metanol em formaldeído deve envolver uma oxidação. Para mostrar mais claramente que o metanol foi oxidado, balanceemos essa reação pelo método das semi-reações. A semi-reação que envolve os ions dicromato e crômico já foi considerada no Problema 20b do Capítulo 12:



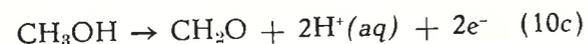
Para balancear a semi-reação metanol-formaldeído, escrevemos inicialmente:



Aqui não está indicado o fato de que os átomos de hidrogênio se conservam durante a reação, pois há falta de 2 átomos de hidrogênio à direita. Isto pode ser remediado acrescentando-se dois ions hidrogênio:

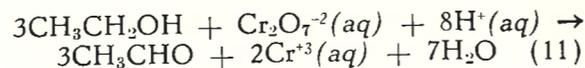


Agora a equação está balanceada quimicamente, mas não eletricamente. A adição de dois elétrons no lado direito resolve esse problema e a semi-reação completa é:



Esta equação demonstra que a molécula de metanol perdeu elétrons e, portanto, foi oxidada. O formaldeído é o segundo membro da série de oxidação do metano.

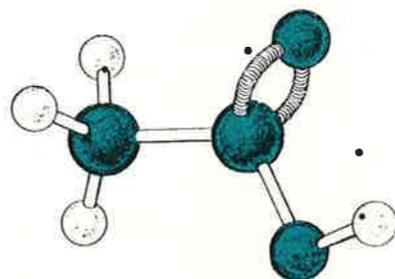
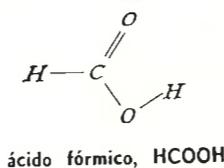
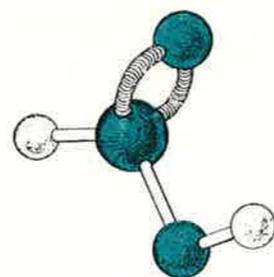
De maneira análoga, o etanol pode ser oxidado pelo ion dicromato formando o composto chamado acetaldeído, CH_3CHO . A estrutura molecular do acetaldeído, que é semelhante à do formaldeído, está indicada na parte inferior da Fig. 18-6. O grupo metila, $-\text{CH}_3$, substitui um dos átomos de hidrogênio do formaldeído. A equação balanceada para a formação do acetaldeído a partir do etanol é:



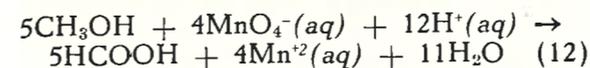
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A partir da reação entre uma solução aquosa ácida de permanganato de potássio e metanol, pode-se obter outro produto de oxidação. O produto tem a fórmula HCOOH e é chamado ácido fórmico. A fórmula estrutural do ácido fórmico está indicada na Fig. 18-7. Sua estrutura está também relacionada com a do formaldeído. Se um dos átomos de hidrogênio do formaldeído for substituído pelo grupo OH, a molécula resultante é o ácido fórmico. A

Fig. 18-7 — Fórmulas estruturais do ácido fórmico e do ácido acético.



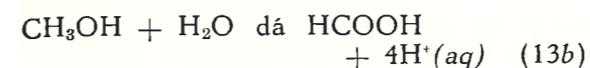
equação balanceada para a formação desse composto, a partir do metanol, é:



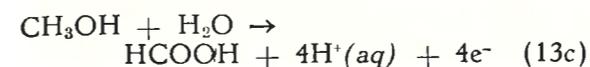
A semi-reação que envolve o metanol e o ácido fórmico pode ser obtida através das três etapas mencionadas no exemplo anterior:



Balanceamento químico:



Balanceamento de cargas:



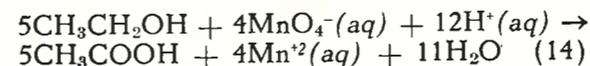
Nesta semi-reação completa vemos que a transformação do metanol em ácido fórmico envolve a perda de 4 elétrons. Como a oxidação do metanol a formaldeído envolve apenas 2 elétrons, é claro que o ácido fórmico é um composto de carbono mais altamente oxidado do que o formaldeído ou o metanol.

EXERCÍCIO 18-6

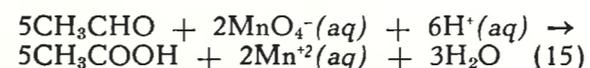
Balanceie a semi-reação de conversão de formaldeído, HCHO , em ácido fórmico, HCOOH .

Assim como o metanol pode ser oxidado a ácido fórmico [reação (12)] o etanol pode ser oxidado formando um ácido, CH_3COOH , chamado ácido acético. A estrutura molecular do ácido acético está indicada na Fig. 18-7. O agrupamento atômico $-\text{COOH}$ é chamado **grupo carboxila** e os ácidos que o contêm são chamados **ácidos carboxílicos**.

A equação balanceada para a produção do ácido acético a partir do etanol é:



O ácido acético também pode ser obtido pela oxidação do acetaldeído, CH_3CHO :



É difícil conseguir a oxidação do ácido acético. Ele não reage com soluções de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou

de KMnO_4 . Um tratamento mais enérgico, como a combustão com oxigênio, produz sua oxidação completa, dando dióxido de carbono e água. O ácido fórmico também pode, por combustão, ser oxidado a dióxido de carbono e água.

EXERCÍCIO 18-7

Há um composto chamado propanol, cuja fórmula estrutural é $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Se ele for oxidado cuidadosamente, forma-se um aldeído chamado propanal ou propionaldeído. Uma oxidação mais enérgica produz um ácido chamado ácido propiônico. Desenhe fórmulas estruturais, como as indicadas nas Figs. 18-6 e 18-7, para o propionaldeído e o ácido propiônico.

EXERCÍCIO 18-8

Balanceie a semi-reação correspondente à oxidação do etanol a ácido acético. Compare o número de elétrons cedidos por mol de etanol com os cedidos por mol de metanol na reação (13c). Quantos elétrons seriam cedidos por mol de propanol na oxidação a ácido propiônico?

CETONAS

As regras de ligação nos permitem escrever duas fórmulas estruturais possíveis para um álcool que contenha três átomos de carbono: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$. No primeiro desses isômeros (já considerado nos Exercícios 18-7 e 18-8), o grupo OH está ligado ao átomo de carbono extremo, enquanto que no outro está ligado ao segundo átomo de carbono. Ambos são chamados "propanol" porque derivam do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, propano, e são distinguidos numerando-se o átomo de carbono. Assim, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ é chamado propanol-1 porque o OH está ligado ao primeiro átomo de carbono (átomo da extremidade da cadeia); o outro álcool, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, é chamado propanol-2 porque o OH está ligado ao segundo átomo de carbono. As estruturas desses dois álcoois estão indicadas na Fig. 18-8.

Já consideramos, no Exercício 18-7, a oxidação do propanol-1. O segundo isômero, o

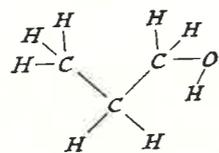
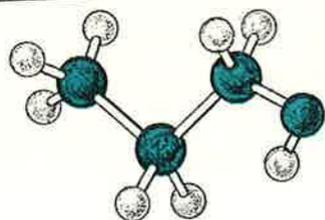
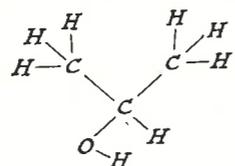
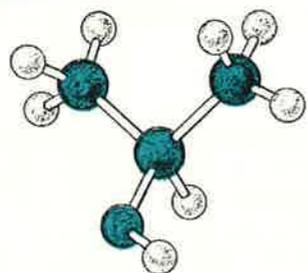
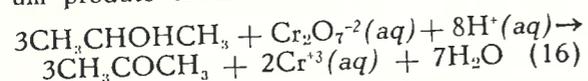
propanol-1, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ propanol-2, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$

Fig. 18-8 — Estruturas moleculares do propanol-1 e propanol-2.

propanol-2, pode também ser oxidado dando um produto chamado acetona:



A estrutura da acetona está indicada na Fig. 18-9.

A acetona é o membro mais simples de uma classe de compostos chamados *cetonas*. Estas apresentam uma estrutura muito parecida com a dos aldeídos, pois ambos contêm um átomo de carbono duplamente ligado a um átomo de oxigênio*. São diferenciados pelo fato do

* O grupo $\text{C}=\text{O}$ é chamado grupo *carbonila*.

aldeído ter um átomo de hidrogênio ligado a esse mesmo átomo de carbono, o que não sucede com as cetonas (compare as Figs. 18-6 e 18-9). Como não há esse átomo de hidrogênio, as cetonas não podem formar ácidos.

A Fig. 18-10 resume os produtos sucessivos de oxidação que podem ser obtidos partindo-se de álcoois. Quando o grupo OH está ligado a um átomo de carbono da extremidade da cadeia, pode-se obter, por oxidação, um aldeído ou um ácido carboxílico. Quando o grupo hidroxila está em um átomo de carbono ligado a dois outros átomos de carbono, a oxidação dá uma cetona. Na indústria utilizam-se grandes quantidades de aldeídos e de cetonas nos mais variados processos. Além disso, estes grupos funcionais têm importância nas sínteses de medicamentos, corantes, plásticos e tecidos.

18-3.3 O Grupo Funcional

Os grupos reativos que encontramos até agora, tais como $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, são chamados *grupos funcionais*. Eles constituem os agrupamentos que conferem às moléculas seu comportamento característico.

Por exemplo, é um comportamento geral dos álcoois sofrer uma reação na qual o grupo $-\text{OH}$ é deslocado por um átomo de halogênio [como o $-\text{Br}$, na reação (17)].

Fig. 18-9 — Estrutura molecular da acetona, a mais simples das cetonas.

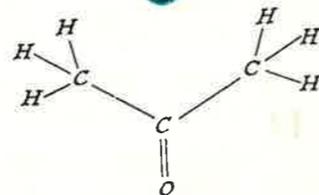
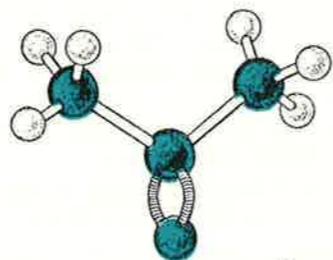
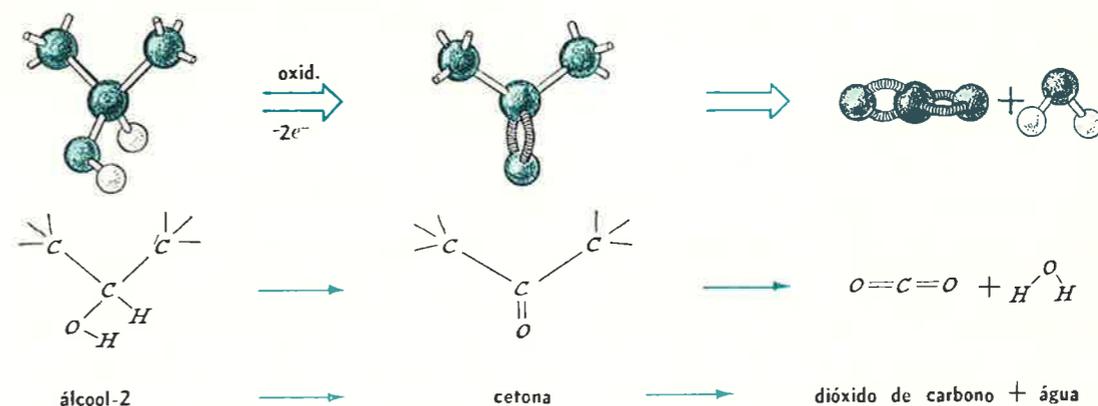
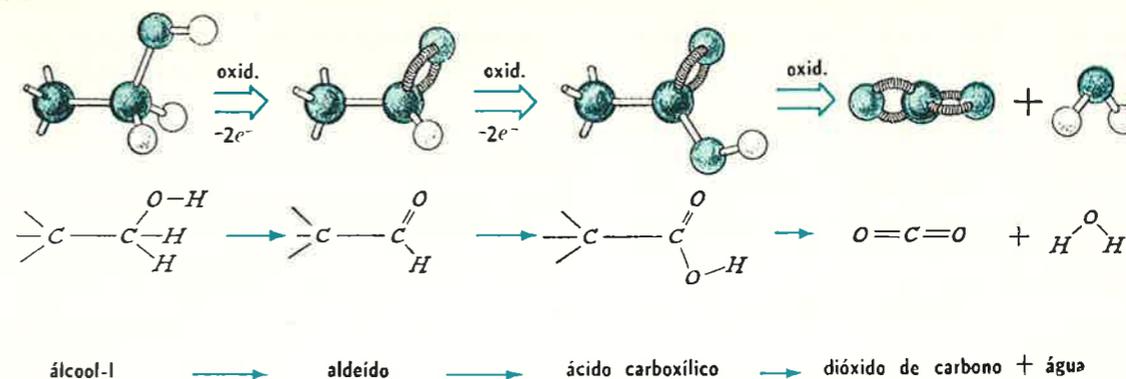
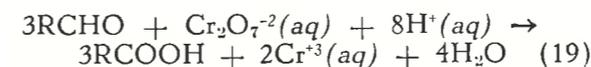
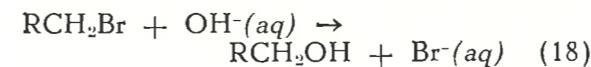
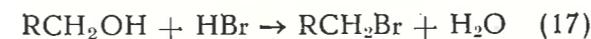
acetona, CH_3COCH_3 

Fig. 18-10 — Sumário: as etapas sucessivas na oxidação de um álcool.

E uma característica geral dos aldeídos sua oxidação a ácidos, como ocorre na reação (19).

Para ressaltar comportamentos deste tipo, emprega-se o símbolo geral $\text{R}-$ para representar a parte da molécula que não varia e escreve-se a reação de maneira a focalizar o grupo funcional. Por exemplo:

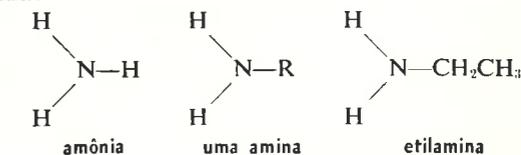


o símbolo $\text{R}-$, nessas fórmulas, representa qualquer grupo alquila (como CH_3- , C_2H_5- etc.).

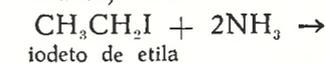
18-3.4 Aminas

Os álcoois podem ser relacionados com a água, imaginando-se que um radical alquila (como o $-\text{CH}_3$) substituiu um dos dois átomos de hidrogênio da água. Da mesma ma-

neira, as aminas estão relacionadas com a amônia:

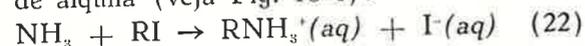


As aminas podem ser preparadas pela reação direta da amônia com um haleto de alquila, como CH_3Br ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$. Os iodetos reagem mais rapidamente e um excesso de amônia é freqüentemente utilizado para poder controlar a formação de produtos secundários indesejáveis:

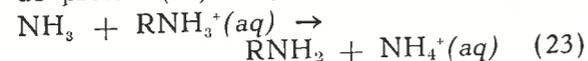


As equações (20) e (21) representam a transformação final que ocorre quando um

excesso de amônia reage com um iodeto de alquila. A reação se dá realmente em duas etapas sucessivas. A primeira delas é análoga à ação de um ion hidróxido sobre um haleto de alquila (veja Fig. 18-4):

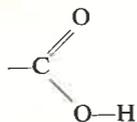


A segunda etapa é uma reação de transferência de próton (veja Seção 11-3.3, Volume II):

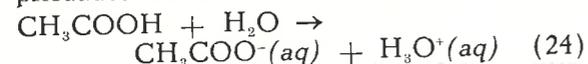


18-3.5 Derivados de Ácidos: Ésteres e Amidas

Vimos nas reações (15) e (19) que a oxidação de um aldeído dá um ácido orgânico. Estes ácidos contêm o grupo funcional $-\text{COOH}$, que é o *grupo carboxila*. A ligação nesse grupo é a seguinte:



O grupo carboxila liberta facilmente um próton, comportamento este característico de um ácido. Por exemplo, o ácido acético dissolve-se na água e a solução é condutora, avermelha o papel azul de tornassol, tem sabor azêdo e apresenta todas as outras propriedades dos ácidos. A reação

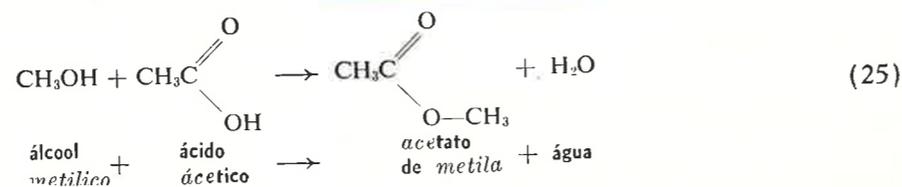


tem uma constante de equilíbrio $1,8 \times 10^{-5}$.

Além desse comportamento ácido, outra característica importante dos ácidos carboxílicos é que o grupo OH pode ser substituído por outros grupos; os compostos resultantes são chamados *derivados de ácidos*. Consideraremos apenas dois tipos de *derivados de ácidos*: os *ésteres* e as *amidas*.

ÉSTERES

Os compostos nos quais o grupo $-\text{OH}$ do ácido é transformado em $-\text{OR}$ (como $-\text{OCH}_3$) são chamados *ésteres*. Podem ser preparados pela reação direta entre um álcool e um ácido. Por exemplo:



A nomenclatura empregada está indicada pelas partes em **negrito** dos nomes dos reagentes e produtos.

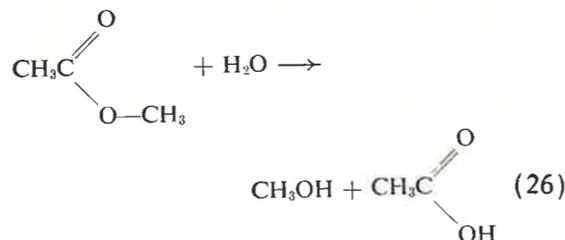
EXERCÍCIO 18-9

Escreva as equações para as seguintes reações:

- etanol e ácido fórmico
- propanol e ácido propiônico
- metanol e ácido fórmico

Dê os nomes dos ésteres produzidos.

Quando o equilíbrio é atingido na reação (25), podem existir quantidades apreciáveis de todos os reagentes e produtos. Se o acetato de metila (o produto à direita) for dissolvido em água, reage lentamente com ela, dando ácido acético e metanol, até que o equilíbrio seja atingido:



As considerações usuais de equilíbrio, é claro, também se aplicam aqui. Por exemplo, se acrescentarmos metanol, o equilíbrio será perturbado, consumindo-se o reagente acrescentado (metanol) e o ácido acético a fim de produzir mais acetato de metila e água, de acordo com o Princípio de Le Chatelier. Assim, um grande excesso de metanol faz com que a maior parte do ácido acético se converta em acetato de metila.

EXERCÍCIO 18-10

Escreva a expressão de equilíbrio que relaciona as concentrações dos reagentes e produtos na reação (26). Note que a concentração da água deve ser incluída porque não é bastante grande para ser considerada constante.

A reação (25) entre o metanol e o ácido acético é lenta, mas pode ser bastante acelerada pela adição de um catalisador. Tanto um ácido forte (como o clorídrico ou o sulfúrico) quanto uma base forte (como o hidróxido de sódio) agem como catalisadores. Como mencionamos na Seção 9-1.4 do Volume II, o catalisador não altera o estado de equilíbrio; apenas faz com que este seja atingido mais rapidamente.

EXERCÍCIO 18-11

A reação (25) pode ser catalisada tanto por um ácido forte quanto por uma base forte. Explique porque isto implica que um ácido ou uma base forte catalisará também a reação (26). (Consulte a Seção 8-2.3 do Volume I).

Os ésteres são substâncias importantes. Geralmente são empregados como solventes, sendo por isso usados nos removedores de esmalte para unhas. Os que derivam de ácidos e de álcoois de pequena massa molecular têm odor de frutas e são usados na fabricação de perfumes e aromas artificiais.

AMIDAS

Um composto no qual o grupo $-\text{OH}$ de um ácido é substituído por $-\text{NH}_2$ é denominado *amida*. Quando o $-\text{OH}$ é substituído por $-\text{NHR}$, o produto é chamado *amida substituída no nitrogênio* ou, abreviadamente, *amida-N-substituída*. Uma das maneiras de se obter amidas é reagir a amônia (ou uma amina) com um éster:

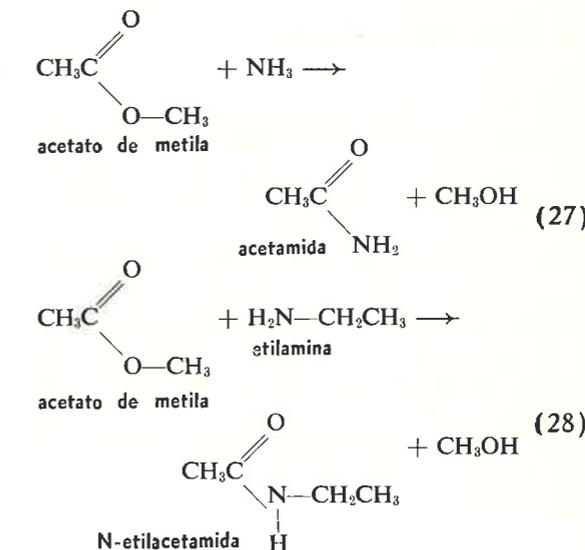
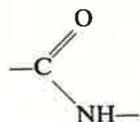


Tabela 18-1.

REGULARIDADES NOS NOMES DOS ALCANOS, ALCOOIS E AMINAS

NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO	ALCANOS	ÁLCOOIS	AMINAS
1	CH_4 metano	CH_3OH metanol álcool metílico	CH_3NH_2 metilamina
2	CH_3CH_3 etano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanol álcool etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ etilamina
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ propanol-1 álcool propílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ propilamina-1
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ butano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ butanol-1 álcool butílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ butilamina-1
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ octano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ octanol-1 álcool octílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}_2$ octilamina-1

Note a semelhança das duas reações. As amidas têm especial importância porque o agrupamento



é o elemento estrutural básico das moléculas de cadeia longa, que formam as proteínas e as enzimas da matéria viva. A ligação de hidrogênio entre dois grupos amida contribui para determinar a estrutura da proteína. Este assunto será tratado mais adiante, no Capítulo 24.

18-4 NOMENCLATURA

Os nomes dos compostos orgânicos obedecem uma certa sistemática. Cada grupo funcional define uma família (por exemplo, álcoois, aminas); acrescenta-se uma modificação específica para identificar um exemplo particular (tem-se assim, álcool etílico, etilamina). Outro sistema de nomenclatura consiste em designar uma família por uma terminação geral de identificação (por exemplo, os nomes dos álcoois terminam em -ol) e, em cada caso particular, aplica-se uma raiz adequada (o álcool etílico seria etanol). Estes sistemas de nomenclatura estão ilustrados nas Tabelas 18-I e 18-II.

Um exame dessas Tabelas revela que a chave para o sistema é o nome do alcano, nome este que vai se modificando sistematicamente, através da série dos seus derivados, até chegar aos ácidos. A partir do pentano (C_5H_{12}) e hexano (C_6H_{14}), os nomes dos alcanos são bem regulares e derivam das palavras gregas que indicam o número de átomos de carbono.

Os compostos de configuração mais complicadas, ou com mais de um grupo funcional, são descritos por um sistema de numeração que você aprenderá em futuros cursos de química. Nessa ocasião, outros grupos funcionais serão também estudados.

Tabela 18-II.

REGULARIDADES NOS NOMES DOS ÁCIDOS, AMIDAS E ÉSTERES

NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO	ÁCIDOS	AMIDAS	ÉSTERES (ácidos com metanol)
1	HCOOH ácido fórmico	HCONH_2 formamida	HCOOCH_3 formiato de metila
2	CH_3COOH ácido acético	CH_3CONH_2 acetamida	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ acetato de metila
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ácido propiônico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ propionamida	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ propionato de metila
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ácido butírico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ butiramida	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ butirato de metila
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ácido octanóico ácido caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CONH}_2$ octanamida caprilamida	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$ octanoato de metila caprilato de metila

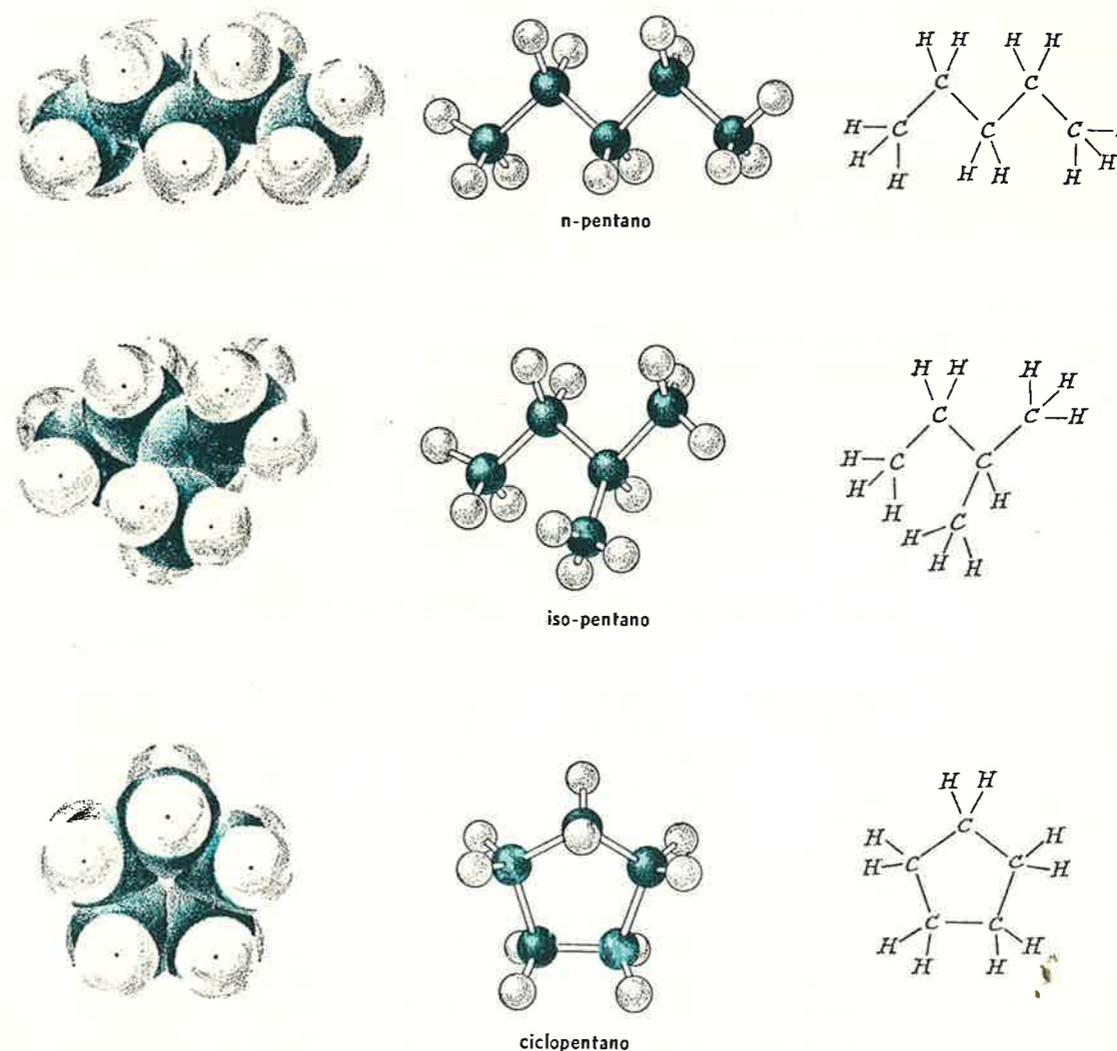
18-5 HIDROCARBONETOS

Os compostos que contêm, somente hidrogênio e carbono são chamados hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos que apresentam somente ligações simples têm propriedades químicas semelhantes e são chamados, em conjunto, hidrocarbonetos saturados. Aquêles que possuem duplas ligações carbono-carbono têm reatividade muito mais acentuada e são chamados hidrocarbonetos não saturados ou insaturados. Tanto os hidrocarbonetos saturados como os não saturados podem ocorrer em estruturas tipo cadeia ou em estruturas cíclicas. Consideraremos cada uma dessas famílias.

18-5.1 Hidrocarbonetos saturados

Já assinalamos que o etano é um membro de uma família de compostos chamados hidrocarbonetos saturados. Este termo identifica os compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio e nos quais as ligações de cada átomo de carbono a átomos de hidrogênio, ou a outros átomos de carbono, são ligações sim-

Fig. 18-11 — Fórmulas estruturais de alguns hidrocarbonetos saturados de cinco carbonos.



ples. Estes compostos ocorrem em cadeias simples, em cadeias ramificadas e em estruturas cíclicas. Os hidrocarbonetos saturados de cadeias simples ou ramificadas constituem uma família chamada dos *alcanos*. Na Fig. 18-II, vemos alguns hidrocarbonetos saturados com cinco átomos de carbono. O primeiro exemplo, que não tem ramificações, é chamado normal-pentano ou, abreviadamente, *n*-pentano. O segundo exemplo tem uma ramificação simples na extremidade da cadeia. Este tipo estrutural é, em geral, identificado pelo prefixo "iso". Assim, esse isômero é chamado *isopentano*. O terceiro exemplo da Fig. 18-11 também contém cinco átomos de carbono, mas apresenta a característica de uma estrutura carbônica cíclica. Tal composto é identificado pelo prefixo "ciclo" seguido de seu nome — *ciclopentano*.

EXERCÍCIO 18-12

Quais são as fórmulas empíricas dos três compostos indicados na Fig. 18-11? E as fórmulas moleculares? Quais são os isômeros estruturais?

EXERCÍCIO 18-13

Há mais de um alcano com fórmula molecular C_5H_{12} , chamado *neopentano*. Represente sua fórmula estrutural.

Os alcanos são os principais componentes do gás natural e do petróleo. Os compostos

de baixa massa molecular são gases nas condições normais. Seus pontos de ebulição estão indicados na Tabela 18-III. A gasolina é constituída principalmente por alcanos muito ramificados, com 6 a 10 átomos de carbono. As parafinas são formadas, em geral, por alcanos com 20 a 35 átomos de carbono.

Os hidrocarbonetos saturados são relativamente inertes, exceto a altas temperaturas. Por exemplo, o sódio metálico é normalmente guardado imerso em um alcano, como o *querosene* (8 a 14 átomos de carbono), para protegê-lo da água ou do oxigênio. A combustão é praticamente a única reação química importante dos alcanos. Entretanto, ela faz dos hidrocarbonetos uma das mais importantes fontes de energia a serviço da tecnologia moderna.

EXERCÍCIO 18-14

Usando os dados da última coluna da Tabela 18-III, represente graficamente o calor liberado por átomo de carbono, em função do número total de átomos desse elemento, nos alcanos normais. Considere o significado desse gráfico baseando-se nas estruturas moleculares desses compostos.

Em certo sentido, a ausência da reatividade dos hidrocarbonetos saturados, cíclicos ou não, é um aspecto fundamental de suas propriedades químicas. Esta inércia química justifica o fato da química dos compostos orgânicos estar

Tabela 18-III.

ALGUMAS PROPRIEDADES DOS HIDROCARBONETOS SATURADOS

HIDROCARBONETO SATURADO	FÓRMULA MOLECULAR	PONTO DE FUSÃO	PONTO DE EBULIÇÃO	CALOR DE COMBUSTÃO DO GÁS (kal/mol)
metano	CH_4	-182.5°C	-161.5°C	-212.8
etano	CH_3CH_3	-183.3°C	-88.6°C	-372.8
propano	$CH_3CH_2CH_3$	-187.7°C	-42.1°C	-530.6
<i>n</i> -butano	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	-138.4°C	-0.5°C	-687.7
isobutano	$CH_3-CH-CH_3$ CH_3	-159.6°C	-11.7°C	-685.7
<i>n</i> -hexano	C_6H_{14}	-95.3°C	68.7°C	-1002.6
ciclohexano	C_6H_{12}	+6.6°C	80.7°C	-944.8
<i>n</i> -octano	C_8H_{18}	-56.8°C	125.7°C	-1317.5
<i>n</i> -octadecano	$C_{18}H_{38}$	+28.2°C	316.1°C	-2891.9

baseada principalmente nos grupos funcionais. Estes são, em geral, muito mais reativos do que o "esqueleto" de átomos de carbono, podendo-se admitir que o esqueleto permanece intacto e invariável através das reações.

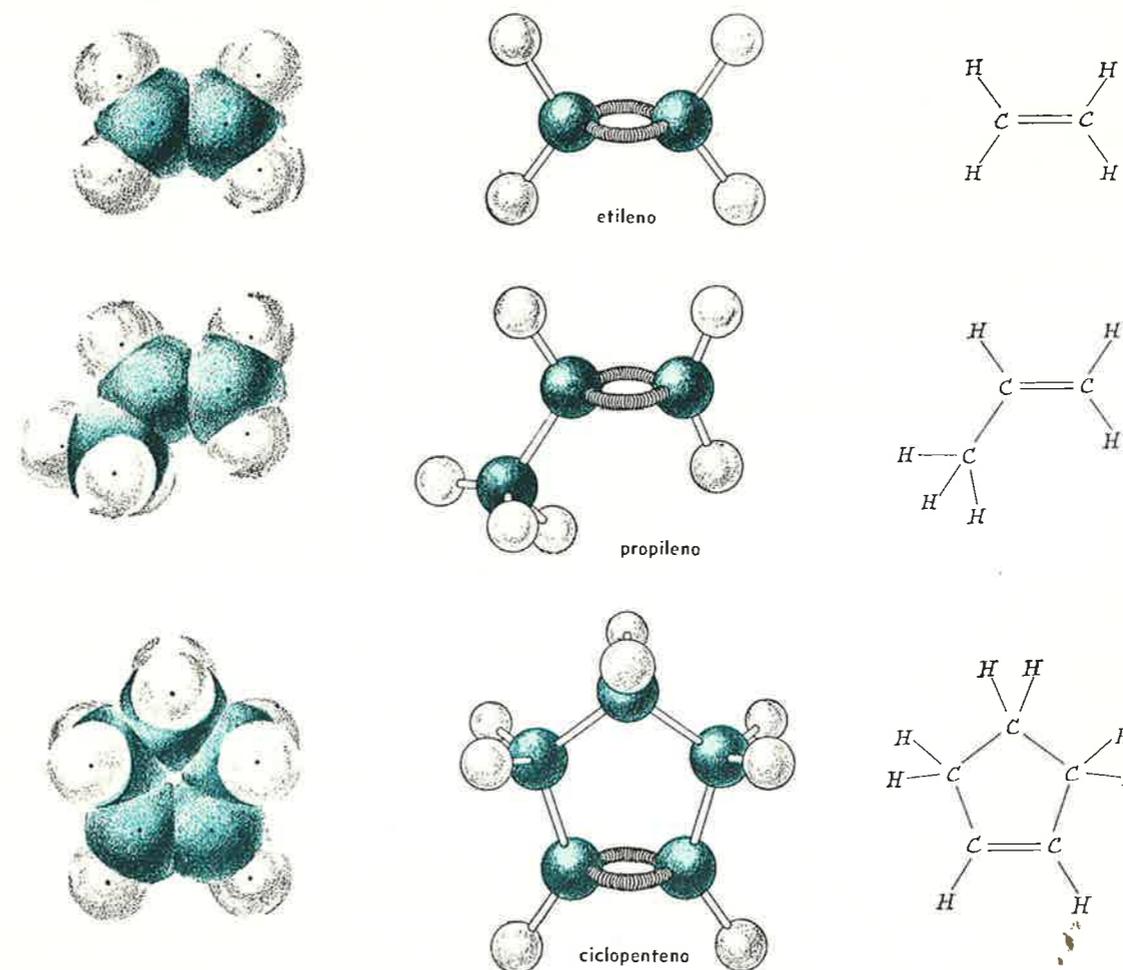
18-5.2 Hidrocarbonetos Insaturados

Os compostos orgânicos não saturados (ou insaturados) são aqueles nos quais há menos de quatro átomos unidos a um ou mais átomos de carbono. O etileno, C_2H_4 , é um composto não saturado e, como contém apenas carbono e hidrogênio, é um hidrocarboneto não saturado. O hidrocarboneto seguinte não saturado, o propileno, tem fórmula molecular C_3H_6 . As fórmulas estruturais do etileno e do propileno

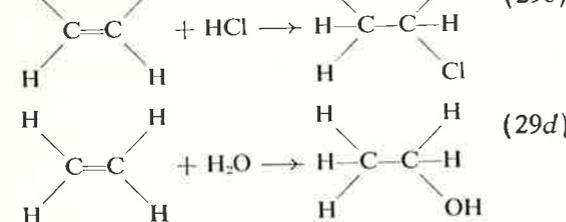
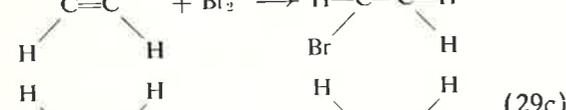
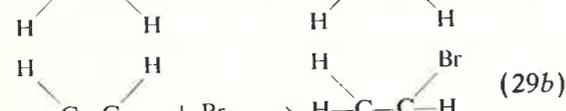
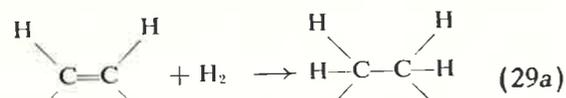
estão indicadas na Fig. 18-12. Os hidrocarbonetos cíclicos também podem envolver duplas ligações. A fórmula estrutural de um hidrocarboneto cíclico não saturado também está indicada na Fig. 18-12.

Os hidrocarbonetos não saturados são muito reativos, em contraste com os saturados, que são relativamente inertes. Essa reatividade está associada à dupla ligação. Na reação mais característica, chamada "adição", uma das ligações da dupla ligação abre-se e um novo átomo se liga a cada carbono. Alguns dos reagentes que podem abrir a dupla ligação

Fig. 18-12 — Fórmulas estruturais de alguns hidrocarbonetos insaturados.



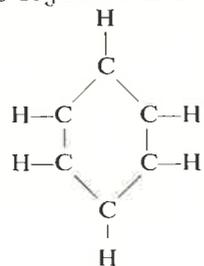
são: H_2 , Br_2 , HCl e H_2O . Damos abaixo vários exemplos para o etileno.



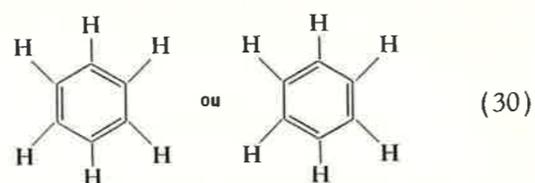
Os agentes oxidantes também atacam a dupla ligação. Quando ocorre uma reação entre um composto não saturado e o íon permanganato, a cor violeta deste íon desaparece. Tanto esta reação como a (29b), onde também ocorre uma mudança de cor, são usadas como testes qualitativos da presença de duplas ligações em compostos.

18-5.3 O Benzeno e Seus Derivados

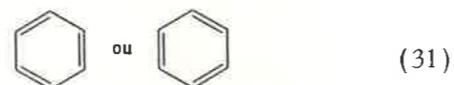
Há uma outra classe importante de compostos cíclicos, diferente das que acabamos de descrever. O exemplo mais simples é o benzeno, composto cíclico com seis átomos de carbono formando um anel, cuja fórmula é C_6H_6 . Verifica-se que o anel do benzeno é plano e que o ângulo formado entre duas ligações consecutivas de um átomo de carbono é 120° . Portanto, a experiência nos diz que a molécula é um hexágono regular com o seguinte arranjo atômico:



Surge uma dificuldade quando tentamos representar as ligações no benzeno e nos seus derivados. Poderíamos escrever:



As duas estruturas satisfazem as regras formais de valência para o carbono, mas têm um grave defeito: ambas nos mostram três ligações carbono-carbono com duplas ligações e outras três ligações simples. Há porém inúmeras evidências experimentais que indicam que isso não é verdade. Sabemos que todas as ligações carbono-carbono do benzeno são iguais. Ao que parece, a quarta ligação de cada átomo de carbono é compartilhada igualmente com os dois carbonos adjacentes. Isto torna difícil representar as ligações no benzeno pelos usuais desenhos de traços. O benzeno pode ser melhor representado por uma "superposição" ou uma "média" das duas estruturas. Por questão de simplicidade, os químicos usam uma ou outra das estruturas indicadas em (30) ou ainda, a forma simplificada (31), que omite os átomos de hidrogênio:



Usa-se também a seguinte representação simplificada:



Qualquer que seja o símbolo utilizado (30), (31) ou (32) o químico deve sempre lembrar que as ligações carbono-carbono são, na realidade, todas iguais e que suas propriedades diferem tanto das ligações simples quanto das duplas ligações.

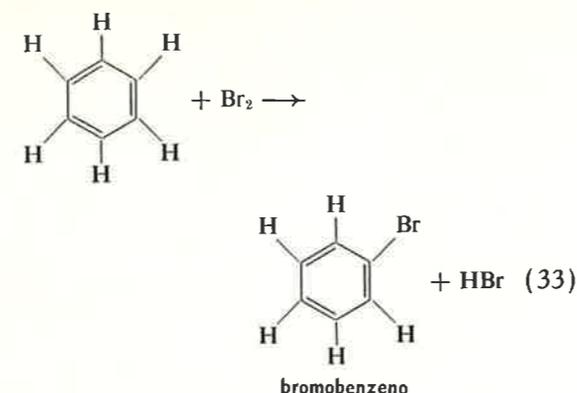
A REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO NO BENZENO

O benzeno não apresenta nem a reatividade típica nem a reação de adição encontrada no etileno. Reage com o bromo, Br_2 , mas segundo um tipo de reação diferente:

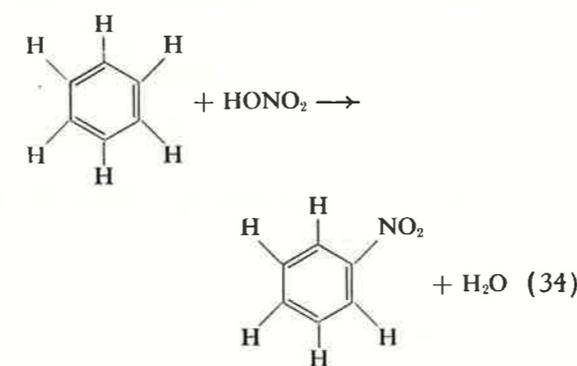
dificados por vários métodos. O benzeno e seus derivados são, em geral, chamados compostos aromáticos.

MODIFICAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS NO ANEL DO BENZENO

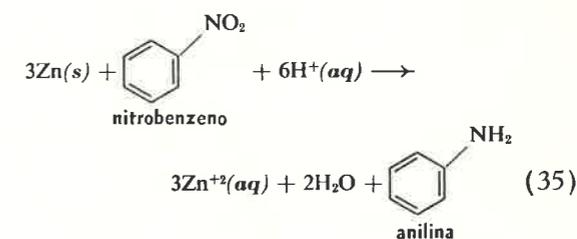
Um dos derivados mais importantes do benzeno é o nitrobenzeno. (O grupo nitro é $-NO_2$.) A importância do nitrobenzeno consiste principalmente na sua fácil redução, transformando-se em uma amina aromática, a anilina. Um dos métodos de preparação usa o zinco como redutor:



Nesta reação, chamada bromação, um dos átomos de hidrogênio é substituído por um átomo de bromo. Observe que a estrutura de duplas ligações não é afetada — não se trata de uma reação de adição. O ácido nítrico produz uma reação semelhante, chamada nitração:



As reações dos tipos (33) e (34) são chamadas reações de substituição. A reação de substituição é característica do benzeno e de seus derivados e por meio dela os químicos preparam uma enorme quantidade de compostos. Por esse processo é possível introduzir grupos funcionais que, depois, podem ser mo-



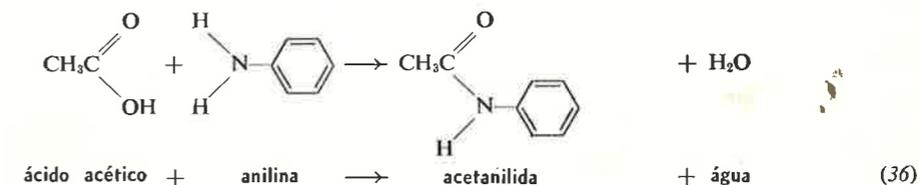
A anilina e outras aminas aromáticas são matérias primas industriais de grande importância. Constituem um ponto de partida para a fabricação de corantes, medicamentos e outros produtos valiosos. Por exemplo, você usou em algumas experiências o indicador alaranjado de metila, que é um corante derivado da anilina, embora seja mais usado como indicador ácido-base. Sua estrutura é a seguinte:



As partes da molécula do alaranjado de metila enquadradas por linhas pontilhadas provêm de aminas aromáticas semelhantes à anilina. Na realidade, a anilina é o ponto de partida para a fabricação do alaranjado de metila e de outros corantes, os "azo-corantes".

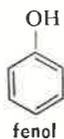
Outro derivado importante da anilina é a acetanilida, que é simplesmente a amida formada a partir da anilina e do ácido acético.

A acetanilida tem sido muito usada como analgésico.



O FENOL E SUAS APLICAÇÕES

Outro constituinte importante do alcatrão de hulha é o hidroxibenzeno, ou fenol:



A maior parte do fenol é fabricado industrialmente partir do benzeno, o qual, numa primeira etapa é

clorado. A seguir, o clorobenzeno reage com uma base dando o fenol:

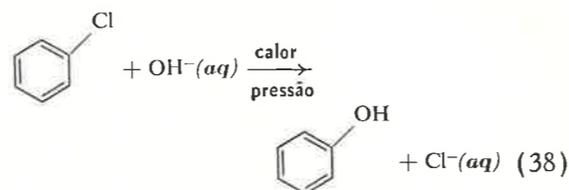
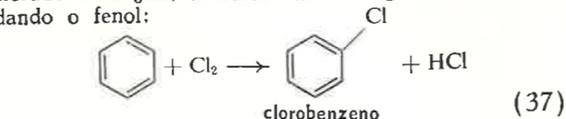


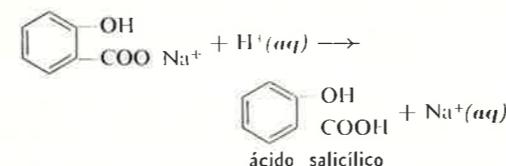
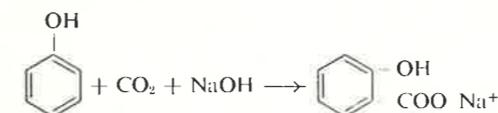
Tabela 18-IV.

ESTRUTURAS E USOS DE ALGUNS DERIVADOS DO BENZENO

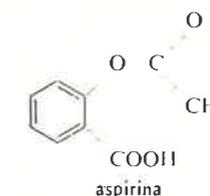
ESTRUTURA	NOME	USO
	Vanilina	Sabor e aroma
	Fenacetina	Analgésico (para dor de cabeça)
	Hidroquinona	Revelador Fotográfico
	"Novocaína" (procaina)	Anestésico local
	Estireno	Monômero para a preparação de plásticos de poliestireno

O fenol, um germicida e desinfetante, foi usado em medicina pela primeira vez por Lister, em 1867, como antisséptico. Posteriormente foram descobertos outros antissépticos mais eficientes e menos tóxicos.

Provavelmente, de todos os compostos preparados a partir do fenol, o mais conhecido é a aspirina. Aquecendo-se sob pressão a mistura de fenol, hidróxido de sódio e dióxido de carbono, forma-se ácido salicílico (na forma de seu sal sódico):



de wintergreen". O ácido salicílico (ou seu sal sódico) é uma droga valiosa no tratamento da artrite; seu derivado mais conhecido é a aspirina cuja estrutura é a seguinte:



Examinando essa estrutura, você verá que a aspirina é um éster do ácido acético. É a droga mais usada pela humanidade. Somente nos Estados Unidos se fabricam anualmente mais de 10 milhões de quilos de aspirina, o que representa aproximadamente um consumo 150 comprimidos por habitante.

A tabela 18-IV mostra as estruturas de alguns importantes produtos comerciais derivados do benzeno. Examine essas estruturas, verificando sua correlação com os compostos simples dos quais se derivam.

O ácido salicílico é muito útil. Seu éster metílico tem cheiro pronunciado e característico e é chamado "óleo

18-6 POLÍMEROS

A Tabela 18-III, pág. 472, mostra que os pontos de fusão dos alcanos normais se elevam à medida que aumenta o número de átomos de carbono da cadeia. O etano, C_2H_6 , é um gás nas condições normais; o octano, C_8H_{18} , é líquido; o octadecano, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, é sólido. Vemos assim que podemos obter as propriedades físicas desejadas, controlando-se o comprimento da cadeia. Os grupos funcionais ligados à cadeia proporcionam maior variabilidade, incluindo a reatividade química. De fato, ajustando o comprimento da cadeia e a composição dos compostos de elevada massa molecular, os químicos produziram enormes quantidades de substâncias orgânicas sólidas chamadas plásticos. Estas foram preparadas para satisfazer a necessidade de uma ampla variedade de aplicações, dando origem a uma importante indústria química.

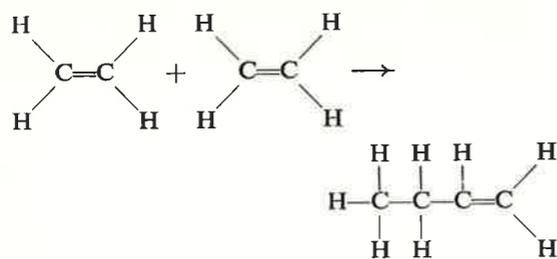
A solução do problema depende de se encontrar o processo pelo qual se formam extensas cadeias de átomos. É necessário, inevitavelmente, começar com moléculas relativamente pequenas — com cadeias de poucos átomos de carbono. Essas pequenas unidades, chamadas monômeros, vão se unindo umas às outras, sucessivamente, até atingir a massa molecular

da grandeza desejada. Muitas vezes, as propriedades desejadas só são obtidas com moléculas gigantes contendo cada uma delas, centenas ou mesmo milhares de monômeros. Essas moléculas gigantes são chamadas *polímeros* e o processo pelo qual são formadas é chamado *polimerização*.

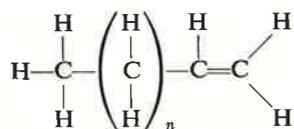
18-6.1 Tipos de Polimerização

A polimerização é a combinação química de um certo número de moléculas iguais ou semelhantes, para formar uma molécula complexa de elevada massa molecular. As pequenas unidades podem ser combinadas por polimerização de *adição* ou de *condensação*.

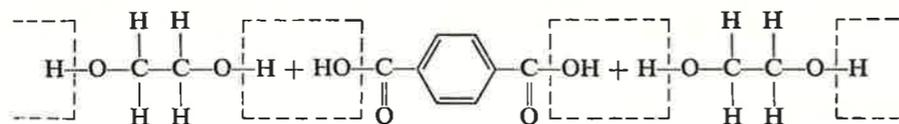
Os polímeros de *adição* são formados pela reação dos monômeros, sem eliminação de átomos. Em geral, o monômero é um composto orgânico não saturado, como o etileno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, que em presença de um catalisador adequado, sofre uma reação de *adição* formando uma molécula de cadeia longa, como o polietileno. A equação geral para o primeiro passo de tal processo é:



O mesmo processo de adição continua e o produto final é o polímero chamado polietileno:

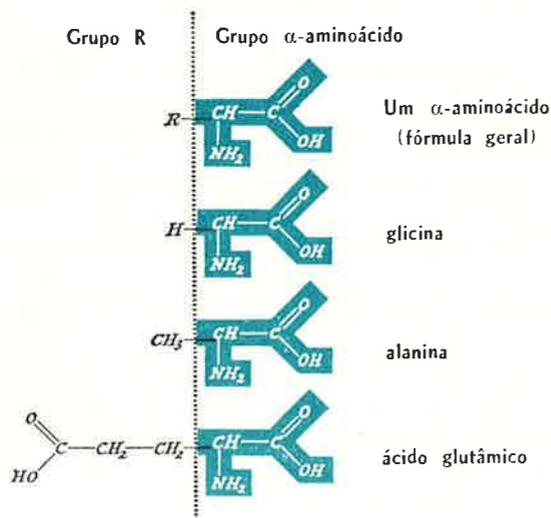


no qual n é um número muito grande.



Quando um ou mais hidrogênios são substituídos por radicais como flúor, F; cloro, Cl; metila, CH_3 ; ou éster metílico, COOCH_3 ; resultam os polímeros sintéticos "Teflon",

Fig. 18-13 — Estruturas moleculares dos α -amino-ácidos.



"Saran", "Lucite" e "Plexiglas". Assim, é possível criar moléculas com as propriedades desejadas pelo consumidor, como por exemplo os plásticos e as fibras.

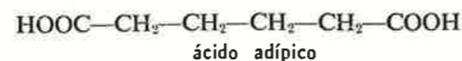
Os polímeros de *condensação* são produzidos por reações nas quais se elimina alguma molécula simples (como a de água) entre grupos funcionais (como o OH alcóólico, ou o COOH ácido). Para que se possam formar moléculas de cadeias longas, deve haver dois ou mais grupos funcionais em cada uma das unidades reagentes. Por exemplo, quando o etileno-glicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, reage com o ácido



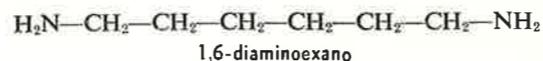
para-ftálico forma-se um poliéster de elevada massa molecular, chamado "Dacron". A equação abaixo indica as primeiras etapas desse processo:

18 - 6.2 "Nylon", uma Amida Polímera

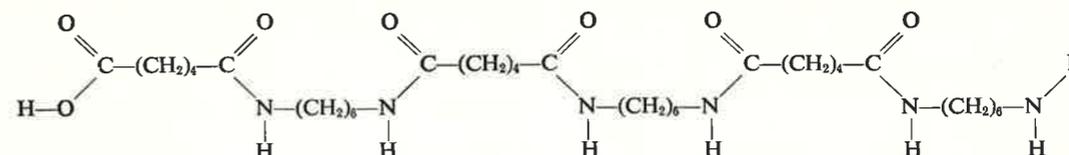
O "Nylon", largamente usado em plásticos e tecidos, é um polímero de condensação de massa molecular extremamente elevada. É constituído por pequenas unidades ligadas umas às outras numa longa cadeia de átomos. A reação pela qual as unidades se unem é a reação convencional de formação de amidas. Há, entretanto, uma exigência adicional: a reação deve se dar em etapas sucessivas a fim de formar uma cadeia longa de unidades repetidas. Para conseguir isto, selecionam-se reagentes com dois grupos funcionais. Assim, as poliamidas podem ser fabricadas a partir de um composto que contenha dois grupos funcionais ácidos:



e de outro que contenha dois grupos amina:



Essas moléculas podem reagir repetidamente, eliminando água de cada vez, formando assim ligações amida em ambas as extremidades:



Partindo-se de diferentes ácidos e amins, podem-se preparar muitas outras poliamidas cujas propriedades satisfazem uma grande variedade de aplicações.

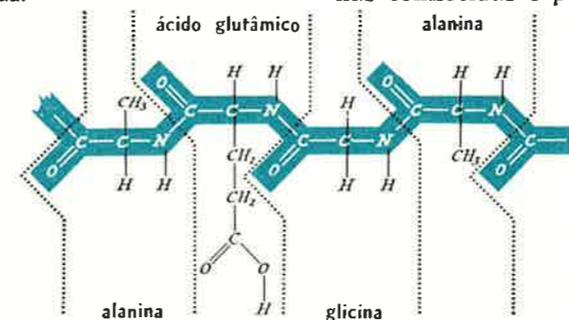
18 - 6.3 Proteína, Outra Amida Polímera

Uma das classes mais importantes de poliamidas é a das *proteínas* que são as estruturas essenciais de toda matéria viva. Além disso, representam uma parte necessária da dieta do homem, por serem a fonte das unidades "monômeras", os aminoácidos, a partir dos quais derivam os materiais vivos protéicos.

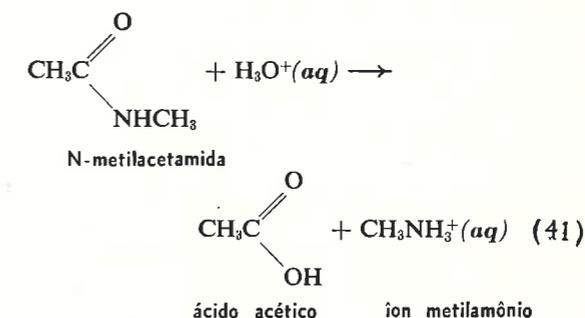
As proteínas são poliamidas formadas pela polimerização de α -aminoácidos, através de ligações amida. Na Fig. 18-13 estão representados três dos 25-30 α -aminoácidos naturais importantes. Cada ácido tem um grupo $-\text{NH}_2$ ligado ao carbono α , que é o átomo de carbono imediatamente adjacente ao grupo carboxílico.

A molécula de proteína pode conter centenas de moléculas desses aminoácidos ligados através de ligações amida. Uma fração desta cadeia poderia ser representada como mostra a Fig. 18-14.

Fig. 18-14 — Estrutura de proteína, mostrando a cadeia de amida.



Uma amida se decompõe pela ação de solução aquosa de um ácido, dando um ácido e uma amina (sob a forma de um sal de amônio):



Segundo este mesmo tipo de reação, uma proteína pode ser decomposta em seus aminoácidos componentes. Desta maneira descobriu-se a maior parte do que chamamos aminoácidos "naturais". Estudaram-se as proteínas de várias fontes — gema de ovo, leite, tecidos animais, sementes de plantas, gelatinas, etc. — a fim de se conhecer os aminoácidos que as compõem. Dessa maneira cerca de trinta aminoácidos "naturais" foram identificados.

Quando se considera de quantas maneiras distintas podem combinar-se os trinta (ou mesmo menos) aminoácidos diferentes para originar as longas cadeias de cem ou mais monômeros, compreende-se porque há tantas proteínas conhecidas e porque as diferentes espécies

vivas de animais e plantas podem ter em seus tecidos um número tão grande de proteínas diferentes. As enzimas, catalisadores biológicos, são também proteínas. Cada enzima, está claro, tem sua própria estrutura determinada pela ordem e pelo arranjo espacial dos aminoácidos que a formam. Provavelmente, a parte mais fascinante da química dos organismos vivos é sua capacidade de sintetizar exatamente as estruturas protéicas adequadas entre as milhares de estruturas possíveis.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

1. Que informação é revelada pela fórmula empírica? Pela fórmula molecular? Pela fórmula estrutural? Explique, tomando o etano, C_2H_6 , como exemplo.
2. Escreva a equação balanceada para a queima completa do metano.
3. Represente as fórmulas estruturais de todos os compostos $C_2H_3Cl_3$.
4. Represente as estruturas de dois compostos isômeros correspondentes à fórmula empírica C_3H_8O .
5. Represente as fórmulas estruturais dos isômeros do cloreto de butila.
6. Que ângulo você prevê ser formado pelos núcleos de C, O e H na molécula de álcool? Explique.
7. Quando 0,601 g de uma amostra, de fórmula empírica CH_2O , foi vaporizada a $200^\circ C$ e pressão de 1 atm, o volume ocupado foi de 388 ml. Esse mesmo volume foi ocupado por 0,301 g de etano sob as mesmas condições. Qual é a fórmula molecular de CH_2O ?

Reagindo com zinco, um mol de amostra liberou (lentamente) 1/2 mol de gás hidrogênio. Escreva a fórmula estrutural.

Resposta —

A fórmula molecular é $C_2H_4O_2$

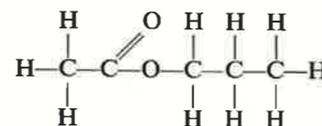
8. Uma amostra de 100 mg de um composto que contém apenas C, H e O forneceu ao ser queimada completamente, 149 mg de CO_2 e 45,5 mg de H_2O . Calcule a fórmula empírica.

EXERCÍCIO 18-15

Tome as letras A, B e C e veja quantas combinações diferentes você consegue com elas; por exemplo, ABC, BAC, AAC, CBC, etc. Isto o convencerá de que uma cadeia com centenas de grupos com até trinta diferentes unidades em cada grupo, pode dar um número praticamente ilimitado de combinações.

9. Que quantidade de etanol pode ser produzida a partir de 50 g de brometo de etila? Que hipóteses você deve fazer para esse cálculo?
10. Escreva a equação balanceada para a produção de pentanona a partir do pentanol, usando o íon dicromato como agente oxidante.
11. Verifica-se que um mol de um composto orgânico reage com 1/2 mol de oxigênio, produzindo um ácido. A que classe de compostos pertence o material inicial?
12. Usando informações dadas na Tabela 7-II (volume I), determine o calor de reação na combustão completa de um mol de etano, $C_2H_6(g)$.
13. Uma solução aquosa contendo 0,10 mol/litro de ácido cloroacético, ClH_2CCOOH , é testada com indicadores e obtém-se para a concentração de $H^+(aq)$ o valor $1,2 \times 10^{-2} M$. Calcule o valor de K_A (se necessário, recorde a Seção 11-3.2). Compare esse valor com o do K_A para o ácido acético. A diferença é devida à substituição de um átomo de halogênio próximo ao grupo carboxílico.
14. Dê fórmulas estruturais para:
 - (a) um álcool
 - (b) um aldeído
 - (c) um ácido
 derivados respectivamente do metano, do etano, do butano e do octano.
15. Escreva as equações para a preparação da metilamina a partir do iodeto de metila.

16. Escreva equações mostrando a formação dos ésteres butirato de metila e propionato de butila.
17. Dada a fórmula estrutural



para um éster, escreva a fórmula do ácido e do álcool a partir dos quais ele poderia ser preparado.

18. Que quantidade de acetamida pode ser preparada a partir de 3,1 g de acetato de metila? Veja a equação (27), pág. 469. Admita que o éster seja completamente transformado.

Resposta: 25 g de acetamida.

19. Um éster é formado pela reação entre um ácido, $RCOOH$, e um álcool $R'OH$, originando-se o éster, $RCOOR'$ e água. A reação é processada em um solvente inerte.

- (a) Escreva a relação de equilíbrio entre as concentrações, incluindo a concentração da água produzida.
- (b) Calcule a concentração de equilíbrio do éster, quando $K = 10$ e as concentrações de equilíbrio dos outros constituintes são:

$$[RCOOH] = 0,1 M$$

$$[R'OH] = 0,1 M$$

$$[H_2O] = 1,0 M$$

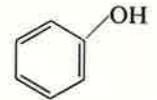
- (c) Faça novamente os cálculos da parte (b) admitindo os seguintes valores para as concentrações de equilíbrio:

$$[RCOOH] = 0,3 M$$

$$[R'OH] = 0,3 M$$

$$[H_2O] = 1,0 M$$

20. Dê a fórmula empírica, a fórmula molecular e desenhe as fórmulas estruturais dos isômeros do buteno.
21. Existem três isômeros do diclorobenzeno (fórmula empírica $C_6H_4Cl_2$). Desenhe fórmulas estruturais desses isômeros.

22. Considere o composto fenol 

- (a) Prediga o ângulo formado pelos núcleos de C, O e H. Explique sua escolha em termos dos orbitais usados pelo oxigênio em suas ligações.
- (b) Prediga qualitativamente o ponto de ebulição do fenol. (O do benzeno é $80^\circ C$.) Explique sua resposta.
- (c) Escreva uma equação para a reação do fenol como doador de prótons em água.
- (d) Em uma solução aquosa 1,0 M de fenol, $[H^+] = 1,1 \times 10^{-5}$. Calcule K .

SIR ROBERT ROBINSON, 1886-

Sir Robert Robinson será sempre reconhecido como um dos cientistas britânicos mais destacados. Com admiração e orgulho, em 1937 seu país outorgou-lhe um título de nobreza. O reconhecimento internacional por seu trabalho em química orgânica se fez patente em 1947, quando recebeu o Prêmio Nobel de Química.

Filho de um fabricante de instrumentos cirúrgicos, Robinson nasceu em Chesterfield, Derbyshire, Inglaterra. Recebeu o grau de Doutor em Filosofia na Universidade de Manchester e, com apenas 26 anos, conquistou um cargo de professor na Universidade de Sydney. Três anos mais tarde voltou à Inglaterra como professor na Universidade de Liverpool. A medida em que sua reputação ia crescendo, passou por várias cátedras em universidades até que, em 1930, aceitou uma das posições mais ambicionadas na Inglaterra, Professor de Química em Oxford.

Durante sua fecunda carreira publicou mais de 600 trabalhos. Mesmo assim, ainda encontrou tempo para seus lazeres. Entusiasta pelo alpinismo, praticou-o na Suíça, Noruega e Nova Zelândia. Interessa-se igualmente por fotografias, é um bom jogador de xadrez e amante de música. Sua esposa, também química de renome, ajudou-o em sua carreira.

Sir Robert é um mestre da síntese orgânica. Suas pesquisas giraram em torno da síntese e determinação das estruturas de substâncias de importância bioquímica. Entre estas estão incluídas moléculas extremamente complexas, com até cinco anéis e uma variedade de grupos funcionais cujas posições e relações espaciais são criticamente importantes com relação a sua atividade biológica. Seu nome está ligado ao conhecimento de certos alcalóides, família de compostos de nitrogênio, entre os quais encontram-se algumas drogas poderosas, como por exemplo, a estriquinina e a morfina. Corroou suas descobertas realizando a síntese total de compostos importantes, como o colesterol, a cortisona, e outras estruturas afins, chamadas esteróides. Durante a segunda guerra mundial, o Professor Robinson dirigiu a equipe científica de Oxford, que estudou a química e a estrutura do antibiótico penicilina.

Estes são apenas alguns pináculos de sua brilhante carreira científica. Tanto quanto os picos Alpinos, que Sir Robert Robinson gosta de vencer, estas realizações se destacam bem alto, desafiando e estimulando a atual e as futuras gerações científicas.



CAPÍTULO 19

Os Halogênios

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-															

Os halogênios constituem uma família de elementos que se localizam no lado direito da tabela periódica, na coluna imediatamente anterior à dos gases inertes. Os elementos deste grupo — flúor, cloro, bromo, iodo e astatínio — apresentam algumas semelhanças notáveis e algumas tendências interessantes no comportamento químico. As semelhanças são esperadas, pois as populações eletrônicas dos níveis

mais externos são análogas. Cada elemento tem um elétron a menos do que um gás inerte que o precede. As tendências do comportamento são também compreensíveis em termos do aumento da carga nuclear, do número de elétrons e do tamanho atômico, conforme se vai de cima para baixo nesta coluna da tabela periódica.

19-1 PROPRIEDADES DOS HALOGÊNIOS

Você já estudou algumas propriedades dos halogênios. São elementos muito reativos que, em condições normais, se apresentam constituídos por moléculas diatômicas com ligações covalentes. Essas substâncias no estado gasoso são todas coloridas: o flúor é amarelo-pálido; o cloro é verde-amarelado; o bromo é vermelho-alaranjado (lembre-se do filme EQUILÍBRIO); e o iodo é violeta. Todos os halogênios são substâncias tóxicas e perigosas. O flúor, F_2 , é o mais perigoso; esse perigo decresce à medida que aumenta o núme-

ro atômico do halogênio. Mesmo o iodo, I_2 , deve ser manipulado com cuidado*.

19-1.1 Configurações Eletrônicas dos Halogênios

A Tabela 19-1 mostra as configurações eletrônicas dos halogênios, usando os símbolos

* Esses elementos produzem "queimaduras" desagradáveis e de cicatrização lenta. As mucosas são especialmente atacadas, e o "envenenamento" por cloro é, na realidade, uma inflamação pulmonar. Em circunstância alguma pessoas inexperientes devem manusear essas substâncias sem uma orientação correta.

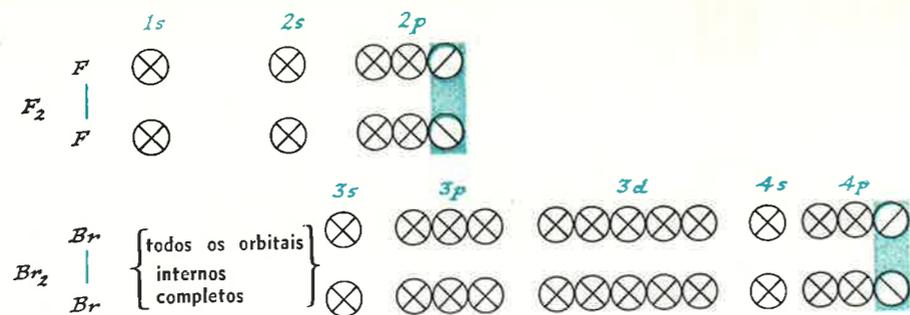


Fig. 19-1 — Representação orbital das ligações em F_2 e Br_2 .

introduzidos na Seção 15-1.6. Os índices superiores dão o número de elétrons em determinado orbital; as letras *s*, *p* e *d* indicam a forma do orbital; o número que precede as letras indica o número quântico principal do orbital. O ponto importante a notar é que os halogênios têm um elétron a menos do que os necessários para completar o conjunto mais externo de níveis de energia. Essa falta está sempre nos orbitais *p* externos, nos quais podem ser acomodados seis elétrons. Portanto, poder-se-ia acrescentar um elétron a cada átomo de halogênio, sem necessidade de ocupar outros orbitais de maior energia. O compartilhamento de um elétron que está parte do tempo num orbital de valência de outro átomo, produz uma ligação covalente com o átomo de halogênio. Os compostos orgânicos (como o brometo de etila) e as moléculas de halogênio (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) contêm átomos de halogênios ligados por covalência. A Fig. 19-1 compara as representações dos orbitais semelhantes das ligações em F_2 e Br_2 .

A representação eletrônica por pontos para simbolizar o compartilhamento de elétrons no

Br_2 e no I_2 , sugere uma pergunta sobre o número de elétrons de valência que devem ser representados. Esses dois elementos estão em períodos distintos da tabela periódica, nos quais o elemento inerte tem 18 elétrons nos orbitais que determinam a química desses períodos. Apesar disso, a fim de destacar a semelhança entre os halogênios, é conveniente mostrar somente os elétrons de valência dos orbitais *s* e *p* mais externos. Assim, os elétrons de valência *3d* do bromo são normalmente omitidos para que as representações eletrônicas por pontos do F_2 e Br_2 se apresentem iguais, como se vê na Fig. 19-2.

A Tabela 19-1 mostra também as energias de



Fig. 19-2 — Representação eletrônica por pontos das ligações em F_2 e Br_2 . Observe a omissão, por conveniência, dos elétrons de valência *3d* do bromo.

Tabela 19-1.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS E ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DOS HALOGÊNIOS

ELEMENTO	SÍMBOLO	CARGA NUCLEAR	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA		ENERGIA DE IONIZAÇÃO, E_1 (kcal/mol)
			elétrons internos	elétrons de valência	
flúor	F	+9	$1s^2$	$2s^2 2p^5$	401,5
cloro	Cl	+17	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^5$	300
bromo	Br	+35	$\dots 3s^2 3p^6$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	273
iôdo	I	+53	$\dots 4s^2 4p^6$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	241

ionização dos átomos dos halogênios gasosos. Estas energias decrescem significativamente conforme descemos na tabela periódica. De qualquer modo, essas energias de ionização são muito grandes comparadas com as dos metais alcalinos (o sódio, por exemplo, tem uma energia de ionização de 118,4 kcal). Portanto, quando um dos halogênios reage com um metal alcalino, forma-se um sólido iônico. Estes sólidos iônicos, ou sais, contêm íons haleto, F^- , Cl^- , Br^- ou I^- , cada um deles com a correspondente distribuição eletrônica de um gás inerte.

19-1.2 O Tamanho dos Átomos e dos Íons dos Halogênios

O "tamanho" atribuído a um átomo ou íon requer uma decisão sobre onde "acaba" o átomo. Sabemos da mecânica quântica, que um átomo não tem superfície limite definida. Não obstante, os químicos acham conveniente atribuir tamanho aos átomos, de acordo com as distâncias observadas entre eles. Assim, o tamanho atômico é definido operacionalmente — é determinado medindo-se a distância entre os átomos.

Por exemplo, a Fig. 19-3 compara as dimensões atribuídas aos halogênios no estado elementar. Chama-se **raio covalente** a metade do valor da distância internuclear. Essa distância indica até que ponto um átomo de halogênio pode se aproximar de outro ao qual

esteja ligado. Em relação a átomos aos quais não esteja ligado, o átomo de halogênio parece maior. Podemos tomar como medida do raio, neste último caso, a metade da distância entre moléculas vizinhas no estado sólido. Isso define o chamado raio de van der Waals e está indicado pelas linhas negras da Fig. 19-3. Trata-se de um raio efetivo, não um raio real porque a distribuição eletrônica estende-se muito além desses limites.

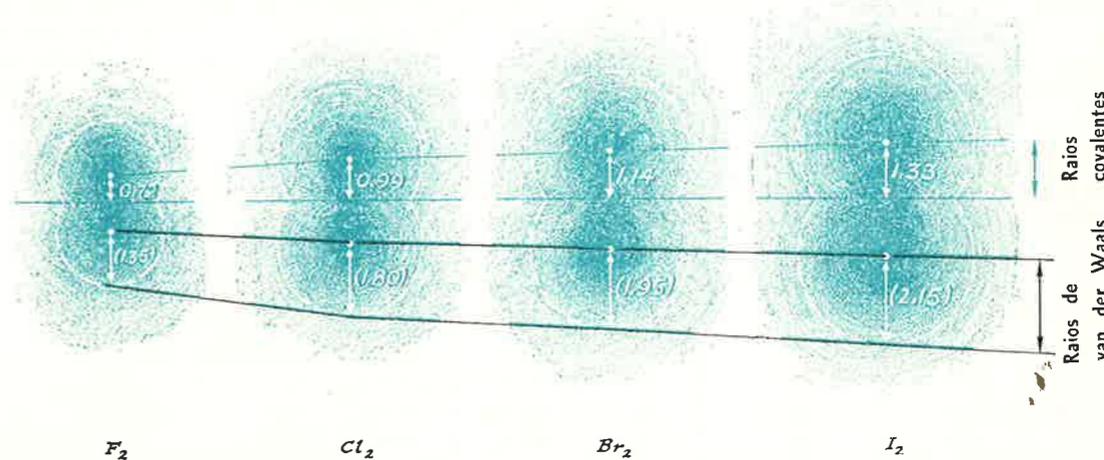
Essas distâncias nos ajudam a explicar e prever os comprimentos das ligações em outros compostos covalentes halogenados. Por exemplo, quando um átomo de cloro está ligado a um átomo de carbono (como no tetracloreto de carbono, CCl_4), pode-se esperar que o comprimento da ligação seja aproximadamente igual à soma dos raios covalentes dos átomos de carbono e de cloro. O raio covalente do carbono é 0,77 Å (no diamante), de maneira que o comprimento da ligação C—Cl deve ser próximo de $(0,77 + 0,99) = 1,76$ Å. As experiências demonstram que o comprimento de cada ligação no CCl_4 é 1,77 Å.

EXERCÍCIO 19-1

Usando o raio covalente do átomo de carbono (0,77 Å) e os raios covalentes dados na Fig. 19-3, calcule o comprimento da ligação C—X nas seguintes moléculas: CF_4 , CBr_4 , CI_4 . Compare os resultados calculados com os seguintes valores experimentais:

- C—F em CF_4 = 1,32 Å
- C—Br em CBr_4 = 1,94 Å
- C—I em CI_4 = 2,15 Å

Fig. 19-3 — Raios covalentes e de van der Waals (entre parênteses) dos halogênios (em Angstroms).



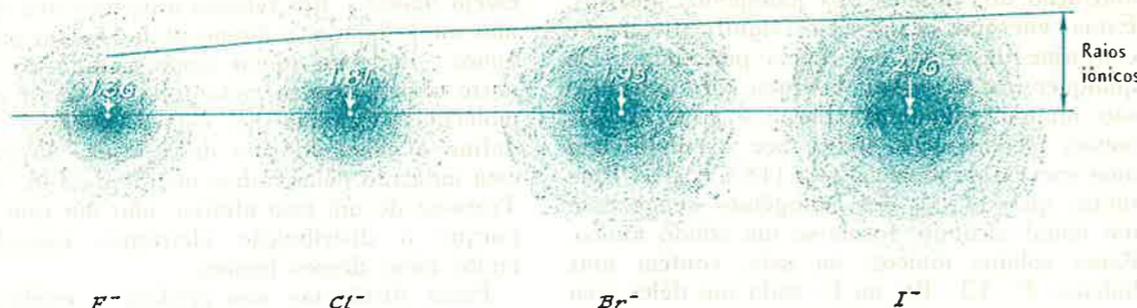


Fig. 19-4 — Raios iônicos dos ions haleto (em Angstroms).

Na Fig. 19-4 são comparados os tamanhos efetivos dos ions haleto. Essas dimensões foram obtidas pelo exame das estruturas cristalinas de muitos sais que contêm o ion haleto em questão. O tamanho efetivo obtido para um dado ion haleto é chamado *raio iônico*. Esses raios são maiores do que os covalentes, mas estão próximos dos raios de van der Waals dos átomos neutros.

Na Tabela 19-II figuram os raios covalentes, de van der Waals e iônicos, juntamente com algumas propriedades físicas e químicas dos halogênios. Observam-se aí algumas tendências interessantes. Para cada tipo de raio constatamos um aumento progressivo de cima para baixo na coluna. Este aumento reflete o fato de que, à medida que o número atômico aumenta, são usados níveis de energia mais altos para acomodar os elétrons. Além disso, a Tabela 19-II mostra uma tendência de elevação nos pontos de fusão e de ebulição conforme descemos na tabela periódica. Essa tendência é concordante para uma série de sólidos moleculares nos quais as forças de van

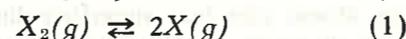
Tabela 19-II.

TAMANHO DOS ÁTOMOS DE HALOGÊNIO, PONTOS DE FUSÃO, PONTOS DE EBULIÇÃO E PROPRIEDADES DE DISSOCIAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE HALOCÊNIO

HALOGÊNIO, X	RAIO COVALENTE DE X ₂	RAIO DE VAN DER WAALS DE X ₂	RAIO IÔNICO (ion -1)	PONTO DE FUSÃO DE X ₂	PONTO DE EBULIÇÃO DE X ₂	ENERGIA DE LIGAÇÃO DE X ₂	CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DE X ₂ a 1000°C
Flúor, F	0.72 Å	1.35 Å	1.36 Å	55°K	85°K	36 kcal	—
Cloro, Cl	0.99	1.80	1.81	172°K	238.9°K	57.1	10 ⁻⁸
Bromo, Br	1.14	1.95	1.95	265.7°K	331.8°K	45.5	8 × 10 ⁻³
Iôdo, I	1.33	2.15	2.16	387°K	457°K	35.6	10 ⁻¹

der Waals são as principais forças que mantêm as moléculas próximas umas das outras. Esse tipo de força é mais intenso em moléculas mais complexas, com maior número de elétrons.

A última coluna da Tabela 19-II dá as constantes de dissociação para as reações do tipo



com constante de equilíbrio

$$K = \frac{[X]^2}{[X_2]}$$

onde

[X] = pressão parcial dos átomos X
[X₂] = pressão parcial das moléculas X₂.

Novamente os dados disponíveis indicam outra tendência: K aumenta na série Cl₂, Br₂, I₂. As condições de equilíbrio são determinadas por dois fatores: a tendência para a energia mínima e a tendência para a máxima desordem. O fator desordem é aproximadamente o mesmo para os três halogênios, de forma que a variação das constantes de equilíbrio é principalmente determinada pelos efeitos energéticos. Em cada reação de dissociação (de Cl₂, Br₂ e I₂) energia é absorvida. Entretanto, maior energia é absorvida para romper a liga-

ção no Br₂ do que no I₂, e maior ainda para romper no Cl₂. A energia absorvida reflete a tendência das constantes de equilíbrio. Por que será maior a energia de ligação para o Cl₂ do que para o Br₂ e maior neste do que para o I₂? Provavelmente, o efeito do tamanho seja um dos fatores. Dois átomos de um halogênio permanecem unidos porque um par de elétrons está simultaneamente perto de ambos os núcleos. Contudo, quanto maior for o átomo de halogênio, mais distantes dos núcleos ficam esses elétrons de ligação. Como as forças elétricas decrescem com a distância, a energia de ligação também decresce.

Não se conhece a constante de dissociação de F₂ a 1000°C e a energia de ligação de F₂ só se tornou conhecida recentemente. Quase todos os químicos ficaram surpreendidos quan-

do as experiências demonstraram que a energia necessária para romper a ligação em F₂ é muito inferior a do Cl₂. Este fato ainda não está bem explicado e os químicos, por isso, tratam a química do flúor como um caso especial, em vez de abandonarem os argumentos usuais a respeito das propriedades dos halogênios, argumentos esses, baseados na tendência seguida pelos tamanhos.

EXERCÍCIO 19-2

Com base nas diferenças do tamanho atômico, que variação você espera para a energia de ionização E₁ dos átomos de halogênio? Compare sua previsão com os valores dados na Tabela 19-I.

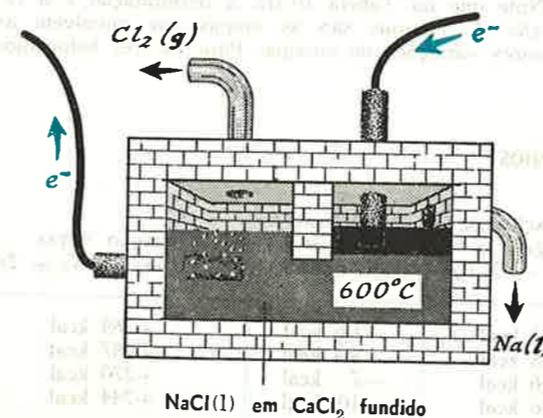
19-2 REAÇÕES E COMPOSTOS DOS HALOGÊNIO

A maior parte das reações dos halogênios são de oxidação-redução. Os halogênios são tão reativos que só ocorrem na natureza combinados e são obtidos a partir dos seus haleto (sais). Consideraremos rapidamente a obtenção desses elementos e depois estudaremos algumas propriedades químicas muito interessantes dessa família.

19-2.1 Preparação dos Halogênios

O flúor e o cloro são preparados por oxidação, utilizando-se a eletrólise. O cloro, por

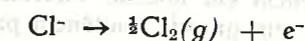
Fig. 19-5 — Preparação de cloro e sódio por eletrólise de NaCl fundido.



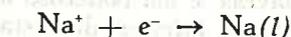
exemplo, é obtido através da eletrólise do cloreto de sódio fundido (dissolvido em CaCl₂ a fim de abaixar seu ponto de fusão.) A Fig. 19-5 mostra os componentes da célula eletrolítica. Num dos eletrodos produz-se sódio fundido e, no outro, recolhe-se o cloro gasoso.

EXERCÍCIO 19-3

No eletrodo da esquerda na Fig. 19-5, ocorre a seguinte semi-reação:

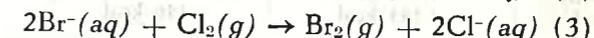
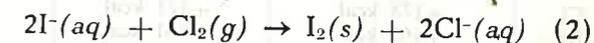


e no eletrodo da direita, temos:



Qual eletrodo é o anodo e qual o catodo? Balanceie a equação total dessa célula eletrolítica, utilizando as semi-reações acima indicadas.

O flúor gasoso é também preparado pela eletrólise de fluoretos fundidos, mas, para a obtenção de bromo ou de iôdo, empregam-se métodos mais simples. A oxidação química, usando-se normalmente cloro como agente oxidante, permite produzir economicamente Br₂ e I₂ já que cloro é um produto relativamente barato. As reações são:

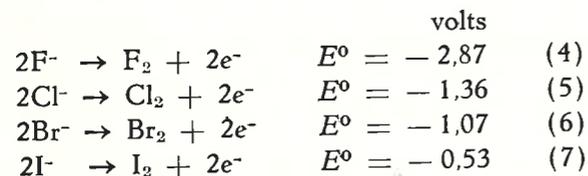


EXERCÍCIO 19-4

Utilizando os valores de E^0 para as semi-reações tipo $2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$, demonstre que se pode empregar Cl_2 para produzir Br_2 a partir de Br^- e I_2 a partir de I^- , mas não para produzir F_2 a partir de F^- .

19-2.2 Redução dos Halogênios

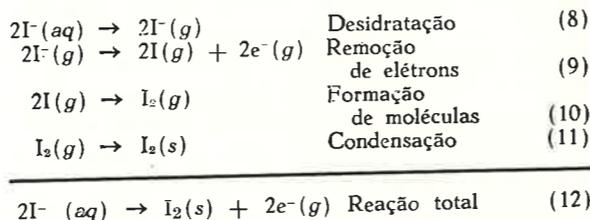
Uma substância que pode ser facilmente reduzida é um bom agente oxidante. O poder oxidante dos halogênios varia regularmente, desde o flúor que é o mais forte, até o iodo que é o mais fraco. Por outro lado, o ion iodeto às vezes age como agente redutor, o que nunca acontece com o ion flúor. Estas afirmações estão refletidas nos valores de E^0 das semi-reações de oxidação:



A tendência do poder oxidante é expressa quantitativamente pela variação dos valores de E^0 . O valor $-2,87$ volts para o E^0 da reação (4) indica que o ion fluoreto, F^- , tem pouca tendência em libertar elétrons. Inversamente, F_2 tem grande tendência para adquiri-los. Portanto, F_2 é facilmente reduzido ou, em outras palavras, é um poderoso agente oxidante. Na parte inferior da lista, o valor $-0,53$ volt para a reação (7) indica que o ion iodeto, I^- , tem uma tendência moderada para perder elétrons, transformando-se em I_2 . Inversamente, I_2 tem apenas uma capacidade

moderada para adquirir elétrons. O iodo tem uma tendência moderada em ser reduzido, portanto, pode agir como agente oxidante.

Como se poderia explicar essa tendência dos potenciais das semi-células e da capacidade oxidante? Imaginemos que a reação (7), por exemplo, se processe seguindo uma série hipotética de etapas mais simples:



Podemos considerar o efeito de energia que acompanha a reação (12) em termos dos efeitos de energia de cada uma das etapas hipotéticas. Como a tendência para a energia mínima é um dos fatores que fixam o equilíbrio, a variação de energia é um dos fatores que influenciam E^0 . A etapa (8) é uma desidratação; nela os ions I^- são extraídos da água e passam à fase gasosa. Nessa etapa, calor é absorvido e como o sistema ganha energia, o ΔH é positivo. Na etapa (9), os elétrons são arrancados dos ions I^- gasosos, produzindo-se átomos neutros, I , também na fase gasosa; aqui há absorção de energia, portanto, ΔH é positivo. Na etapa (10), dois átomos de iodo se unem formando uma molécula diatômica. Este processo é o oposto do rompimento da ligação em I_2 ; energia é liberada (o sistema perde energia), assim, o ΔH é negativo. Na etapa (11), as moléculas de I_2 no estado gasoso formam cristais de iodo sólido; esse processo é o oposto da sublimação e também libera energia. A questão de se saber qual dos ions haletos é o melhor agente redutor depende antes de mais nada da variação total de energia, considerando-se todas as etapas envolvidas nas semi-reações. O ion haletos que requer a menor energia para ser transformado no halogênio será o melhor redutor. A Tabela 19-III dá para os quatro halogênios, os valores experimentais da energia necessária para cada uma das etapas acima (usa-se X como símbolo geral para um átomo de halogênio).

Note que na Tabela 19-III, a desidratação e a remoção de elétrons são as etapas que envolvem as maiores variações de energia. Para os três halogênios

Tabela 19-III.

ENERGIA NECESSÁRIA PARA ALCUMAS REAÇÕES DOS HALOGÊNIO

HALO- GÊNIO	REMOÇÃO DE ELÉTRONS		FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS $2X(g) \rightarrow X_2(g)$	CONDENSAÇÃO $X_2(g) \rightarrow X_2$ (est. normal)	REAÇÃO TOTAL $2X^-(aq) \rightarrow X_2 + 2e^-$
	DESIDRATAÇÃO $2X^-(aq) \rightarrow 2X^-(g)$	$2X^-(g) \rightarrow 2X(g) + 2e^-(g)$			
F	+246 kcal	+162 kcal	-37 kcal	-1,6 kcal	+369 kcal
Cl	+178 kcal	+171 kcal	-58 kcal	-4,4 kcal	+287 kcal
Br	+162 kcal	+161 kcal	-46 kcal	-7 kcal	+270 kcal
I	+144 kcal	+146 kcal	-36 kcal	-10 kcal	+244 kcal

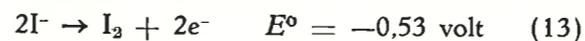
de maior massa molecular, a quantidade de energia necessária em cada etapa diminui à medida que a massa atômica aumenta. No caso do flúor, a desidratação é responsável por mais da metade da energia total, mas a remoção de elétrons também constitui uma parte considerável da variação positiva de energia. Os valores na última coluna mostram que a variação de energia para a reação total forma uma série regular, comparável com a variação de E^0 . As semi-reações que têm valores de E^0 mais negativos são as que necessitam mais energia e as que apresentam, também, menor tendência a se processar da maneira como estão escritas (da esquerda para a direita). Por esse motivo, as energias indicadas na última coluna ajudam a explicar porque o ion iodeto é um agente redutor melhor do que o ion fluoreto. Explica também porque F_2 oxida outros compostos com maior facilidade do que o fazem os outros halogênios. Em solução aquosa, a afinidade do flúor por elétrons, acrescida da atração considerável entre as moléculas de água e o ion F^- , faz de F_2 um bom agente oxidante.

Os halogênios são reativos mesmo na ausência de água. Todos eles reagem energeticamente com a maioria dos metais, produzindo haletos simples. O cobre e o níquel, entretanto, parecem ser inertes em relação ao flúor. Esta inércia aparente é atribuída à formação de uma fina camada dos respectivos fluoretos sobre a superfície desses metais, protegendo-os de um posterior ataque pelo flúor.

19-2.3 Iodimetria

A semi-reação $I^- \rightarrow I_2$ tem muitas aplicações na química das soluções aquosas. O emprêgo de I^- como agente redutor e de I_2 como agente oxidante, especialmente para fins quantitativos, recebe o nome de **iodimetria**.

Esta semi-reação possui um E^0 de $-0,53$ volt; nem o ion I^- é um redutor poderoso, nem I_2 é um agente oxidante forte:



No Apêndice 9 há muitas semi-reações abaixo desta, havendo, portanto, várias substâncias capazes de oxidar o I^- . Por exemplo, o ion iodeto pode ser quantitativamente oxidado a I_2 por Fe^{3+} , Br_2 , MnO_2 , $Cr_2O_7^{2-}$, Cl_2 e MnO_4^- . Por outro lado, há também no Apêndice 9 muitas semi-reações acima de $E^0 = -0,53$ volt. Assim, por exemplo, I_2 pode ser quantitativamente reduzido a I^- por Sn^{2+} , H_2SO_3 e Cr^{2+} . A utilidade da reação $I^- \rightarrow I_2$ deriva do fato de que todas as subs-

tâncias mencionadas reagem rapidamente e sem produzirem reações secundárias.

Para culminar essa versatilidade, o iodo possui um indicador específico de grande sensibilidade. Reage com amido formando um complexo de cor azul. A coloração desse complexo é tão intensa que permite detectar I_2 até em concentrações inferiores a $10^{-5} M$. Essa reação é a base da identificação qualitativa do iodo e é chamada "teste amido-iodo". O emprêgo mais importante desse complexo é como indicador sensível nas titulações de oxidação baseadas na semi-reação $I^- \rightarrow I_2$.

EXERCÍCIO 19-5

Balanceie a reação que ocorre quando I^- é oxidado por MnO_4^- em solução ácida, para dar I_2 e Mn^{2+} .

19-2.4 Estados de Oxidação Positivos dos Halogênios: Os Oxiácidos

Os halogênios, exceto o flúor, podem ser oxidados a estados de oxidação positivos, encontrados mais frequentemente em uma série de compostos chamados "oxiácidos dos halogênios" e em seus ions.

Compostos do tipo $HClO_3$, $HClO_4$, etc., são exemplos de oxiácidos de halogênios. O cloro e o iodo formam uma série destes ácidos, nos quais o número de oxidação do halogênio pode ser $+1$, $+3$, $+5$ ou $+7$. No caso do cloro, a série é formada por $HClO$ (ácido hipocloroso), $HClO_2$ (ácido cloroso), $HClO_3$ (ácido clórico) e $HClO_4$ (ácido perclórico). Embora não seja fácil lidar com essas substâncias instáveis, suas soluções aquosas foram bem estudadas a fim de determinar sua força como doadores de prótons. $HClO$ é um fraco doador, $HClO_2$ é ligeiramente mais forte, $HClO_3$ é bem forte e $HClO_4$ é o mais forte de todos (o ácido perclórico é, com efeito, um dos ácidos mais fortes que se conhece).

Poderíamos imaginar agora uma explicação para a variação observada na força do ácido, baseada na estrutura e nas ligações. A Fig. 19-6 indica as supostas posições dos átomos nessas moléculas. É evidente que em cada caso, é necessário romper uma ligação hidrogênio-oxigênio para que se desprenda um

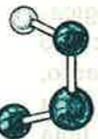
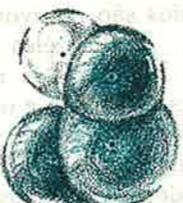
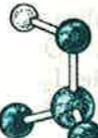
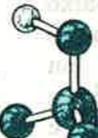
NOME	FÓRMULA	MODÉLO BOLA E VARETA	MODÉLO DE OCUPAÇÃO ESPACIAL
Ácido hipocloroso	$HOCl$		
Ácido cloroso	$HOClO$ ($HClO_2$)		
Ácido clórico	$HOClO_2$ ($HClO_3$)		
Ácido perclórico	$HOClO_3$ ($HClO_4$)		

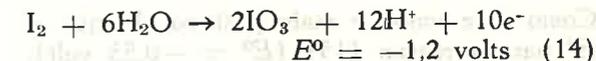
Fig. 19-6 — Estruturas presumíveis dos oxiácidos do cloro.

próton. A variação da acidez seria explicada pela diminuição regular da força da ligação hidrogênio-oxigênio, conforme vamos do ácido hipocloroso ao perclórico. Como explicar esse decréscimo da força de ligação conforme percorremos a série? Convencionalmente dizemos que o número de oxidação do cloro varia nessa série de +1 a +7, passando por +3 e +5, mas na realidade não existem aí ions Cl^{+1} , Cl^{+3} , Cl^{+5} , ou Cl^{+7} . O número de oxidação é apenas uma maneira artificial de manter uma contabilidade das cargas elétricas, como aprendemos na seção 12-3.3, Volume II. O que vem mais ao caso (e este é o principal motivo pelo qual o número de oxidação muda) é que há um número crescente de átomos de oxigênio ligados ao átomo central de cloro e cada vez que entra outro oxigênio, certa carga eletrônica é retirada do cloro e, portanto, da ligação original O—Cl. Isto, por sua vez, retira elétrons da ligação H—O adjacente, enfraquecendo-a.

O aumento da força do ácido com o aumento do número de oxidação é um fenômeno geral. Por exemplo, o ácido nítrico, HNO_3 (onde o número de oxidação de N é +5) é mais forte do que o ácido nitroso, HNO_2 (com número de oxidação +3); o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (onde o número de oxidação de S é +6) é mais forte do que o ácido sulfuroso, H_2SO_3 (com número de oxidação +4). A explicação encontrada é coerente e, portanto, útil. Quando se acrescenta um átomo de oxigênio ao átomo central, há uma redução na força da ligação O—H nos grupos OH ligados a esse átomo central.

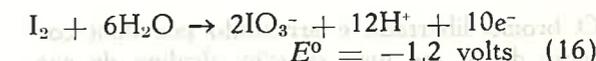
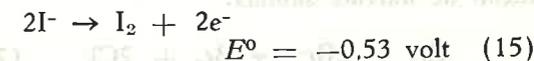
Os oxiácidos dos halogênios e seus ânions são facilmente reduzidos, porisso, são bons agentes oxidantes. Quando um deles age como oxidante, o halogênio é reduzido, adquirindo um número de oxidação mais baixo. O número de oxidação atingido depende de vários fatores, entre eles a acidez da solução, a força do agente redutor, a quantidade deste e a temperatura.

Por exemplo, o uso que se faz comumente da solução de hipoclorito de sódio, NaOCl, como agente alvejante, se fundamenta na ação oxidante do hipoclorito, OCl^- . O ion iodato, IO_3^- , também tem um forte poder oxidante, conforme indica o valor de E^0 para a semi-reação $I_2 - IO_3^-$:

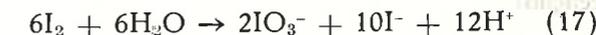


Os ions correspondentes do cloro e do bromo, clorato, ClO_3^- , e bromato, BrO_3^- têm valores de E^0 ainda mais negativos e, por conseguinte, são agentes oxidantes bem mais fortes do que o ion iodato.

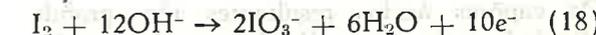
Não é raro encontrar no estudo dos halogênios, diferenças marcantes nas propriedades das soluções ácidas e básicas. Por exemplo, o iodo em solução ácida é bastante estável, mas em solução básica é espontaneamente oxidado a IO_3^- , com número de oxidação +5. Podemos compreender esse comportamento considerando as semi-reações (15) e (16):



O valor de E^0 para a reação (16) é mais negativo do que para a reação (15); portanto, IO_3^- reage com I^- . Em solução ácida 1 M, o valor de E^0 para a reação total

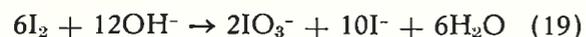


é $(-1,2 \text{ volts}) - (-0,53 \text{ volt}) = -0,7 \text{ volt}$. Por ser tão negativo esse valor, esperamos que a reação não se dê espontaneamente, como de fato acontece. Vejamos agora o que sucede quando a concentração H^+ se torna tão baixa que a concentração de OH^- atinge 1 M. Quando uma reação ocorre em meio básico, costuma-se indicar OH^- (em vez de H^+) na equação balanceada. Portanto, para a reação de iodo em solução básica, a semi-reação (16) se converte em:



O Princípio de Le Chatelier nos ajuda a prever para a reação (18), de que maneira a tendência do I_2 em ceder elétrons será afetada ao elevarmos a concentração do ion hidróxido. O aumento da concentração de um reagente (como o OH^-), favorece a formação dos produtos. Portanto, o E^0 para (18) (OH^- 1 M) será mais positivo do que o E^0 para (16) (H^+ 1 M). Para OH^- 1 M, $E^0 = 0,23 \text{ volt}$.

Como esse valor é mais positivo do que o E^0 para a reação (15) ($E^0 = -0,53$ volt), pode ocorrer a reação (19):

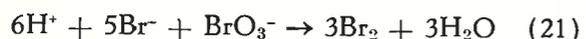


Agora, esta reação tem um E^0 de $(-0,23$ volt) $- (-0,53$ volt), ou seja, $+ 0,30$ volt. Como esse valor é positivo, podemos esperar que em solução básica, a reação ocorrerá espontaneamente (se a sua velocidade for grande), como efetivamente sucede.

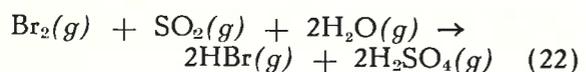
A preparação industrial de bromo utiliza esse efeito da concentração do íon hidrogênio sobre o sentido da reação espontânea. Uma solução diluída de bromo é produzida por cloação de lixívia salinas:



O bromo libertado é arrastado por uma corrente de ar até uma solução alcalina de carbonato de sódio, onde se dissolve formando uma mistura de bromato e brometo [reação análoga à (19)]. Esta última etapa serve para concentrar o produto; o bromo livre é obtido pela acidificação da solução através da reação:



Outro processo para preparar bromo (a partir da água do mar) começa também com a reação (20). O bromo é libertado a uma pressão parcial muito baixa sendo necessário concentrá-lo, o que se consegue utilizando a reação entre SO_2 e Br_2 :



Os vapores ácidos resultantes têm grande afinidade pela água (lembra-se da rapidez com que HCl se dissolve na água, como foi visto no filme: GASES E COMO ÊLES SE COMBINAM). O HBr também se dissolve rapidamente em água, podendo atingir concentração até 0,5 M — mil vezes superior à concentração original de bromo na água do mar. Alcançada essa concentração, passa-se novamente cloro a fim de obter Br_2 segundo a reação (20).

19 - 2.5 Auto Oxi-Redução: Desproporcionamento

Na reação (19) o iodo que figura à esquerda tem número de oxidação zero. Depois da reação, alguns dos átomos de iodo têm número de oxidação $+5$ e outros -1 . Em outras palavras, seu número de oxidação aumentou e também diminuiu durante a reação. Este é um exemplo de auto oxi-redução, às vezes chamado desproporcionamento. É uma reação típica dos halogênios, mas não específica deles.

Quando se borbulha cloro gasoso em uma solução de NaOH, ocorre auto oxi-redução, formando-se o íon hipoclorito, ClO^- , segundo a reação



EXERCÍCIO 19-6

Demonstre que ao se eletrolisar uma solução aquosa de NaCl, poderá ocorrer a reação (23) se o conteúdo da célula for agitado vigorosamente.

Avançando mais um passo, se aquecermos uma solução básica que contenha o íon hipoclorito, êle se desproporciona novamente.



produzindo, desta vez, o íon clorato, ClO_3^- .

19 - 2.6 Algumas Observações Sobre o Flúor

Devido ao pequeno tamanho de seus átomos, o flúor é um caso especial dentro do grupo dos halogênios. Já vimos que êle é um forte agente oxidante em solução aquosa e que isto se deve, em grande parte, à alta energia de hidratação do íon fluoreto. Outro aspecto onde o flúor revela um caráter especial está nas propriedades do fluoreto de hidrogênio, em comparação com os outros haletos de hidrogênio. Essas propriedades são explicadas em termos da especial atração do flúor por prótons — atração conhecida como "ligação de hidrogênio" (releia a Seção 17-2.6, vol. II).

A forte atração que o flúor exerce sobre prótons manifesta-se ainda de outra maneira. Em solução aquosa, HF é um ácido fraco, enquanto HCl, HBr e HI são fortes. A constante de dissociação do HF é $6,7 \times 10^{-4}$, de maneira que numa solução de HF 0,1 M, menos de 10% do ácido fluorídrico está dissociado.

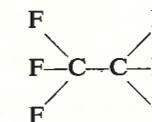
Outro contraste entre o HF e os outros haletos de hidrogênio, HCl, HBr e HI, está na sua reatividade com o vidro. O ácido fluorídrico não pode ser guardado em frascos de vidro porque ataca a sílica, SiO_2 , existente nêles. Por outro lado, o ácido clorídrico mesmo o mais concentrado pode ser conservado indefinidamente em vidro sem nenhuma evidência de reação. Para armazenar soluções de HF é preciso usar frascos de polietileno ou de parafina. O silício se liga mais fortemente ao flúor do que ao oxigênio, por esse motivo a sílica se dissolve em soluções de HF de acordo com a reação:



O ácido fluorídrico é uma substância polar, como a água, e comporta-se como solvente ionizante quando completamente livre de água. Entre os sais que se dissolvem facilmente em HF líquido estão LiF , NaF , KF , AgF , $NaNO_3$, KNO_3 , $AgNO_3$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 e Ag_2SO_4 . O HF líquido também dissolve

compostos orgânicos e é usado como solvente em uma variedade de reações.

Uma das ligações mais estáveis do flúor é a ligação carbono-flúor, cuja força é comparável com a da ligação C—H. A ligação C—F dá origem a uma série de compostos chamados fluorcarbonetos, análogos aos hidrocarbonetos. Podemos imaginar que os fluorcarbonetos derivam dos hidrocarbonetos pela substituição de átomos H por átomos F. A título de exemplo damos abaixo o fluorcarboneto análogo ao etano.



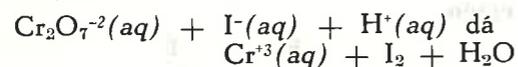
Esse composto é chamado perfluoretano (ou hexafluoretano). Muitos dos fluorcarbonetos são praticamente inertes e suas aplicações derivam desse fato. Por exemplo, o Freon, CCl_2F_2 , é uma substância volátil, não venenosa e não corrosiva, usada em refrigeradores e como propelente em latas de aerosol. Estão se tornando cada vez mais importantes também os fluorcarbonetos polímeros, como o Teflon, derivados do perfluoretileno, $CF_2=CF_2$, por polimerização. São empregados, por exemplo, nas juntas, válvulas e guarnições que ficam em contacto com materiais extremamente corrosivos.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Dê a configuração eletrônica de F^- , Ne, Na^+ . Em que as tríades Cl^- , Ar, K^+ e Br^- , Kr, Rb^+ diferem da primeira?
- A Tabela 19-II contém valores dos raios covalentes e iônicos dos halogênios. Faça um gráfico representando ambos tipos de raios em função do número do período. Que variações sistemáticas são evidentes nas duas curvas?
- Usando os dados da Tabela 19-II, representar graficamente os pontos de fusão e ebulição dos halogênios (num mesmo eixo) em função do número do período.
- Usar os gráficos dos Problemas 2 e 3 para prever para o astatínio, seu raio covalente, raio iônico (íon -1), ponto de fusão e de ebulição.
- Dê as estruturas moleculares e os comprimentos das ligações de SiF_4 , $SiCl_4$, $SiBr_4$ e SiI_4 , admitindo que o raio covalente do silício é 1,16 Å.
- Explique em termos da carga nuclear porque o íon K^+ é menor do que o íon Cl^- , embora sejam isoeletrônicos (têm o mesmo número de elétrons).
- Pode-se usar bromo aquoso, Br_2 , para oxidar o íon ferroso, $Fe^{2+}(aq)$, a íon férrico, $Fe^{3+}(aq)$? (Use o Apêndice 9). E iodo aquoso, I_2 ?
- O que acontecerá se fizermos borbulhar F_2 em uma solução de NaBr 1 M? Justifique sua resposta usando valores de E^0 .

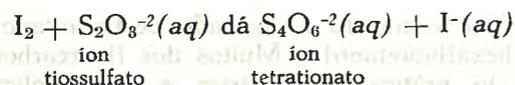
9. Usando valores de E^0 , faça uma previsão sobre o que acontecerá se cada um dos halogênios for acrescentado (um por vez) a soluções de 1 M dos seguintes íons dos halogênios: Cl_2 a Br^- , Br_2 a I^- . Qual halogênio é oxidado e qual é reduzido em cada caso?

10. Escreva uma equação balanceada para a reação dos íons dicromato e iodeto em solução ácida. Determine E^0 para a reação:



Resposta: $E^0 = +0,80$ volt.

11. Balanceie a equação para a reação de iodo com o íon tiosulfato:



Qual é o número de oxidação do enxofre no íon tetrationato?

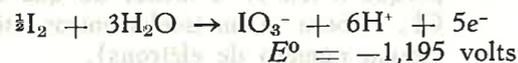
12. Quantos gramas de iodo podem ser formados a partir da oxidação de 20,0 gramas de KI por cloreto férrico (FeCl_3)? Determine E^0 .

Resposta: 15,3 gramas de I_2

13. Balanceie a equação da reação entre SO_2 e I_2 para produzir SO_4^{2-} e I^- em solução ácida. Calcule E^0 . Baseando-se no Princípio de Le Chatelier, qual o efeito sobre o valor de E^0 dessa reação se usarmos $\text{H}^+ = 10^{-7}$ M em vez de $\text{H}^+ = 1$ M?

14. Qual é o número de oxidação do halogênio em cada um dos seguintes compostos ou íons: HF, HBrO_2 , HIO_3 , ClO_3^- , F_2 , ClO_4^- ?

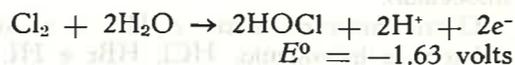
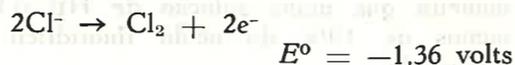
15. Damos abaixo semi-reações comparáveis para iodo e cloro:



(a) Qual é o agente oxidante mais forte: iodato, IO_3^- , ou clorato, ClO_3^- ?

(b) Balanceie a equação da reação entre os íons clorato e I^- para produzir I_2 e Cl_2 .

16. Damos abaixo duas semi-reações que envolvem o cloro:



(a) Balanceie a reação na qual ocorre a auto oxi-redução de Cl_2 produzindo-se íon cloreto e ácido hipocloroso, HOCl.

(b) Qual é o número de oxidação do cloro em cada uma das espécies que o contém?

(c) Qual o valor de E^0 nessa reação?

(d) Empregando o Princípio de Le Chatelier, explique por que a reação de auto oxi-redução ocorre em solução de OH^- 1 M e não em H^+ 1 M.

17. Quantos gramas de SiO_2 reagirão com $5,00 \times 10^2$ ml de HF 1,00 M produzindo SiF_4 ?

18. Uma solução aquosa de HF 0,10 M está 8% dissociada. Qual o valor de K_A ?

Resposta: $6,9 \times 10^{-4}$.

19. De cada um dos conjuntos abaixo, selecione a substância que melhor preenche o requisito especificado.

- (a) Ácido mais forte HOCl, HOCIO, HOCIO₂
- (b) Maior átomo F, Cl, Br, I
- (c) Menor energia de ionização F, Cl, Br, I
- (d) Melhor agente redutor F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- (e) Ácido mais fraco HF, HCl, HBr, HI
- (f) Melhor ligação de hidrogênio HF, HCl, HBr, HI

20. Descreva duas propriedades comuns a todos os halogênios e explique porque têm essas propriedades em comum.

CAPÍTULO 20

A Terceira Linha* da Tabela Periódica

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-															

Em capítulos anteriores verificamos que os elementos de uma mesma coluna vertical da tabela periódica apresentam fortes semelhanças químicas. As propriedades que o cloro tem em comum com os outros halogênios refletem a similaridade das estruturas eletrônicas desses elementos. Por outro lado, há uma enorme diferença entre o comportamento de elementos que se encontram à esquerda e à direita da tabela periódica. Além do mais, as discussões do Capítulo 15 revelaram uma modificação sistemática em certas propriedades atômicas,

como, por exemplo, a energia de ionização, quando vamos da esquerda para a direita ao longo de um período da tabela periódica. Nossa finalidade neste capítulo é examinar o comportamento químico dos elementos do terceiro período, investigando as tendências de suas propriedades químicas. Consideraremos especificamente as propriedades físicas dos elementos, seu desempenho como agentes oxidantes ou redutores e o comportamento ácido-base de seus hidróxidos.

20 - 1 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ELEMENTOS

Todos os elementos da terceira linha são encontrados comercialmente ou podem ser facilmente preparados no laboratório. Se sua escola os tiver, examine-os, arrume-os pela

ordem do número atômico e compare-os. É difícil imaginar uma série com aspectos tão variados. Num extremo temos os metais sódio, magnésio e alumínio. Quando recém cortados, apresentam o brilho ou a reflexibilidade típica dos metais. São moles, sobretudo o sódio, que

* Nota: Usam-se as expressões "linha" ou "período" como sinônimos.

pode ser cortado com uma faca; o magnésio e o alumínio podem ser dobrados manualmente e riscados com facilidade por objetos pontiagudos. O silício também apresenta brilho metálico, mas é bem mais duro do que o magnésio ou o alumínio. O fósforo, na forma conhecida como fósforo branco, é um sólido amarelado, com aparência de cêra, nitidamente não metálica. O fósforo negro, obtido submetendo-se o fósforo branco a altas pressões, é um sólido cinza escuro que *tem* algo do brilho que caracteriza os metais. Quando chegamos ao enxôfre, está claro que não se trata mais de metal. Os dois gases, cloro e argônio, completam a tendência de afastamento da aparência metálica.

20 - 1.1 Sódio, Magnésio e Alumínio: Sólidos Metálicos

Como podemos explicar a grande variação na aparência e nas propriedades físicas desses elementos? Já dissemos, no Capítulo 17, que os metais ficam à esquerda da tabela periódica. A baixa energia de ionização e os orbitais de valência vagos desses elementos levam ao conceito de um mar de elétrons de valência, dotados de alta mobilidade. Estes elétrons móveis mantêm os átomos unidos no cristal metálico e, ao mesmo tempo, são responsáveis pela fácil condutibilidade térmica e elétrica. Assinalamos, inclusive, que a ligação metálica se torna mais forte à medida que cresce o número de elétrons de valência por átomo, como também sua energia de ionização. A variação nas propriedades físicas dos metais do terceiro período parece ficar bem explicada em termos do número crescente dos elétrons de valência e da crescente energia de ionização.

EXERCÍCIO 20-1

Escreva a configuração eletrônica do sódio, do magnésio e do alumínio. Procure as energias de ionização de todos os seus elétrons de valência (Tabela 20-IV, pág. 505). Explique a variação dos calores de vaporização e pontos de ebulição desses elementos (Tabela 20-1). Compare suas conclusões com o que está exposto na Seção 17-1.3.

Tabela 20-1

CALORES DE VAPORIZAÇÃO E PONTOS DE EBULIÇÃO DE METAIS

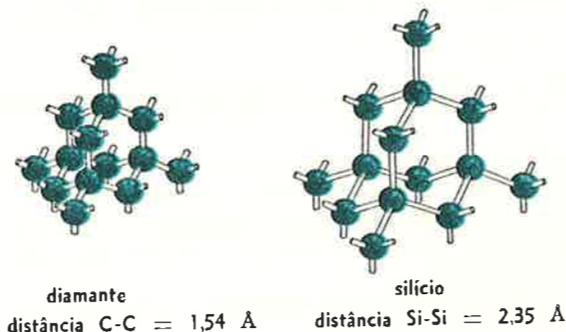
	Na	Mg	Al
ΔH_{vap} , (kcal/mol)	23,1	31,5	67,9
ponto de ebulição (°C)	889	1120	2327

20 - 1.2 Silício: Um Sólido de Ligações Covalentes

Embora o silício tenha aparência metálica, em geral não é classificado como metal. Sua condutibilidade elétrica é tão baixa comparada à dos metais comuns, que é chamado semicondutor. É um exemplo de sólido de ligações covalentes (veja Fig. 20-1) — tem o mesmo arranjo atômico do diamante. Cada átomo de silício é circundado por quatro outros átomos ligados a ele por covalência. Por esse motivo, um cristal de silício pode ser encarado como uma molécula gigante.

Quase todos os elétrons de valência do cristal de silício estão localizados nas ligações covalentes, não estando livres para conduzir calor ou eletricidade, pois não podem mover-se através do sólido. Por outro lado, há sempre alguns elétrons de valência que adquiriram energia suficiente para não ficarem localizados; esses poucos elétrons são os responsáveis pela pequena, mas perceptível condutibilidade elétrica do silício. Novamente, podemos relacionar o comportamento deste elemento com sua energia de ionização. O fato de o átomo de silício ter quatro elétrons ($3s^2 3p^2$) em seus orbitais de valência, explica sua tendência a

Fig. 20-1 — Estruturas cristalinas do silício e do diamante.



formar quatro ligações covalentes. O aumento da energia de ionização e a ausência de orbitais de valência vagos ao longo do período explicam a crescente localização dos elétrons de valência nas ligações covalentes e o quase completo desaparecimento da condutibilidade elétrica.

20 - 1.3 Fósforo, Enxôfre e Cloro: Sólidos Moleculares

Como a energia de ionização do átomo de fósforo é ainda mais elevada do que a do átomo de silício, não é de surpreender que as formas comuns de fósforo sejam sólidos moleculares não metálicos. O fósforo branco é formado por moléculas distintas P_4 (Fig. 20-2), atuando entre elas forças de van der Waals pouco intensas e que são as responsáveis pela estabilidade do sólido. A estrutura eletrônica do átomo de fósforo explica a fórmula e a estrutura da molécula P_4 . Sendo sua configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, podemos sugerir que, estando semi-ocupados os orbitais $3p$, o átomo de fósforo deve então ser capaz de formar três ligações covalentes. Sua geometria deve ser semelhante à da amônia, NH_3 , na qual as três ligações N—H formam uma pirâmide de base triangular (veja pág. 380, Vol. II). Conforme indicado na Fig. 20-2, na molécula P_4 , cada átomo de fósforo forma

Fig. 20-2 — Estrutura da molécula P_4 .

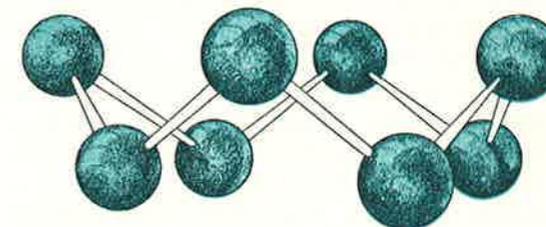
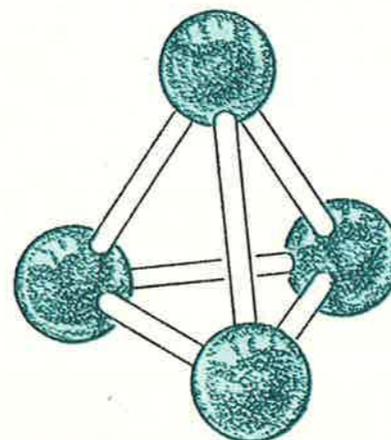


Fig. 20-3 — Estrutura da molécula S_8 .

três ligações e está situado em um dos vértices da pirâmide.

A configuração eletrônica nos orbitais de valência do átomo de enxôfre ($3s^2 3p^4$) sugere que ele formará duas ligações covalentes, utilizando dois orbitais $3p$ semi-ocupados. De fato, é isto que se observa na molécula S_8 que existe nas formas comuns de enxôfre sólido. As moléculas S_8 assumem a forma de um anel não plano, como indica a Fig. 20-3. Da mesma maneira que para o fósforo, a estabilidade desta forma cristalina de enxôfre é devida às forças de van der Waals entre as moléculas.

A estrutura eletrônica do átomo de cloro ($3s^2 3p^5$) também fornece uma explicação satisfatória para a forma elementar dessa substância. O único orbital $3p$ semi-preenchido pode servir para formar uma ligação covalente; portanto, o cloro se apresenta como molécula diatômica. Finalmente, no átomo de argônio, todos os orbitais de valência de baixa energia estão ocupados por elétrons, não existindo a possibilidade de ligação química entre os átomos.

EXERCÍCIO 20-2

Usando os princípios discutidos no Capítulo 17, tente colocar os elementos da terceira linha, do silício até o argônio, em ordem crescente dos pontos de ebulição. Prepare-se para defender, numa discussão em classe, sua escolha sobre a posição de cada elemento nessa seqüência.

20-2 OS ELEMENTOS COMO AGENTES OXIDANTES E REDUTORES

Na seção anterior, chamamos sua atenção para a extrema variedade do aspecto físico e das propriedades dos elementos da terceira linha. Poderíamos iniciar esta seção com uma afirmação semelhante sobre o comportamento desses elementos como agentes oxidantes e redutores. A característica química mais evidente e comum ao sódio, ao magnésio e ao alumínio metálicos, é seu forte poder redutor. A propriedade desses elementos em perder elétrons e reagir com outros elementos é tão grande que são sempre encontrados na natureza na forma de compostos e nunca no estado livre. Os três reagem com a água despreendendo hidrogênio. Com o sódio essa reação é muito rápida e desde que haja água suficiente, todo ele é consumido. Para o magnésio e o alumínio, a reação produz uma fina camada de óxido sobre a superfície metálica, a qual, devido à baixa solubilidade do óxido na água, adere fortemente ao metal formando uma camada protetora que impede o contato entre ele e a água (ou o ar). Essa proteção explica a notável resistência do alumínio aos agentes atmosféricos, propriedade esta responsável pela sua grande aplicação. Se o magnésio e o alumínio entram em contato com mercúrio, a camada protetora é removida, ocorrendo uma rápida reação.

Como vimos no Capítulo 19, o cloro representa o outro extremo de reatividade química. Sua característica química mais destacada está na capacidade de adquirir elétrons formando íons negativos e oxidando alguma outra substância. Como a tendência de perder ou ganhar elétrons resulta da estrutura eletrônica do átomo, tentemos, baseados nessa propriedade, explicar a química dos elementos da terceira linha.

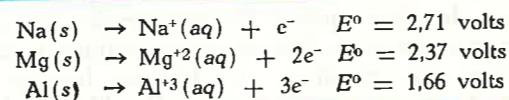
20-2.1 Sódio, Magnésio e Alumínio: Agentes Redutores Fortes

Examinando o Apêndice 9 onde figuram os valores de E^0 para semi-reações, verifica-se que o sódio, o magnésio e o alumínio então entre os agentes redutores mais fortes de que se dispõe. Os valores de E^0 para esses elementos constam também da Tabela 20-II. A

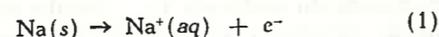
forte tendência dos metais para perder elétrons e transformar-se em íons positivos em solução aquosa resulta, em parte, de seus elétrons de valência não estarem muito fortemente ligados, conforme indicam suas baixas energias de ionização.

Tabela 20-II

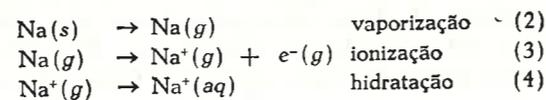
OS POTENCIAIS DE SEMI-CÉLULA DOS METAIS DO TERCEIRO PERÍODO



Entretanto, isto não explica completamente as propriedades redutoras desses elementos. Analisemos as energias relacionadas com o seguinte processo



da mesma maneira com que tratamos as semi-reações dos halogênios na Seção 19-2.2. A reação (1) pode ser discutida em termos de uma série de etapas hipotéticas:



A etapa (2) é apenas a vaporização do sódio sólido e requer energia; ΔH é positivo. Na etapa (3), um elétron é removido de um átomo gasoso formando-se um íon; ΔH é positivo, pois essa etapa também requer energia. A etapa (4) é a hidratação de um íon positivo; há libertação de energia; ΔH é negativo. O metal sódio é um bom agente redutor, principalmente porque a energia necessária para realizar-se a reação (1) é pequena. Em outras palavras, a energia consumida nas etapas (2) e (3) é pequena e fica em parte compensada pela energia obtida na etapa (4). Podemos com este exemplo, estabelecer um critério geral sobre o que é um bom redutor metálico: (a) o cristal metálico não deve ser demasiado estável [pois será grande]; (b) a energia de ionização do átomo gasoso deve ser pequena; (c) a energia de hidratação, ou seja, a energia despreendida na etapa (4), deve ser grande.

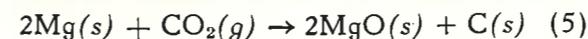
Já mencionamos que a estabilidade do cristal metálico e a energia de ionização do átomo tendem a aumentar na série sódio, magnésio e alumínio. Apesar disto, o alumínio é ainda um excelente redutor devido à energia de hidratação do íon Al^{+3} ser muito grande (Tabela 20-III).

Tabela 20-III

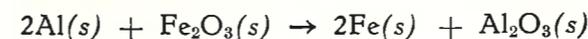
ENERGIAS DE HIDRATAÇÃO DE ALGUNS ÍONS DO TERCEIRO PERÍODO (em kcal/mol)

Na ⁺	Mg ⁺²	Al ⁺³
97	460	1121

Os metais da terceira linha também apresentam fortes propriedades redutoras em reações que ocorrem em soluções não aquosas. Por exemplo, o magnésio metálico, aquecido na presença de ar, reage com dióxido de carbono reduzindo-o a carbono elementar:



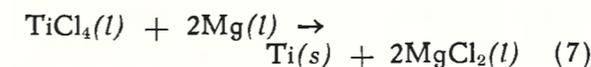
Se misturamos alumínio com um óxido metálico (como o óxido férrico, Fe_2O_3) e queimamos a mistura, o óxido se reduz com despreendimento de grande quantidade de calor:



$$\Delta H = -203 \frac{\text{kcal}}{\text{mol de Fe}_2\text{O}_3} \quad (6)$$

Essas reações são possíveis devido à grande estabilidade, ou baixa energia, dos óxidos de magnésio e alumínio. Os óxidos são compostos iônicos cuja grande estabilidade pode ser atribuída a intensas forças eletrostáticas entre pequenos íons positivos Mg^{+2} (ou Al^{+3}) e íons O^{2-} negativamente carregados. O fato de os íons Mg^{+2} e Al^{+3} serem muito pequenos permite uma grande aproximação em relação aos íons negativos, o que resulta em intensas forças de atração.

A facilidade de oxidação do magnésio tem importância na preparação industrial do titânio metálico. O titânio puro, é um metal de grandes possibilidades de uso em estruturas metálicas, mas o alto custo de produção tem restringido sua aplicação. Um dos processos mais empregados, o processo Kroll, se baseia na redução do tetracloreto de titânio líquido por magnésio metálico fundido:



Como o titânio tem ponto de fusão muito elevado (1812°C), o cloreto de magnésio pode ser vaporizado e separado do titânio sólido. O cloreto de magnésio gasoso é condensado e eletrolisado, regenerando o magnésio e o cloro:

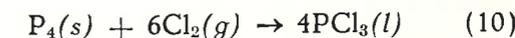
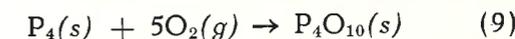


Assim, o magnésio é recuperado e utilizado novamente na reação (7). O cloro produzido na reação (8) é utilizado na preparação do TiCl_4 , que é o outro reagente da reação (7).

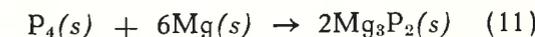
20-2.2 Silício, Fósforo e Enxôfre: Agentes Oxidantes e Redutores de Fôrça Intermediária

O silício pode também agir como redutor, conforme esperaríamos, considerando as propriedades do sódio, magnésio e alumínio. Reage com o oxigênio molecular formando dióxido de silício, SiO_2 , um sólido de ligações covalentes muito fortes. Mas, devido à energia de ionização relativamente alta do átomo de silício e a grande estabilidade do cristal de silício, suas propriedades redutoras são consideravelmente menos acentuadas do que as dos metais típicos.

A tendência de enfraquecimento das propriedades redutoras continua no fósforo. O fósforo elementar reage com oxidantes fortes, como o oxigênio e o halogênios:



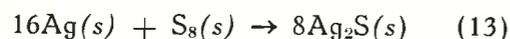
mas reage também com redutores fortes como o magnésio, formando fosfetos:



Portanto, o fósforo elementar apresenta tanto propriedades redutoras como oxidantes. Este comportamento intermediário pode ser explicado em termos da distribuição eletrônica e da energia de ionização do átomo de fósforo. O fato de a energia de ionização do fósforo ser maior do que a dos elementos que o precedem no terceiro período, sugere que ele seja um agente redutor mais fraco do que o alumínio, por exemplo. Levando-se em conta sua acentuada afinidade por elétrons (evidenciada pela energia de ionização) e o fato de possuir três orbitais $3p$ semi-preenchidos, compreende-se seu fraco caráter oxidante. Como o fósforo não perde nem ganha elétrons facilmente, ele não é um forte agente redutor nem um forte agente oxidante.

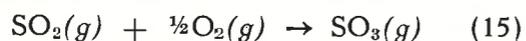
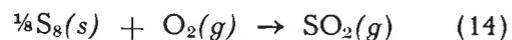
Do que foi discutido acima, você não deve concluir que o fósforo seja um elemento inerte. Muitas de suas reações são extremamente rápidas. Por exemplo, quando o fósforo branco é exposto ao ar, reage rapidamente segundo a reação (9). Evidentemente esta reação tem uma baixa energia de ativação, o que explica o fato de o fósforo reagir rapidamente com o oxigênio apesar de não ser um redutor forte.

A energia de ionização do átomo de enxofre demonstra que esse elemento perde elétrons mais dificilmente do que o fósforo. Seus compostos mais comuns são os sulfetos, que podem ser obtidos pela reação do enxofre elementar com um grande número de metais. Temos abaixo duas reações características:



Nessas reações o enxofre atua como agente oxidante. As propriedades de compostos como o ZnS indicam a presença do íon sulfeto, S^{2-} . A formação deste íon é prevista, pois o átomo neutro de enxofre tem dois elétrons a menos do que os necessários para preencher os orbitais de valência. A aquisição de dois elétrons completa os orbitais de valência de baixa energia, formando-se compostos iônicos sólidos.

O enxofre reage com o oxigênio molecular formando compostos nos quais seu número de oxidação é positivo, podendo ser +4 ou +6. Essas reações são utilizadas na fabricação de ácido sulfúrico (veja Capítulo 13, volume II):



Destes dois óxidos, o SO_2 (dióxido de enxofre) é gasoso à temperatura e pressão ambientes, enquanto que o SO_3 (trióxido de enxofre) é um sólido com uma pressão de vapor bastante elevada. O trióxido de enxofre gasoso é constituído por moléculas distintas SO_3 . Entretanto, para formar estes e outros compostos em que seu número de oxidação é positivo, é necessário que o enxofre reaja com os mais fortes agentes oxidantes. Vemos, portanto, que o enxofre é algo semelhante ao fósforo: seu poder como agente oxidante ou redutor é intermediário.

EXERCÍCIO 20-3

Água saturada com SO_2 gasoso é um redutor relativamente moderado mas muito empregado. Quais dos seguintes íons aquosos poderiam ser reduzidos por esse agente?

- (a) Fe^{+3} a Fe^{+2}
- (b) Cu^{+2} a Cu^+
- (c) Sn^{+4} a Sn^{+2}
- (d) Hg^{+2} a $\text{Hg}(l)$

20-2.3 Cloro: Um Forte Agente Oxidante

A formação de vários estados de oxidação é típica dos elementos situados no lado direito da tabela periódica. Já vimos, no Capítulo 19, que o cloro pode existir nos estados de oxidação +1, +3, +5 e +7, assim como no estado -1. Em seus compostos, é mais frequentemente encontrado no estado -1. Esta preponderância demonstra que na maioria de suas reações, o cloro elementar se comporta como oxidante.

Quando passamos em revista as propriedades de oxidação-redução dos elementos da terceira linha, observamos uma tendência de comportamento bem definida, que vai desde um forte redutor que é o sódio, até um forte oxidante, que é o cloro (cuja capacidade de redução é muito baixa), passando por elementos como o fósforo e o enxofre, que têm comportamento intermediário. Essa tendência é consistente com as energias de ionização e com a ocupação orbital dos átomos. Esta racionalização do comportamento químico, baseada na estrutura eletrônica, nos ajuda a recordar a química desses elementos e nos permite fazer previsões sobre outros elementos da tabela.

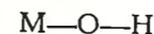
EXERCÍCIO 20-4

A água que contém Cl_2 dissolvido é um bom agente oxidante. Quais dos seguintes íons aquosos poderiam ser oxidados por esse agente?

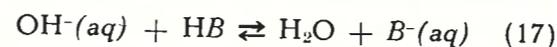
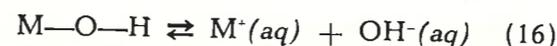
- (a) Fe^{+2} a Fe^{+3}
- (b) Cu^+ a Cu^{+2}
- (c) Sn^{+2} a Sn^{+4}
- (d) Mn^{+2} a $\text{MnO}_2(s)$
- (e) Mn^{+2} a MnO_4^-

20-3 AS PROPRIEDADES ÁCIDAS E BÁSICAS DOS HIDRÓXIDOS

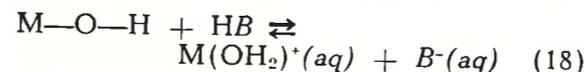
Na seção anterior, vimos que a variação na reatividade química dos elementos da terceira linha da tabela periódica pode ser entendida em termos da estrutura eletrônica dos átomos. Aquêles elementos que têm altas energias de ionização e orbitais de valência vagos tendem a ganhar elétrons e atuam como agentes oxidantes; os que têm baixas energias de ionização tendem a perder elétrons e agem como agentes redutores. Queremos agora explicar o comportamento ácido-base dos hidróxidos dos elementos da terceira linha, sempre utilizando as idéias mais simples sobre a estrutura atômica. Já encontramos um problema semelhante no Capítulo 19, quando explicamos a acidez dos oxiácidos do cloro. Neste capítulo, novamente consideraremos uma série de compostos que contêm o agrupamento



onde M pode ser qualquer um dos elementos da terceira linha. Certamente, compostos com essa estrutura podem atuar como bases, libertando íons hidróxido por ruptura da ligação $\text{M}-\text{OH}$. O íon OH^- pode, então, aceitar um próton de um ácido HB

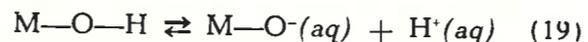


Os químicos conhecem outra maneira pela qual os compostos $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ podem agir como bases. A base $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ pode reagir diretamente com HB :

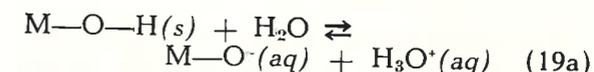


Na reação (18), um dos pares de elétrons não compartilhados do átomo de oxigênio do grupo MOH aceita um próton e, assim, MOH pode agir como base sem, na realidade, libertar o íon hidróxido.

Além disso, os compostos MOH podem agir como ácidos, rompendo a ligação $\text{MO}-\text{H}$:



ou

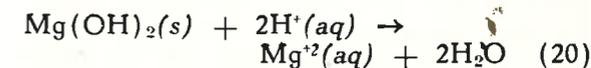


Podemos tentar prever se um composto MOH se comportará como ácido ou base, considerando a força com que o elemento M prende os elétrons. Se o átomo M tem uma energia de ionização elevada, prende os elétrons fortemente e, assim, não devemos esperar um rompimento da ligação $\text{M}-\text{O}$ para formar os íons M^+ e OH^- . Além disso, se M prende os elétrons fortemente, é de se esperar que os atraia, afastando-os do oxigênio do grupo MOH . Resulta daí que o átomo de oxigênio será menos capaz de adquirir e ligar um próton, como indica a equação (18). Portanto, à medida que a energia de ionização de M aumenta, esperamos que MOH seja cada vez menos capaz de agir como base, tanto pela reação (16) como pela (18).

Como mencionamos no Capítulo 19, um aumento da força com que M prende os elétrons tem outra consequência: pode enfraquecer a ligação $\text{O}-\text{H}$, podendo-se daí esperar que o composto apresente propriedades ácidas.

20-3.1 Hidróxidos de Sódio e Magnésio: Bases Fortes

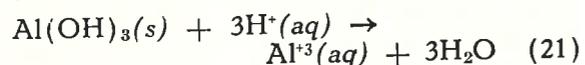
Apliquemos essas idéias aos elementos do terceiro período. À esquerda da tabela temos os redutores metálicos sódio e magnésio que, já sabemos, têm pequena afinidade por elétrons, pois têm baixa energia de ionização e são facilmente oxidados. Não é de surpreender, então, que os hidróxidos desses elementos, NaOH e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sejam compostos sólidos iônicos formados pelos íons hidróxido e pelos íons metálicos. O hidróxido de sódio é muito solúvel na água e suas soluções são alcalinas devido à presença do íon OH^- . O hidróxido de sódio é uma base forte. O hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, não é muito solúvel em água, mas dissolve-se em soluções ácidas segundo a reação:



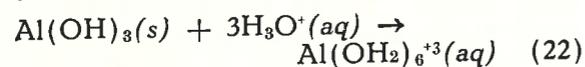
O hidróxido de magnésio é uma base forte.

20-3.2 Hidróxido de Alumínio: tanto Ácido como Base

Considerando sua energia de ionização, podemos dizer que o átomo de alumínio prende firmemente os seus segundo e terceiro elétrons de valência. Com esse fato em mente, podemos compreender porque o hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, não é uma base tão forte como o são os hidróxidos NaOH e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ele tem solubilidade extremamente baixa em soluções aquosas neutras, mas reage com ácidos fortes de acordo com a reação:

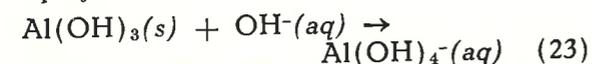


ou



Estas duas reações dizem a mesma coisa, mas a (22) dá ênfase ao fato de que o íon Al^{3+} está hidratado em soluções aquosas. De qualquer forma, o fato de $\text{Al}(\text{OH})_3$ reagir com ácidos demonstra que esse composto tem propriedades básicas.

O hidróxido de alumínio também reage com o íon hidróxido, dissolvendo-se segundo a equação:

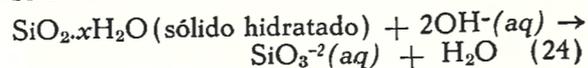


A reação (23) indica que $\text{Al}(\text{OH})_3$ tem propriedades ácidas pois reage com a base OH^- . Uma substância que atua como ácido em certas condições e como base em outras, é chamada **anfótera**. A distribuição eletrônica em $\text{Al}(\text{OH})_3$ é tal que essa substância pode tanto aceitar um próton (atuando como base), como reagir com OH^- (atuando como ácido). No Capítulo 22 veremos que outros hidróxidos também têm comportamento anfótero.

20-3.3 Oxiácidos do Silício, Fósforo, Enxôfre e Cloro

Tanto nossa previsão inicial sobre o efeito da energia de ionização no comportamento ácido-base, como a tendência que observamos nos três primeiros elementos, nos levam a esperar que o hidróxido ou o óxido de silício não sejam básicos mas, talvez fracamente ácidos. De fato isso acontece. O dióxido de silício, SiO_2 , pode existir em forma de um sólido hidratado que contém quantidades variáveis de água, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Este óxido hidratado reage

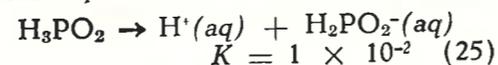
com o íon hidróxido formando íons silicato solúveis:



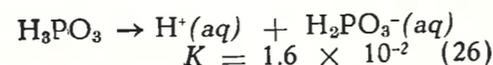
Essa reação demonstra que o óxido hidratado $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ é ácido, pois reage com uma base.

Como já mencionamos, o fósforo pode se apresentar em quatro estados de oxidação diferentes. Os hidróxidos correspondentes aos estados +1, +3, e +5 são os ácidos hipofosforoso, H_3PO_2 ; fosforoso, H_3PO_3 ; e fosfórico, H_3PO_4 . Suas estruturas estão indicadas na Fig. 20-4. Como os nomes sugerem, esses compostos são nitidamente ácidos e sua força é moderada. A constante de equilíbrio correspondente à primeira ionização de cada um deles é, aproximadamente, 10^{-2} :

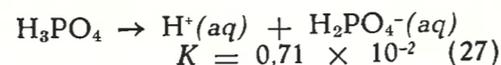
ácido hipofosforoso:



ácido fosforoso:

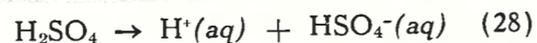


ácido fosfórico:

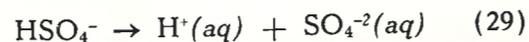


Observe que esta série difere dos oxiácidos do cloro indicados na Fig. 19-6. Nos oxiácidos do cloro, os átomos de oxigênio são sucessivamente acrescentados e as constantes da primeira ionização tornam-se cada vez maiores. Nos oxiácidos do fósforo, os átomos de hidrogênio são sucessivamente substituídos por grupos O—H, mas as constantes da primeira ionização variam muito pouco.

O oxiácido mais comum do enxôfre é H_2SO_4 , ácido sulfúrico. Em soluções aquosas diluídas, essa substância está quase completamente dissociada em íons, de acordo com a equação



e, por isso, o ácido sulfúrico é classificado como ácido forte. O íon bissulfato, HSO_4^- (ou hidrogeno-sulfato) é também um ácido, pois a constante de equilíbrio para a reação



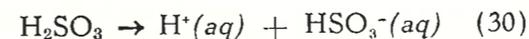
é aproximadamente 10^{-2} . Os valores dessas constantes de equilíbrio mostram claramente

NOME	FÓRMULA	MODELO DE BOLA E VARETA	MODELO DE OCUPAÇÃO ESPACIAL
Ácido hipofosforoso	H_3PO_2		
Ácido fosforoso	H_3PO_3		
Ácido fosfórico	H_3PO_4		

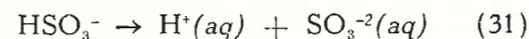
Fig. 20-4 — Estruturas atribuídas aos oxiácidos do fósforo.

que o enxôfre no estado de oxidação +6, é ainda mais ácido do que o silício e o fósforo.

O enxôfre no estado de oxidação +4, também forma um oxiácido, o ácido sulfuroso (H_2SO_3). Este composto não é um ácido tão forte quanto o H_2SO_4 . A constante de equilíbrio para a reação



é aproximadamente 10^{-2} . A espécie HSO_3^- é chamada *íon bissulfito*, ou íon hidrogeno-sulfito. É também um ácido fraco e se dissocia em água, formando o íon sulfito, SO_3^{2-} :



Vemos, portanto, que os oxiácidos do enxôfre continuam a tendência de aumento de acidez

que sucessivamente observamos nos elementos da terceira linha.

Os oxiácidos (ou hidróxidos) do cloro foram discutidos na Seção 19-2.4, onde foi dada uma explicação sobre sua força ácida. Os argumentos usados para explicar o aumento da força ácida dos oxiácidos do cloro, à medida que aumenta o número de oxidação, se relacionam com os argumentos empregados neste capítulo para explicar o aumento de acidez que ocorre quando consideramos sucessivamente os compostos oxigenados dos elementos da terceira linha. À medida que um átomo de halogênio recebe átomos de oxigênio, vai perdendo carga eletrônica. Com isto, atrai elétrons da ligação O—H, enfraquecendo-a. Em consequência, a força ácida cresce. À medida que nos deslocamos para a direita da tabela periódica, aumentam a energia de ionização e a atração que o átomo central exerce sobre os elétrons. Isto também afasta elétrons da ligação O—H, enfraquecendo-a. A força do ácido aumenta.

20 - 4 OCORRÊNCIA E PREPARAÇÃO DOS ELEMENTOS DA TERCEIRA LINHA

Excetuando-se o argônio, os elementos da terceira linha constituem uma fração importante (cêrca de 30%) da crosta terrestre. O oxigênio é o elemento mais abundante, vindo a seguir o silício e o alumínio que ocupam, respectivamente, o segundo e terceiro lugares em abundância. Tanto a ocorrência quanto o método de preparação de cada elemento podem ser explicados com base nas tendências discutidas anteriormente neste capítulo.

20 - 4.1 Ocorrência na Natureza

O *sódio* (quinto elemento em ordem de abundância) é encontrado principalmente como íon Na^+ em depósitos de sais solúveis em água, tal como o NaCl , e em águas salgadas. Reage rapidamente com água e com o oxigênio atmosférico, razão pela qual não existe em estado elementar na natureza.

O *magnésio* (oitavo elemento em abundância) é encontrado principalmente como íon Mg^{+2} em depósitos salinos, particularmente em forma de carbonato pouco solúvel, MgCO_3 , e também na água do mar. É oxidado pelo oxigênio atmosférico e por isso não é encontrado em estado elementar na natureza.

O *alumínio* (terceiro elemento em abundância) é encontrado como íon Al^{+3} (em óxidos) e na forma do íon complexo AlF_6^{-3} . Seus minerais mais importantes são a bauxita, que pode ser considerada um óxido hidratado de alumínio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e a criolita, Na_3AlF_6 . Esse elemento é facilmente oxidado e não se encontra em estado elementar na natureza.

O *silício* é o segundo elemento em abundância na crosta terrestre. Ocorre em areias, na forma de dióxido de silício, SiO_2 , e como silicatos complexos originados da combinação do óxido ácido SiO_2 com vários óxidos básicos, como CaO , MgO e K_2O . As argilas, micas e granito, que são os constituintes da maior parte dos solos e rochas, são silicatos. São todos pouco solúveis em água e dificilmente se dissolvem, mesmo em ácidos fortes. O silício não é encontrado em estado elementar na natureza.

O *fósforo* (décimo primeiro em abundância) ocorre principalmente como ânion fosfato, PO_4^{-3} , em minerais como as "rochas fosfato"

que são uma mistura complexa de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e CaF_2 . A maior parte dos fosfatos é pouco solúvel em água. O fósforo não é encontrado em estado elementar na natureza.

O *enxôfre* (décimo quarto em abundância) se apresenta nos minerais em estado oxidado, sob a forma de ânion sulfato, SO_4^{-2} , ou em estado reduzido, como ânion sulfeto, S^{-2} . Entre os sulfatos minerais mais comuns encontram-se a gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pouco solúvel na água, e o sal de Epsom, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, muito solúvel na água. Entre os sulfetos minerais destacam-se a galena, PbS , a pirita, FeS_2 , e a blenda, ZnS . O enxôfre ocorre também em estado elementar formando grandes depósitos subterrâneos.

O *cloro* (décimo sexto em abundância) é encontrado como íon Cl^- em depósitos de sais solúveis em água, tais como NaCl , e nas águas salgadas. O elemento, Cl_2 , não é encontrado na atmosfera.

O *argônio* é encontrado apenas em estado elementar. O ar contém cêrca de 1% de argônio.

20 - 4.2 Processos de Preparação dos Elementos

O *sódio* é preparado por eletrólise do NaCl fundido (dando cloro como sub-produto) ou do NaOH fundido.

O *magnésio* é muito usado em estruturas metálicas. Pode ser preparado por meio de uma série de etapas: precipitação do Mg^{+2} da água do mar por OH^- , formando-se $\text{Mg}(\text{OH})_2$; conversão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em MgCl_2 ; eletrólise de MgCl_2 fundido.

O *alumínio*, apesar de ser o terceiro elemento em abundância, foi muito caro até 1886, quando um químico americano C.M.Hall, desenvolveu um processo eletrolítico comercial. A bauxita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, é dissolvida a cêrca de 1000°C em criolita fundida, Na_3AlF_6 , e em seguida eletrolisada.

O *silício* elementar tem aplicações importantes em eletrônica como semi-condutor. Essas aplicações foram desenvolvidas durante a década de 50 e só foram possíveis com o desenvolvimento de métodos de preparação de silício de alta pureza. Um dos processos para pre-

parar silício puro utiliza a redução de SiO_2 com carbono em fornalha elétrica. Prepara-se silício muito puro pela decomposição de SiCl_4 . Uma purificação ulterior é obtida pela técnica de "fusão por zonas", segundo a qual uma barra de silício é aquecida até a fusão numa zona muito limitada. Esta zona de fusão vai gradualmente se deslocando ao longo da barra. As impurezas se dissolvem no líquido e se deslocam juntamente com a zona fundida, deixando o metal com altíssima pureza.

O *fósforo* é preparado por aquecimento de uma mistura de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, areia e carbono (côque). O fósforo branco, P_4 , é separado por destilação e condensado. É guardado imerso em água.

O *enxôfre* é bombeado de depósitos subterrâneos naturais, depois de ter sido fundido por água sob pressão à temperatura de 170°C .

O *cloro* é preparado pela eletrólise de NaCl fundido ou em solução aquosa.

O *argônio* é obtido por destilação fracionada do ar liquefeito.

20 - 4.3 Algumas Propriedades dos Elementos da Segunda e Terceira Linhas

As primeiras energias de ionização dos elementos de 1 a 19 estão reunidas na Tabela 15-III, volume II. As energias para remover elétrons sucessivos dos átomos de Na, Mg e Al gasosos estão indicados na Tabela 20-IV.

Na Tabela 20-V comparam-se as tendências de ΔH de vaporização e dos pontos de ebulição dos elementos da segunda e terceira linhas.

Tabela 20-IV.

SUCESSIVAS ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DO SÓDIO, MAGNÉSIO E ALUMÍNIO (em kcal/mol)

ELE- MENTO	E_1 (1° e ⁻)	E_2 (2° e ⁻)	E_3 (3° e ⁻)	E_4 (4° e ⁻)
Na	118	1091	1653	—
Mg	175	345	1838	2526
Al	138	434	656	2767

Tabela 20-V.

TENDÊNCIAS NAS PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS DA SEGUNDA E TERCEIRA LINHA

ELEMENTO	ΔH_{vap} (kcal/mol)	Ponto ebul. (°C)	ELEMENTO	ΔH_{vap} (kcal/mol)	Ponto ebul. (°C)
Li	32,2	1326	Na	23,1	889
Be	53,5	2970	Mg	31,5	1120
B	128,8	~3900	Al	67,9	2327
C	170	~4000	Si	(105)	2355
N	0,67	-196	P	3,0	280
O	0,81	-183	S	2,5	445
F	0,78	-188	Cl	4,9	-34,1
Ne	0,42	-246	Ar	1,6	-186

PERGUNTAS E PROBLEMAS

1. Faça um gráfico colocando em ordenada a energia (escala de zero a 3000 kcal/mol) e em abscissa os elementos Na, Mg e Al (igualmente espaçados). Marque os pontos que representam as primeiras energias de ionização, E_1 (veja Tabela 20-IV) e ligue-os por uma linha contínua. Marque os pontos para E_2 e ligue-os por linha interrompida. Para E_3 , use linha pontilhada e para E_4 , linha contínua. Faça um círculo em torno de cada ener-

gia de ionização que identifica um elétron de valência.

2. Faça um gráfico colocando em abscissa os números atômicos dos elementos da segunda e da terceira linha e em ordenada, a energia de ionização do primeiro elétron removido dos seus átomos. Que regularidade você observa?
3. O silício funde-se a 1410°C e o fósforo (branco) a 44°C . Explique esta grande

- diferença baseando-se nas estruturas dos sólidos.
4. Relembrando a química do nitrogênio, escreva fórmulas para os compostos do fósforo correspondentes a:
- amônia
 - hidrazina
 - iodeto de amônio
5. Para cada elemento da terceira linha, escreva a fórmula do fluoreto que você considera o mais estável.
6. O calor de reação para a formação de $MgO(s)$, a partir dos elementos, é -144 kcal/mol de $MgO(s)$. Que quantidade de calor é libertada quando o magnésio reduz o CO_2 formando carbono livre? (Veja Tabela 7-II).
- Resposta: $\Delta H = -97 \text{ kcal/mol}$ de MgO .
7. O óxido de magnésio é um sólido iônico que cristaliza numa rede do mesmo tipo que o cloreto de sódio.
- Explique porque MgO é uma substância iônica.
 - Quantas calorias são necessárias para decompor 8,06 gramas de MgO ? (Use os dados do problema 6).
 - Desenhe o diagrama de um cristal de MgO .
8. Acredita-se que o óxido de alumínio (Al_2O_3) dissocia-se a uma temperatura elevada ($1950^\circ C$), segundo a equação:
- $$2Al_2O_3(s) \rightarrow 4AlO(g) + O_2(g)$$
- A pressão total de vapor a $1950^\circ C$ é aproximadamente $1 \times 10^{-6} \text{ atm}$.
- Qual elemento se oxida e qual se reduz nessa reação?
 - Escreva a equação da constante de equilíbrio.
 - Calcule o valor dessa constante empregando a pressão parcial como unidade de concentração dos gases.
9. Explique a observação de que o fósforo atua tanto como redutor fraco quanto como oxidante fraco.
10. (a) Quais são os números de oxidação do fósforo no ácido fosforoso, H_3PO_3 , e no ácido fosfórico, H_3PO_4 ?
- (b) A partir dos valores de E° no Apêndice 9, decida quais das seguintes substâncias poderiam ser reduzidas pelo ácido fosforoso:
- $$Fe^{+2}, Sn^{+4}, I_2, Cr^{+3}$$
- $$H_2O + H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$$
- $$E^\circ = 0,276 \text{ V}$$
- (c) Balanceie a equação da reação entre o ácido fosforoso e Fe^{+3} e calcule o E° da reação.
11. Baseando-se na configuração eletrônica e na energia de ionização, responda as perguntas abaixo:
- Que elementos da segunda e terceira linhas são
 - agentes oxidantes fortes?
 - agentes redutores fortes?
 - Que propriedades têm os oxidantes fortes?
 - E os redutores fortes?
12. Dos elementos Na, Mg e Al, qual você esperaria que provavelmente:
- formasse um sólido molecular com o cloro?
 - formasse um sólido iônico com o cloro?
13. 1 kg de água do mar contém 0,052 mol de íons magnésio. Qual é o número mínimo de quilogramas de água do mar que deveria ser tratado para obter-se 1 kg de $Mg(OH)_2$?
- Resposta: $3,3 \times 10^2 \text{ kg}$ de água do mar.
14. Porque o hidróxido de alumínio é classificado como um composto anfótero?
15. Alguns dos seguintes compostos dos elementos da terceira linha são denominados hidróxidos e outros, ácidos:
- | | |
|------------|---|
| NaOH | hidróxido de sódio |
| $Mg(OH)_2$ | hidróxido de magnésio |
| $Al(OH)_3$ | hidróxido de alumínio |
| $Si(OH)_4$ | ácido silícico (usualmente escrito H_4SiO_4) |
| $P(OH)_3$ | ácido fosforoso (usualmente escrito H_3PO_3) |
| $S(OH)_2$ | desconhecido |
| $Cl(OH)$ | ácido hipocloroso (usualmente escrito HOCl) |

- (a) Explique porque esses compostos variam sistematicamente no seu comportamento ácido-básico.
- (b) Escreva equações que indiquem as reações de cada uma dessas substâncias como ácido, como base, ou como ambos.
16. Com o auxílio de indicadores verifica-se que numa solução que contém ácido fosforoso $0,20 \text{ M}$, a concentração de $H^+(aq)$ é $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$. Calcule a constante de dissociação do H_2PO_3 , admitindo que não se pode retirar outro próton.
17. Prepara-se o fósforo elementar pela redução do fosfato de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$, por coque, na presença de areia, SiO_2 . Os produtos são fósforo, silicato de cálcio ($CaSiO_3$) e monóxido de carbono.
- Escreva a equação dessa reação.
 - Usando 75,0 kg do minério fosfato de cálcio, calcule quantos gramas de P_4 podem ser obtidos e quantos gramas de coque devem ser empregados (admita que o coque seja carbono puro).

A Segunda Coluna da Tabela Periódica: os Alcalino-Terrosos

1 H	Alcalino-Terrosos																2 He
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-															

No capítulo anterior, consideramos os elementos da terceira linha da tabela periódica para verificar as modificações sistemáticas que ocorrem nas propriedades à medida que vão aumentando os elétrons nos orbitais externos do átomo. Vimos que havia uma tendência nítida passando do comportamento metálico para o não metálico, de formadores de base para formadores de ácido, de compostos iônicos simples para compostos moleculares simples. Essas tendências foram convenientemente discutidas

21-1 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS ELEMENTOS ALCALINO-TERROSOS

Os elementos da segunda coluna e suas configurações eletrônicas são dados na Tabela 21-I. O átomo neutro de cada elemento tem dois elétrons a mais do que um gás inerte.

em termos das energias de ionização e da ocupação dos orbitais.

Ocorre algo semelhante, embora em escala menor, entre os elementos de uma coluna (uma família) da tabela periódica. Embora os elementos de uma mesma família apresentem uma química semelhante, existem também diferenças importantes e interessantes. Muitas dessas diferenças podem ser explicadas em termos do tamanho atômico.

Podemos, por conseguinte, esperar que esses dois elétrons sejam facilmente removíveis, resultando daí a estabilidade da configuração eletrônica do gás inerte.

Tabela 21-I.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DOS ALCALINO-TERROSOS

Elemento	Símbolo	Carga Nuclear	DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA		
			Níveis Internos		Níveis Externos
berílio	Be	4		1s ²	2s ²
magnésio	Mg	12	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ²
cálcio	Ca	20	... 2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	4s ²
estrôncio	Sr	38	... 3s ² 3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	5s ²
bário	Ba	56	... 4s ² 4p ⁶	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	6s ²
rádio	Ra	88	... 4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	7s ²

EXERCÍCIO 21-1

Com base nas configurações eletrônicas e nas posições na tabela periódica, responda às seguintes perguntas:

- O cálcio deve ser um metal ou um não metal?
- O comportamento químico do cálcio deve se parecer ao do magnésio ou ao do potássio?
- O ponto de ebulição do cálcio deve ser mais alto ou mais baixo do que os pontos de ebulição do potássio e do escândio?

EXERCÍCIO 21-2

Faça uma previsão sobre a fórmula química e o estado físico à temperatura ambiente do composto mais estável formado entre cada elemento alcalino-terroso e: (a) cloro; (b) oxigênio; (c) enxofre.

Os exercícios 21-1 e 21-2 apresentam algumas das questões mais simples a respeito dos alcalino-terrosos. Em uma mesma coluna da tabela periódica estão ordenados elementos com configurações eletrônicas semelhantes. Podemos esperar que aqueles situados à esquerda da tabela sejam metais (como o é o magnésio). Além disso, os elementos situados em uma mesma coluna devem se parecer mais entre si do que com elementos de colunas adjacentes. Assim, quando verificamos que a química do magnésio se fundamenta quase completamente no comportamento do íon positivo duplamente carregado, Mg²⁺, podemos esperar uma situação semelhante para o cálcio, o estrôncio e todos os outros elementos alcalino-terrosos. De fato, isso acontece.

Relembrando, então, que os alcalino-terrosos se classificam como uma família devido a esta semelhança geral, investigaremos agora as diferenças entre eles.

21.2 TENDÊNCIAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS

21-2.1 Raios Atômicos nos Sólidos

O tamanho de um átomo é definido em termos das distâncias interatômicas constatadas nos sólidos e nas moléculas de gases que contêm o átomo em questão. As moléculas gasosas dos elementos situados à esquerda na tabela periódica, são obtidas somente a temperaturas muito elevadas. A temperaturas normais, esses elementos estão no estado sólido e apresentam-se em duas classes importantes: os sólidos metálicos e os sólidos iônicos. A

Tabela 21-II mostra as menores distâncias entre átomos vizinhos nos metais puros, nas moléculas dos óxidos gasosos e nos óxidos sólidos, os quais com exceção do BeO, têm a estrutura cristalina do cloreto de sódio, representada na Fig. 5-10, Vol. I. Essa tabela também dá os raios atribuídos aos átomos alcalino-terrosos, primeiro no estado metálico, depois no estado gasoso, (admitindo para o raio do oxigênio o mesmo valor que ele tem em O₂) e, finalmente, no estado de ionização +2 (admitindo um raio de 1.32 Å, para o íon óxido, O²⁻).

Tabela 21-II.

TENDÊNCIAS NAS DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS

ELEMENTO	DISTÂNCIA AO VIZINHO MAIS PRÓXIMO (Angstroms)			TAMANHO ATÔMICO DOS ALCALINO-TERROSOS		
	NO METAL PURO	NO ÓXIDO GASOSO	NO ÓXIDO SÓLIDO	RAIO METÁLICO	RAIO DA DUPLA LIGAÇÃO	RAIO IÔNICO
	Be	2,23	1,33	1,64	1,11	0,73
Mg	3,20	1,75	2,10	1,60	1,15	0,78
Ca	3,95	1,82	2,40	1,97	1,22	1,08
Sr	4,30	1,92	2,57	2,15	1,32	1,25
Ba	4,35	1,94	2,76	2,17	1,34	1,44

Vemos que, qualquer que seja o tipo de ligação considerada, há uma tendência no tamanho à medida que nos deslocamos para baixo na tabela periódica. Os átomos dos alcalino-terrosos vão se tornando maiores, obedecendo à seqüência: $Be < Mg < Ca < Sr < Ba$. Estes tamanhos atômicos proporcionam um meio para explicar as variações em muitas propriedades dos elementos alcalino-terrosos e seus compostos.

21-2.2 Energias de Ionização

A Tabela 21-III dá as três primeiras energias de ionização dos elementos alcalino-terrosos.

Tabela 21-III.

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DOS ELEMENTOS ALCALINO-TERROSOS

Elemento	ENERGIA DE IONIZAÇÃO (kcal/mol)		
	$E_1(1^\circ e^-)$	$E_2(2^\circ e^-)$	$E_3(3^\circ e^-)$
Be	214	420	3533
Mg	175	345	1838
Ca	140	274	1173
Sr	132	253	986
Ba	120	230	811

EXERCÍCIO 21-3

Calcule a razão E_2/E_1 para cada um dos elementos alcalino-terrosos. Explique os resultados em termos das cargas dos ions que se formam nas duas etapas de ionização.

EXERCÍCIO 21-4

Se considerarmos a energia de ionização E_1 , uma medida da distância entre o elétron e a carga nuclear, o que indicam as energias de ionização do Be e do Ba em relação aos tamanhos relativos dos dois átomos?

De acordo com o Exercício 21-4, podemos generalizar dizendo que, para os átomos alcalino-terrosos, enquanto a energia de ionização decresce (do Be para o Ba) o tamanho cresce. O mesmo é válido para a energia de ionização, quando se consideram os elementos de qualquer coluna (desde que de cima para baixo) ou de qualquer linha da tabela periódica (desde que se vá da direita para a esquerda).

EXERCÍCIO 21-5

A partir das energias de ionização, diga qual das seguintes substâncias sólidas apresenta ligações com caráter iônico mais acentuado: $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$. Qual dessas substâncias é de se esperar que tenha ligações com caráter covalente mais acentuado?

21-2.3 Propriedades Metálicas

A Tabela 21-IV dá algumas propriedades dos metais alcalino-terrosos e suas formas cristalinas. Não há uma seqüência nas propriedades físicas dos elementos desta série, porque eles apresentam diferentes formas cristalinas. A Fig. 21-2 dá uma representação em escala das estruturas cristalinas do berílio, cálcio e bário.

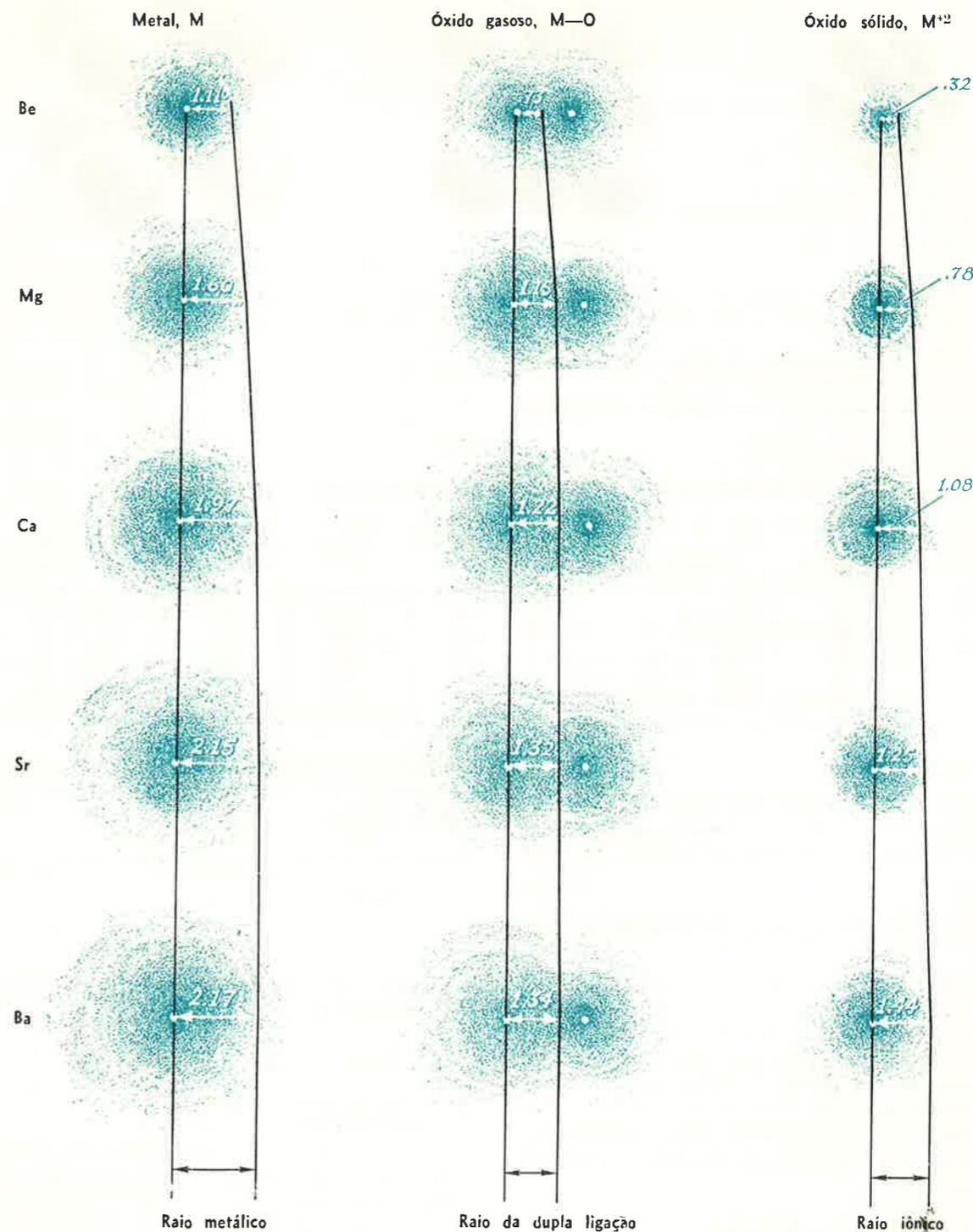


Fig. 21.1 — Tamanhos dos átomos alcalino-terrosos para vários tipos de ligação (em Angstroms).



Fig. 21.2 — Representação em escala das estruturas cristalinas de Be, Ca e Ba.

Tabela 21-IV.

PROPRIEDADES DOS ALCALINO-TERROSOS NO ESTADO METÁLICO

ELEMENTO	ESTRUTURA CRISTALINA	DENSIDADE (g/ml)	PONTO DE FUSÃO (°C)	CALOR DE VAPORIZAÇÃO (kcal/mol)	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (ohm × cm) ⁻¹
Be	hexagonal	1,85	1283	54	1,69 × 10 ⁵
Mg	hexagonal	1,75	650	32	2,24 × 10 ⁵
Ca	cúbica de face centrada	1,55	850	42	2,92 × 10 ⁵
Sr	cúbica de face centrada	2,6	770	39	0,43 × 10 ⁵
Ba	cúbica de corpo centrado	3,5	710	42	0,16 × 10 ⁵

EXERCÍCIO 21-6

Partindo da densidade dos elementos, dada na Tabela 21-IV, calcule o volume ocupado por um mol de seus átomos no estado metálico.

21-3 TENDÊNCIAS NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS

Já observamos (no Exercício 21-2) que os alcalino-terrosos apresentam propriedades químicas semelhantes. Verifica-se pela Tabela 21-I, uma semelhança em suas configurações eletrônicas. A tabela 21-III mostra que esses elementos têm dois elétrons de valência. Levando-se em consideração essas semelhanças básicas, investigaremos as tendências químicas entre eles.

21-3.1 Oxidação e Redução

Todos os elementos alcalino-terrosos são fortes agentes redutores pois perdem elétrons

Compare a variação desses volumes molares com aquela dos raios metálicos indicada na Tabela 21-II.

fácilmente. Os valores de E^0 estão reunidos na Tabela 21-V.

Tabela 21-V.

POTENCIAIS DE SEMI-CÉLULA DOS ALCALINO-TERROSOS

Be	→	Be ⁺² + 2e ⁻	$E^0 = +1,85$ volts
Mg	→	Mg ⁺² + 2e ⁻	$E^0 = +2,37$
Ca	→	Ca ⁺² + 2e ⁻	$E^0 = +2,87$
Sr	→	Sr ⁺² + 2e ⁻	$E^0 = +2,89$
Ba	→	Ba ⁺² + 2e ⁻	$E^0 = +2,90$

EXERCÍCIO 21-7

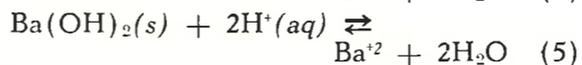
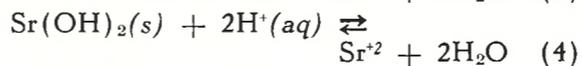
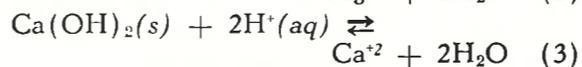
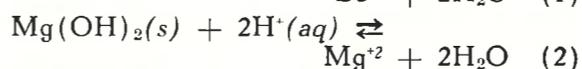
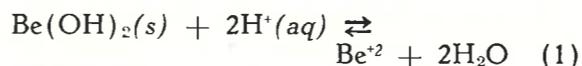
A facilidade de remoção de um elétron de um átomo no estado gasoso, isto é, sua energia de ionização, é um dos fatores importantes que influem sobre o valor de E^0 . Examine novamente a Tabela 21-III e sugira a tendência dos valores de E^0 em consequência desse fator.

21-3.2 Propriedades Ácidas e Básicas

Explicamos as tendências do caráter ácido-básico através da tabela periódica, considerando a crescente energia de ionização dos átomos metálicos. Quando em uma estrutura M—O—H, um átomo M atrai elétrons cada vez mais fortemente, maior é a tendência para manifestar propriedades ácidas. Quando a energia de ionização de M diminui, aumenta a tendência para propriedades básicas.

Descer ao longo de uma coluna equivale, em muitos aspectos, a mover-se para a esquerda em um período da tabela periódica. Visto que as propriedades básicas predominam à esquerda em cada linha, podemos esperar que se acentuem na parte inferior de cada coluna. Prevê-se, portanto, uma força básica maior para os hidróxidos de bário e estrôncio, e uma força ácida maior para o hidróxido de berílio.

De fato, verificamos experimentalmente que os hidróxidos de estrôncio e bário são bases fortes. Como todos os hidróxidos alcalino-terrosos se dissolvem facilmente em soluções ácidas, conclui-se que se comportam como bases, pelo menos em certa extensão:

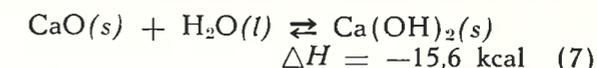


Somente o hidróxido de berílio dissolve-se apreciavelmente em soluções básicas fortes:



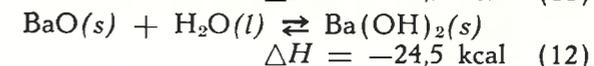
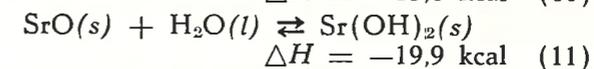
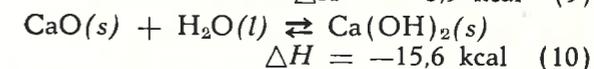
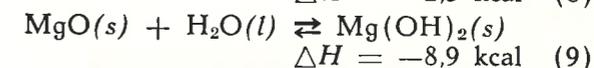
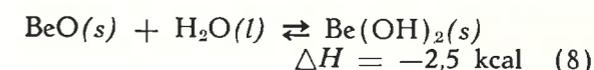
Esses hidróxidos são formados a partir dos óxidos correspondentes. Por exemplo, o óxido

de cálcio, ou cal viva, reage com a água de acordo com a equação (7).



Este processo é conhecido como "extinção" ("ou hidratação") da cal e é usado pelos pedreiros no preparo da argamassa, que requer Ca(OH)_2 . Quando se acrescenta água à cal viva, há uma considerável libertação de calor evidenciada pelo vapor que se liberta da massa.

Devido ao fato de todos os óxidos alcalino-terrosos reagirem com a água formando hidróxidos básicos, recebem o nome de **óxidos básicos**. As reações são as seguintes:



Observe que o calor libertado aumenta à medida que descemos a coluna.

EXERCÍCIO 21-8

Que quantidade de calor é libertada quando 454g de cal são extintas de acordo com a equação (10)? Quantos gramas de água podem ser evaporados com esse calor? (O calor de vaporização da água é cerca de 10 kcal/mol.)

21-3.3 Solubilidades dos Compostos dos Alcalino-Terrosos na Água

No Capítulo 10 já consideramos as solubilidades dos sais dos alcalino-terrosos e descobrimos algumas tendências interessantes. Antes de rever as Figs. 10-5 e 10-6 (no volume II), verifique o quanto você se lembra dessas solubilidades, tentando resolver o Exercício 21-9.

EXERCÍCIO 21-9

Copie no seu caderno as afirmações (a), (b), (c), (d) e (e).

- (a) ██████ forma compostos de baixa solubilidade com Cl^- , Br^- e I^- .
- (b) ██████ forma compostos de baixa solubilidade com sulfato, SO_4^{2-} .
- (c) ██████ forma compostos de baixa solubilidade com sulfeto, S^{2-} .
- (d) ██████ forma compostos de baixa solubilidade com hidróxido, OH^- .
- (e) ██████ forma compostos de baixa solubilidade com carbonato, CO_3^{2-} .

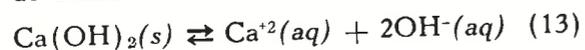
preenchendo cada retângulo com o número correspondente a cada uma das seguintes respostas:

- (i) nenhum dos íons alcalino-terrosos;
- (ii) todos os íons alcalino-terrosos;
- (iii) Be^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} , mas não Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Ra^{2+} ;
- (iv) Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ra^{2+} , mas não Be^{2+} , Mg^{2+} ou Ca^{2+} .

Agora compare suas respostas com as Figs. 10-5 e 10-6.

OS HIDRÓXIDOS

Quando um hidróxido, como o de cálcio, é acrescentado a uma quantidade suficiente de água, obtém-se uma solução saturada que contém Ca^{2+} e OH^- em equilíbrio com o excesso de sólido não dissolvido:



O equilíbrio também pode ser obtido misturando-se íons Ca^{2+} (de uma solução de CaCl_2 , por exemplo) com íons OH^- (de uma solução de NaOH , por exemplo) até que se forme um precipitado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Em ambos os casos, as concentrações de Ca^{2+} e OH^- satisfazem à expressão de equilíbrio

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = K_{ps} \quad (14)$$

Na Tabela 21-VI, estão relacionados os valores numéricos de $[\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ para alguns

Tabela 21-VI.

PRODUTOS DE SOLUBILIDADE DOS HIDRÓXIDOS ALCALINO-TERROSOS

COMPOSTO	K_{ps}
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$8,9 \times 10^{-12}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,3 \times 10^{-6}$
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$3,2 \times 10^{-4}$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5,0 \times 10^{-3}$

hidróxidos alcalino-terrosos. Os valores pequenos indicam relativamente poucos íons na solução; os valores maiores correspondem a maiores concentrações na solução saturada — isto é, maior solubilidade.

EXERCÍCIO 21-10

Suponha uma solução na qual a concentração do íon hidróxido é 1 M. Quantos moles por litro de cada um dos íons alcalino-terrosos, dados na Tabela 21-VI, podem existir (em equilíbrio) nessa solução? Se a concentração do íon fôsse 0,5 M, como se modificariam as respostas?

O Exercício 21-10 demonstra que há uma variação regular nas solubilidades dos hidróxidos alcalino-terrosos.

CARBONATOS E SULFATOS

Embora os hidróxidos dos elementos alcalino-terrosos vão se tornando mais solúveis em água à medida que se desce numa coluna, observa-se uma tendência oposta nas solubilidades dos sulfatos e carbonatos. Por exemplo, a Tabela 21-VII dá os produtos de solubilidade dos sulfatos alcalino-terrosos.

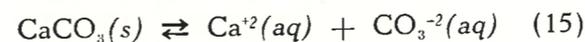
Tabela 21-VII.

PRODUTOS DE SOLUBILIDADE DOS SULFATOS ALCALINO-TERROSOS

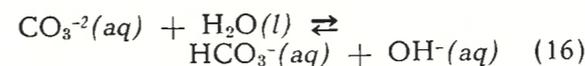
COMPOSTO	K_{ps}
MgSO_4	solúvel ($K_{ps} \gg 10^{-2}$)
CaSO_4	$2,4 \times 10^{-5}$
SrSO_4	$7,6 \times 10^{-7}$
BaSO_4	$1,5 \times 10^{-9}$

A solubilidade do carbonato de cálcio é tal que, numa solução saturada, o produto das concentrações dos íons $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ é 5×10^{-9} . Embora possa parecer muito pequeno, esse valor é suficientemente grande para que o homem o considere importante, especialmente se vive em regiões em que haja grandes depósitos de pedra calcária. O carbonato de cálcio pode dissolver-se em água, principalmente se esta contiver bastante CO_2 . Isto é um inconveniente, porque ao acrescentar-se sabão à água que contenha mesmo que sejam traços de Ca^{2+} forma-se um precipitado de estearato de cálcio que é o responsável pela mancha tão difícil de tirar das banheiras.

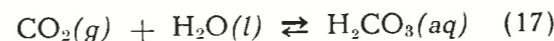
A dissolução da pedra calcária pelas águas subterrâneas é outro exemplo de equilíbrio químico. O comportamento desse sistema depende do equilíbrio entre CaCO_3 e seus íons dissolvidos e do equilíbrio entre o íon carbonato e o CO_2 dissolvido na água. Quando se dissolve CaCO_3 na água tem-se:



O íon carbonato, uma base, pode aceitar um próton da água, um ácido:



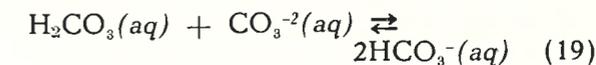
Vê-se assim que as soluções de carbonatos são básicas, ao passo que as de dióxido de carbono são ácidas. As reações neste equilíbrio são:



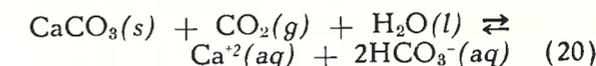
A combinação das equações (18) e (16) mostra de que maneira o dióxido de carbono aumenta a solubilidade de carbonato de cálcio ao remover o íon carbonato para formar o íon bicarbonato:

21-4 OCORRÊNCIA E PREPARAÇÃO DOS ELEMENTOS ALCALINO-TERROSOS

Como no capítulo anterior, concluiremos resumindo algumas informações sobre a ocorrência natural e os métodos de preparação dos elementos alcalino-terrosos.

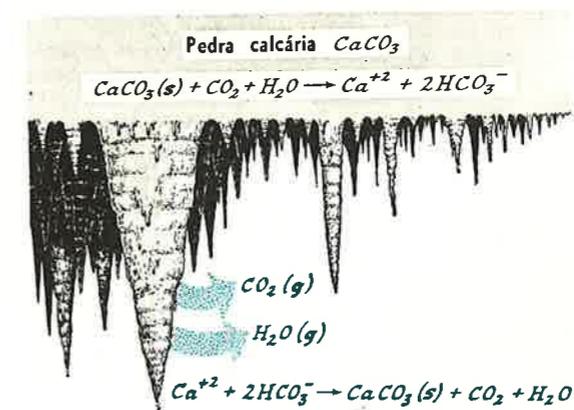


ou na reação total:



Resulta assim uma concentração apreciável de Ca^{2+} na água, dando o que se chama "água dura" — dura, porque não dissolve o sabão. As cavernas nas regiões calcárias se formam essencialmente pela combinação dos dois equilíbrios acima. Ao contrário, as estalactites que descem dos tetos dessas grutas provêm de reações inversas a essas. Com o tempo, uma gota de solução saturada que contenha Ca^{2+} e HCO_3^- perde, por evaporação, um pouco de CO_2 e H_2O . Essa perda favorece o deslocamento do equilíbrio (20) no sentido inverso, o que resulta na deposição de CaCO_3 . A mesma transformação ocorre quando esse tipo de água é fervida em um recipiente ou aquecida numa caldeira. A película branca que se forma na superfície é muitas vezes, consequência desse equilíbrio.

Fig. 21.3 — Estalactites: o equilíbrio de solubilidade em ação.



21-4.1 Ocorrência na Natureza

Todos os elementos alcalino-terrosos existem na natureza sob forma de cátions M^{2+} .

O berílio (44° em ordem de abundância) é bastante raro e ocorre sobretudo na forma de um silicato de alumínio e berílio, chamado berila, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. A berila impregnada com traços de cromo tem uma bonita cor verde e é chamada esmeralda.

O magnésio (8° em ordem de abundância) é encontrado principalmente como ion Mg^{+2} em depósitos salinos, sobretudo como carbonato pouco solúvel, MgCO_3 , e também na água do mar. Os depósitos naturais da mistura de MgCO_3 e CaCO_3 são chamados dolomitas. O magnésio é também o cátion dos asbestos (silicatos).

O cálcio (6° em ordem de abundância) é encontrado na pedra calcária, CaCO_3 , e no gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os ossos são formados por fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

O estrôncio (38° em ordem de abundância) é bastante raro e encontrado principalmente no mineral estroncianita, SrCO_3 .

O bário (18° em ordem de abundância) também é raro; ocorre no mineral barita, BaSO_4 .

O rádio é radioativo e extremamente raro. Ocorre em traços (1 parte em 10^{12}) em minérios de urânio, como a pechblenda (predominantemente U_3O_8).

EXERCÍCIO 21-11

Que propriedade comum aos seguintes compostos explica suas presenças em depósitos minerais naturais: MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaSO_4 , e (nos ossos) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

EXERCÍCIO 21-12

Que propriedade comum a todos os elementos alcalino-terrosos explica o fato de não se encontrarem livres na natureza?

21-4.2 Métodos de Preparação

Somente o magnésio é produzido em quantidades industriais em sua forma elementar. A seqüência de reações utilizadas figura na Seção 20-4.2.

O método geral de preparação dos elementos alcalino-terrosos consiste em converter o mineral em cloreto ou fluoreto por tratamento com HCl ou HF . Depois, o sal fundido é eletrolizado ou, como no caso de BeF_2 , é reduzido quimicamente por um agente redutor (como o Mg , por exemplo).



ALFRED E. STOCK, 1876-1946

Alfred E. Stock foi um dos maiores químicos inorgânicos do século XX. Suas pesquisas, que resultaram em mais de 250 publicações, caracterizaram-se pela técnica experimental brilhante e pela grande simplicidade. Essas duas qualidades foram necessárias para seus estudos sobre os hidretos do boro, um campo negligenciado, no qual consagrou-se como a única autoridade mundial durante pelo menos dez anos. É justo que seu nome tenha sido perpetuado no "sistema Stock" de nomenclatura inorgânica (no qual se indicam os números de oxidação por algarismos romanos).

Stock, nasceu em Danzing, Polônia, e sua aptidão para a ciência revelou-se já na infância com suas coleções de salamandras, borboletas e plantas. Estudou na Universidade de Berlim, onde os meios materiais naquele tempo eram tão limitados que, aquele que viria a ser um brilhante experimentador, teve de esperar três semestres para aproximar-se de uma mesa de laboratório. Doutorou-se em 1899, na Universidade de Berlim, com a qualificação "magna cum laude".

Pouco depois de 1900, o jovem Alfred Stock começou o trabalho que deveria ocupar toda sua vida: o estudo da química do boro. Ele raciocinou que esse vizinho do versátil átomo de carbono não poderia ter a obscura e limitada química aceita naquela época. Iniciou esse estudo estimulado por seu próprio desejo de saber, a despeito do conselho do diretor do laboratório no sentido de que escolhesse outro campo, pois a química do boro já havia sido minuciosamente inves-

tigada. Sua persistência foi recompensada pela descoberta de uma série de hidretos como o diborano, B_2H_6 , o tetraborano, B_4H_{10} , o pentaborano, B_5H_9 , e o decaborano $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

As estruturas e a própria existência desses compostos desorientaram os químicos durante muitos anos. Até a época da morte de Stock, os teóricos não tinham ainda uma explicação convincente da ausência da molécula protótipo, BH_3 , e suas discussões sobre a natureza da ligação no diborano baseavam-se numa suposta estrutura que, mais tarde, verificou-se ser incorreta. O extraordinário estudo pioneiro de Stock foi muito além da expectativa e das previsões de outros químicos inorgânicos de seu tempo. Tal trabalho, culminado com o livro Hidretos do Boro e do Silício, abriu um novo campo da química inorgânica, atualmente bastante explorado.

Alfred E. Stock sempre fez questão de reconhecer as contribuições e auxílios de seus colaboradores e subordinados, o que, naquele tempo, constituía uma virtude pouco comum. Foi, não apenas um destacado cientista, mas também um homem de pensamento e um ser humano sensível, como o revela este seu pensamento: "O problema mais importante que deve ser resolvido pela mente científica é como libertar a humanidade das limitações políticas, sociais e econômicas, assim como dar-lhe uma compreensão mais pura e ampla da humanidade..."

A Quarta Linha: Elementos de Transição

1 H																	2 He
3 Li	4 Be	Elementos de transição										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-															

Nos capítulos precedentes estudamos as propriedades químicas dos elementos situados na parte superior e nos extremos, de alto a baixo, da tabela periódica. Vamos agora estudar aqueles situados no meio da tabela. Foram chamados *elementos de transição* porque os químicos acreditavam que tivessem um comportamento intermediário entre o dos elementos

situados nas extremidades laterais direita e esquerda do sistema periódico. Atualmente, o termo "elemento de transição" é empregado para designar os elementos contidos naquela região da tabela, embora não se possa estabelecer um conjunto de propriedades específicas e dizer-se que *todos* os elementos de transição apresentem *todas* essas propriedades.

22-1 DEFINIÇÃO DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

Há uma discordância entre os químicos sobre os elementos que devem ser considerados de transição. Para o nosso propósito, será conveniente incluir, entre eles, todos os elementos da tabela periódica situados entre a coluna encimada pelo escândio e a coluna encimada pelo zinco.

Em cima, como primeiro período de transição, temos os seguintes elementos: escândio

(Sc), titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) e zinco (Zn). À esquerda temos a coluna do escândio, que inclui, além desse elemento, o itrio (Y, 39), o lantânio (La, 57) e o actínio (Ac, 89). Devido a razões que serão abordadas no próximo capítulo, agrupamos juntamente com o lantânio os catorze elementos que o seguem

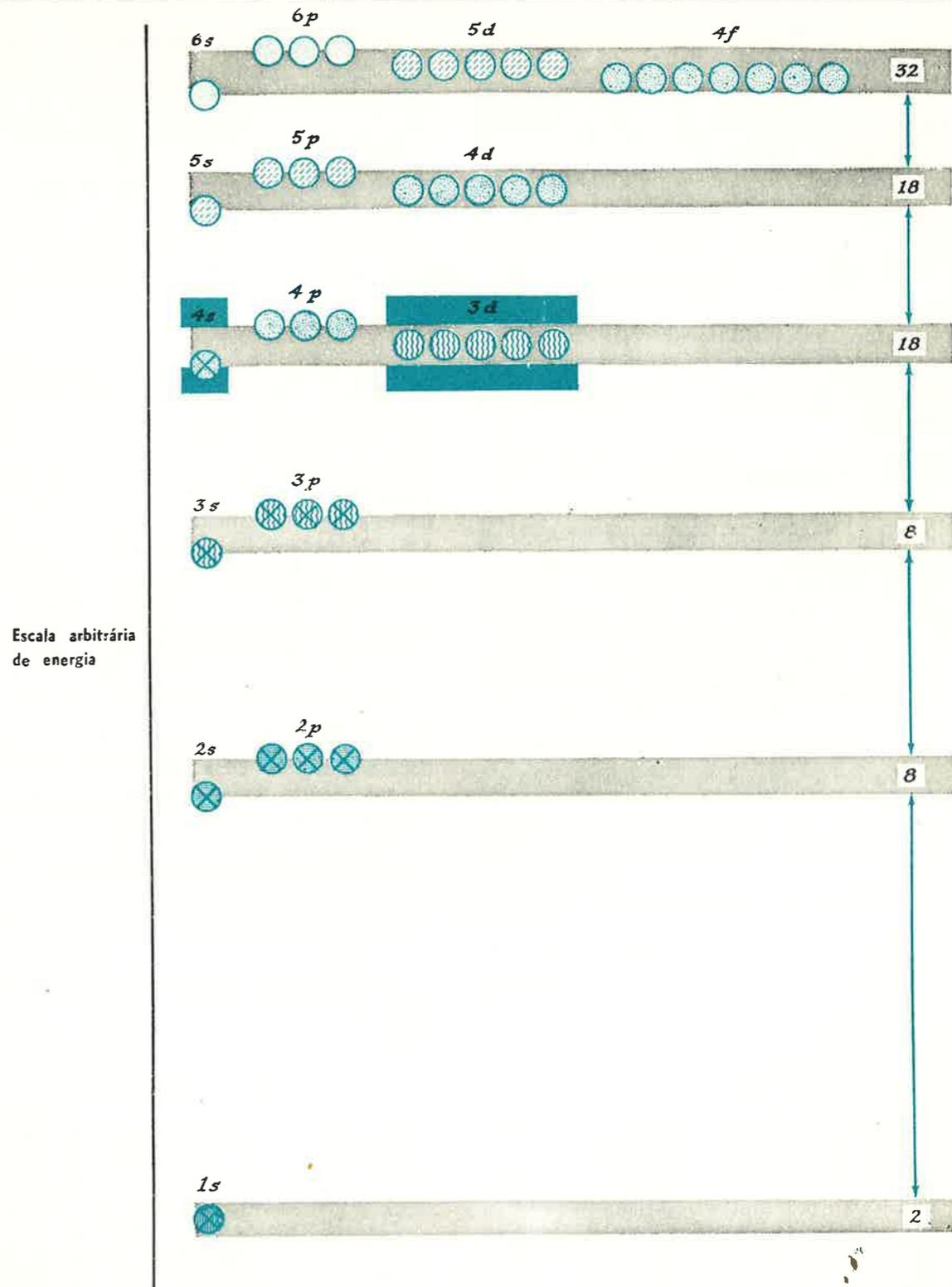
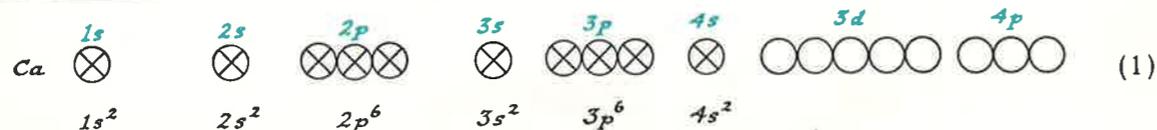


Fig. 22.1 — Os elementos de transição da quarta linha no diagrama de níveis de energia.

(desde $Z = 58$ até $Z = 71$); esses elementos são denominados *lantânidos*. À direita, os elementos de transição terminam com a coluna encabeçada pelo zinco, que inclui também o cádmio (Cd, 48) e o mercúrio (Hg, 80). É recomendável, durante a discussão que se segue, consultar freqüentemente a tabela periódica



dica a fim de verificar a localização de cada elemento.

22-1.1 Configuração Eletrônica

Ao localizarmos os elementos de transição na tabela periódica, surgem imediatamente duas interrogações: (1) Por que esses elementos são estudados em conjunto? (2) O que há de especial em suas propriedades? Estas questões estão intimamente correlacionadas, pois dependem da configuração eletrônica dos átomos. Qual será, então, a configuração eletrônica que devemos esperar para esses elementos?

Para responder a essa última questão precisamos rever algumas idéias básicas sobre a configuração eletrônica dos átomos. Vimos no Capítulo 15 que, à medida que adicionamos progressivamente elétrons aos átomos, cada novo elétron vai para o nível de menor energia ainda não totalmente ocupado. Com esse

princípio como guia, consideremos a configuração eletrônica dos componentes da primeira linha de elementos de transição, desde o escândio até o zinco. Examinando a tabela periódica vemos que o cálcio está situado imediatamente antes do escândio. Os vinte elétrons do átomo de cálcio estão distribuídos da seguinte maneira:

No elemento 21 precisamos acomodar mais um elétron. À primeira vista diríamos que o vigésimo primeiro elétron iria para o orbital $4p$ por ser este o nível energético imediatamente superior a $4s$. O orbital $4p$ é de energia maior do que o $4s$ mas, o que é mais importante, há entre eles uma série de cinco orbitais $3d$. O vigésimo primeiro elétron irá, pois, ocupar um orbital $3d$, que é o de energia imediatamente superior. Isto está indicado na Figura 22-1 (que é igual à Figura 15-11, aqui reproduzida apenas para facilitar o seu uso).

EXERCÍCIO 22-1

Faça um esquema dos orbitais compreendidos entre $1s$ e $4d$. Indique quais estão ocupados pelos elétrons dos átomos de Al, Sc e Y. Justifique o fato de o ítrio se assemelhar muito mais ao escândio do que ao alumínio.

Tabela 22-1

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO DA QUARTA LINHA

ELEMENTO	SÍMBOLO	NÚMERO ATÔMICO, Z	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA
Escândio	Sc	21	$3d^1 4s^2$
Titânio	Ti	22	$3d^2 4s^2$
Vanádio	V	23	$3d^3 4s^2$
Cromo	Cr	24	$3d^5 4s^1$
Manganês	Mn	25	$3d^5 4s^2$
Ferro	Fe	26	$3d^6 4s^2$
Cobalto	Co	27	$3d^7 4s^2$
Níquel	Ni	28	$3d^8 4s^2$
Cobre	Cu	29	$3d^{10} 4s^1$
Zinco	Zn	30	$3d^{10} 4s^2$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 Todos os elementos de transição da quarta linha têm esses níveis preenchidos.

Há cinco orbitais $3d$ disponíveis, todos aproximadamente de mesma energia. Colocando um par de elétrons em cada um desses cinco orbitais, podem ser acomodados dez elétrons antes que seja necessário utilizar um nível mais alto de energia. Tanto o escândio como os nove elementos que o seguem, podem ser construídos pela colocação de elétrons nos orbitais $3d$. Somente no elemento gálio (elemento número 31) começará ser preenchido outro conjunto de orbitais.

EXERCÍCIO 22-2

Usando novamente a Figura 22-1, escolha o orbital a ser usado em seguida aos cinco orbitais $3d$. Quais os próximos orbitais a serem usados após estar ocupado o conjunto $4d$? A que elemento corresponde?

Chegado a este ponto, com a ajuda da Figura 22-1 ou de uma tabela de orbitais atômicos, você tem condições para deduzir a configuração eletrônica da maioria dos elementos de transição. Possivelmente não desenhará todas corretamente devido à algumas exceções resultantes de estabilidades especiais que ocorrem quando um conjunto de orbitais está total ou parcialmente ocupado. Os elementos de transição da quarta fileira têm a configuração eletrônica dada na Tabela 22-1. Note que o cromo ($Z = 24$) e o cobre ($Z = 29$) fazem exceções no preenchimento contínuo dos orbitais. No caso do cromo, o átomo tem energia mais baixa se um dos elétrons $4s$ passa para o orbital $3d$, ficando então um orbital $3d$ e um $4s$, semi-preenchidos; no caso do cobre, o átomo tem energia mais baixa se o conjunto de orbitais $3d$ estiver totalmente ocupado por dez elétrons e o orbital $4s$ semi-ocupado, em vez de conter nove elétrons $3d$ e dois $4s$.

EXERCÍCIO 22-3

Faça uma tabela de configurações eletrônicas, semelhante à tabela 22-1, para os elementos de transição da quinta linha, desde o ítrio ($Z = 39$) até o cádmio ($Z = 48$). Nos elementos de número atômico entre 41 e 45, um dos elétrons $5s$ passa para um orbital $4d$; no elemento 46 são dois elétrons $5s$ que passam para $4d$.

Nos elementos de transição do sexto período (do lantânio ao mercúrio) a configuração é mais complexa. Há sete orbitais $4f$ energeticamente muito próximos dos orbitais $5d$. Com a entrada de elétrons nos orbitais $4f$, este período comportará mais catorze elementos. Estes catorze elementos são quase idênticos em muitas propriedades químicas. Nós as discutiremos no próximo capítulo.

22-1.2 Propriedades Gerais

Quais as propriedades realmente encontradas nos elementos de transição? Que tipos de compostos formam? Como interpretar suas propriedades em função da população de elétrons de seus átomos?

Observando-se os elementos de transição do quarto período constatamos que são todos metálicos. Quando recém-polidos são brilhantes. São bons condutores de eletricidade e calor; alguns apresentam acentuadamente essas propriedades (cobre, prata, ouro). Um deles (mercúrio) é líquido à temperatura ambiente e os demais são sólidos.

Quanto ao comportamento químico encontramos uma grande variação. Alguns dos elementos de transição são muito pouco reativos. Por exemplo, o ouro e a platina podem ser expostos ao ar ou à água por muito tempo sem sofrerem qualquer alteração. Outros, como o ferro, podem ser polidos e permanecerem brilhantes por algum tempo, mas expondo-os ao ar e à água sofrem uma corrosão lenta. Outros elementos de transição são extremamente reativos e se inflamam produzindo faíscas quando expostos ao ar. O lantânio e o cério, especialmente quando finamente divididos e expostos ao ar, oxidam-se imediatamente. (Alguns isqueiros têm pedras que contêm esses metais.)

É difícil tirar conclusões gerais sobre a reatividade química de um grupo de elementos porque ela depende de dois fatores: (A) a estabilidade relativa dos compostos formados comparada com a dos reagentes empregados; (B) a velocidade com que a reação ocorre. Em casos especiais há outras complicações. Por exemplo, o cromo metálico (empregado na cromação eletrolítica de objetos metálicos) é altamente reativo em relação ao oxigênio. No entanto, embora exposto ao ar, um pedaço de cromo polido conserva quase indefinidamente seu brilho. A explicação para esse compor-

tamento aparentemente anômalo é que a superfície polida do metal, quando exposta ao ar, recobre-se imediatamente de uma camada fina e transparente de óxido de cromo, que impede o posterior contacto entre o metal e o oxigênio do ar. Em outras palavras, o cromo é instável quanto à oxidação pelo ar, mas a camada protetora de óxido praticamente impede a continuação da reação, o que é evidenciado por não mais se observarem modificações.

Vejamos agora alguns compostos dos elementos de transição. Suponhamos que vamos fazer uma visita ao almoxarifado de um grande laboratório químico e que ficamos curiosos para conhecer que espécies de compostos de um determinado elemento, digamos o cromo, constam de seu estoque. Primeiramente poderíamos encontrar um frasco contendo um pó verde, com a etiqueta Cr_2O_3 , óxido crômico, ou óxido de cromo III e ao seu lado, muito provavelmente, outro recipiente contendo um pó avermelhado, CrO_3 , óxido de cromo VI. Se o almoxarifado fôsse bem suprido, encontraríamos também um frasco contendo um pó preto, etiquetado CrO , óxido cromoso ou óxido de cromo II, além de outros compostos simples do cromo, como o CrCl_3 , cloreto crômico ou cloreto de cromo III, uma substância sólida de cor vermelho arroxeado; talvez encontrássemos também o CrF_2 , fluoreto cromoso ou fluoreto de cromo II, um sal de cor verde. Em outro lugar do almoxarifado, deveríamos encontrar K_2CrO_4 , um pó amarelo brilhante (cromato de potássio) e, provavelmente também, o dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de cor alaranjada. Assim, perceberíamos logo que nos compostos do cromo, pelo menos nos mais comuns, esse elemento apresenta números de oxidação +2 (CrO e

CrF_2), +3 (Cr_2O_3 e CrCl_3), e +6 (CrO_3 , K_2CrO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

EXERCÍCIO 22-4

Qual é o número de oxidação do cromo em cada um dos seguintes compostos: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrO_2Cl_2 ?

Ao lado desses compostos simples, poderíamos também encontrar substâncias mais complexas como, por exemplo, diversos sólidos coloridos e brilhantes com os seguintes rótulos: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Lembrando que os pontos nessas fórmulas indicam que há um certo número de moles de NH_3 , ligados a um mol de CrCl_3 , concluiríamos que nessas substâncias o número de oxidação do cromo é +3. Procurando mais poderíamos encontrar outros compostos complexos tais como K_3CrF_6 , $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Em todos eles o cromo tem número de oxidação +3. Assim, dessa nossa visita, poderíamos tirar três conclusões: (1) o cromo forma tanto compostos simples como complexos, (2) o cromo forma um certo número de compostos sólidos e estáveis, a maioria deles coloridos, (3) o cromo pode ter diferentes números de oxidação, tais como +2, +3 e +6. *Conclusões semelhantes resultariam de pesquisas sobre a maioria dos elementos de transição.*

Haverá alguma regularidade no tipo de compostos formados pelos elementos de transição do quarto período? A Tabela 22-II mostra o que os químicos encontraram a respeito.

Tabela 22-II.

NÚMEROS DE OXIDAÇÃO TÍPICOS APRESENTADOS PELOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO DA QUARTA LINHA

SÍMBOLO	COMPOSTOS REPRESENTATIVOS	NÚMEROS DE OXIDAÇÃO COMUNS (o mais freqüente em negrito>)	NÚMERO DE ELÉTRONS DE VALÊNCIA 3d, 4s
Sc	Sc_2O_3	+3	3
Ti	TiO , Ti_2O_3 , TiO_2	+2, +3, +4	4
V	VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5	+2, +3, +4, +5	5
Cr	CrO , Cr_2O_3 , CrO_3	+2, +3, +6	6
Mn	MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , K_2MnO_4 , KMnO_4	+2, +3, +4, +6, +7	7
Fe	FeO , Fe_2O_3	+2, +3	8
Co	CoO , Co_2O_3	+2, +3	9
Ni	NiO , Ni_2O_3	+2, +3	10
Cu	Cu_2O , CuO	+1, +2	11
Zn	ZnO	+2	12

EXERCÍCIO 22-5

Procure, em um manual de química, outro composto de cada estado de oxidação, além daqueles dados para os elementos da Tabela 22-II.

Diversas conclusões devem ser tiradas dessa tabela:

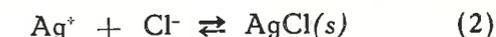
- (1) A maioria dos elementos de transição apresenta diversos números de oxidação.
- (2) Quando um elemento apresenta diversos números de oxidação, estes diferem entre si, geralmente, de uma unidade. No caso do vanádio, por exemplo, os números de oxidação formam uma série contínua +2, +3, +4, e +5. Compare com os halogênios (Capítulo 19). No cloro, por exemplo, os estados comuns de oxidação são -1, +1, +3, +5, e +7 (diferença de duas unidades, em vez de uma).
- (3) O grau máximo de oxidação de cada elemento primeiro aumenta e depois decresce ao longo do período de transição. Assim, temos +3 para o escândio, +4 para o titânio, +5 para o vanádio, +6 para o cromo, +7 para o manganês. O valor +7 é o mais elevado desse período de transição. Após o manganês, os valores máximos diminuem até o fim do período.

22-2 ÍONS COMPLEXOS

Outra propriedade geral dos elementos de transição a considerar é a formação de uma grande variedade de íons complexos, nos quais outras moléculas ou íons estão ligados ao íon central de transição, formando unidades mais complexas. Essas unidades são chamadas *íons complexos*. Vejamos uma série já mencionada anteriormente: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ e $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Como explicamos a existência de tal série? Podemos chegar a uma resposta se considerarmos alguns dos fatos observados sobre estes complexos. Por exemplo, se dissolvermos um mol de cada um deles em água e adicionarmos

Que explicações poderemos dar para essas observações? Por que a capacidade de combinação varia de um elemento de transição para outro? A capacidade de combinação de um átomo depende da quantidade de elétrons que ele usa para se ligar a outros átomos. As características comuns aos elementos de transição residem no fato de possuírem diversos elétrons nos orbitais *d* e *s* mais externos e das energias de ionização desses elétrons serem relativamente baixas. É possível, portanto, que um elemento como o vanádio forme uma série de compostos nos quais ceda ou compartilhe de dois a cinco elétrons com átomos de outros elementos. Consideremos, por exemplo, os óxidos VO e V_2O_3 , que contêm, respectivamente, os íons V^{+2} e V^{+3} . Apesar de ser necessária maior quantidade de energia para formar V^{+3} do que para formar V^{+2} , V^{+3} exerce maior atração sobre o O^{2-} do que V^{+2} . Esta maior atração entre os íons no V_2O_3 compensa a maior quantidade de energia necessária para formar o íon V^{+3} . Ambos os óxidos (como também VO_2 e V_2O_5) são compostos estáveis. Observe, também, que o número de oxidação máximo dos elementos de transição nunca excede o número total dos elétrons de valência *s* e *d*. Conforme avançamos ao longo de um período, torna-se cada vez mais difícil atingir os estados de oxidação mais altos, isto porque a energia de ionização dos elétrons *s* e *d* aumenta com o número atômico dos átomos.

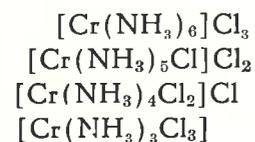
uma solução de nitrato de prata, na tentativa de precipitar o cloreto sob forma de AgCl ,



observaremos que muitas vezes nem todo o cloreto se precipita. Os resultados observados são os seguintes:

Composto	Moles de Cl^- precipitados	Moles de Cl^- não precipitados
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3 em 3	0
$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	2 em 3	1 em 3
$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1 em 3	2 em 3
$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	0	3 em 3

Evidentemente, o cloro está ligado de duas maneiras diferentes nesses compostos: em uma, o íon Cl^- pode ser precipitado pelo Ag^+ e na outra isto não acontece. No $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ todo cloreto pode ser precipitado; no $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ nada se precipita. Outras observações sugerem também a existência de diferentes tipos de ligação. Por exemplo, o abaixamento do ponto de congelamento de uma solução aquosa de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ indica a presença de quatro moles de partículas presentes por mol de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; essa solução tem alta condutibilidade elétrica*. Por outro lado, o abaixamento do ponto de congelamento de uma solução aquosa de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ indica a presença de um mol de partículas por mol de substância dissolvida; além disso, essa solução não conduz corrente elétrica. A explicação para todas essas observações foi dada, no começo do século passado, por Alfred Werner, ao sugerir que nos compostos complexos do cromo +3 este íon está ligado a seis átomos vizinhos mais próximos. No $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, o cátion é formado por um Cr^{+3} central, rodeado por seis moléculas de NH_3 situadas nos vértices de um octaedro regular; os três cloros estão formando ânions Cl^- . No $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, o cátion é constituído do cromo central rodeado por cinco moléculas de NH_3 e um átomo de cloro; os outros dois cloros formam ânions Cl^- . No $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, o cromo está ligado aos quatro NH_3 e a dois Cl , deixando um dos cloros como ânion. No $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, as três moléculas de NH_3 e os três átomos de Cl acham-se ligados ao átomo central de cromo. As fórmulas desses compostos podem ser escritas:



22-2.1 A Geometria dos Íons Complexos

A maneira pela qual os átomos ou moléculas estão distribuídas no espaço, em torno do átomo central, tem grande influência sobre a estabilidade do complexo resultante. Que tipos de distribuição espacial são encontrados nos

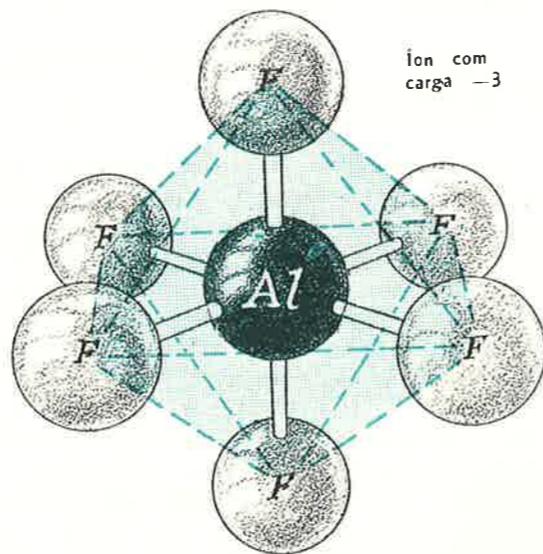
* Pelas experiências efetuadas com sais mais simples, como o NaCl , devemos esperar que essas "partículas" sejam íons, o que é confirmado pela condutibilidade elétrica da solução.

íons complexos? Que formas apresentam esses íons? Será possível encontrar alguma regularidade nos elementos de transição, que nos permita prever qual íon complexo será formado?

Em primeiro lugar, vamos introduzir um conceito bastante útil para a descrição espacial de um complexo: o **número de coordenação**, que é o número de átomos vizinhos mais próximos ao átomo central. Por exemplo, no íon complexo AlF_6^{-3} (ânion presente no mineral criolita), cada átomo de Al é circundado por seis átomos de flúor situados nos vértices de um octaedro, conforme se vê na Figura 22-2. Dizemos que o alumínio tem número de coordenação 6 em relação ao flúor. No íon complexo AlBr_4^- , que parece ser um intermediário importante quando o brometo de alumínio atua como catalisador em diversas reações orgânicas, os átomos de bromo estão distribuídos ao redor do Al central, ocupando os quatro vértices de um tetraedro regular. A Figura 22-3 mostra a distribuição. O número de coordenação do alumínio é 4 em relação ao bromo.

Quando partículas mais complexas do que átomos se acham ligadas ao átomo central, o número de coordenação continua a se referir ao número de vizinhos mais próximos do átomo central. Por exemplo, no alúmen de cromo e potássio, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, tanto no estado sólido como em soluções aquosas recentemente

Fig. 22.2 — Um complexo octaédrico: alumínio com número de coordenação 6.



preparadas, o cátion que contém o cromo é o $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$. Esse cátion é constituído de um cromo central unido a seis moléculas de H_2O , exatamente como os átomos de flúor se dispõem ao redor do alumínio na Figura 22-2. Os átomos de oxigênio das moléculas de água orientam-se em direção ao átomo central e os átomos de hidrogênio estão voltados para o lado de fora. Os vértices do poliedro que

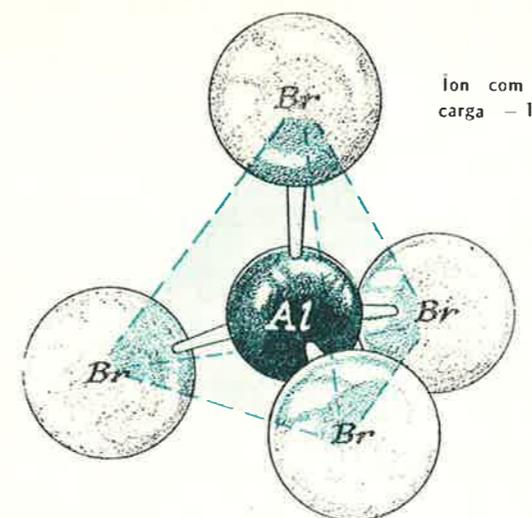


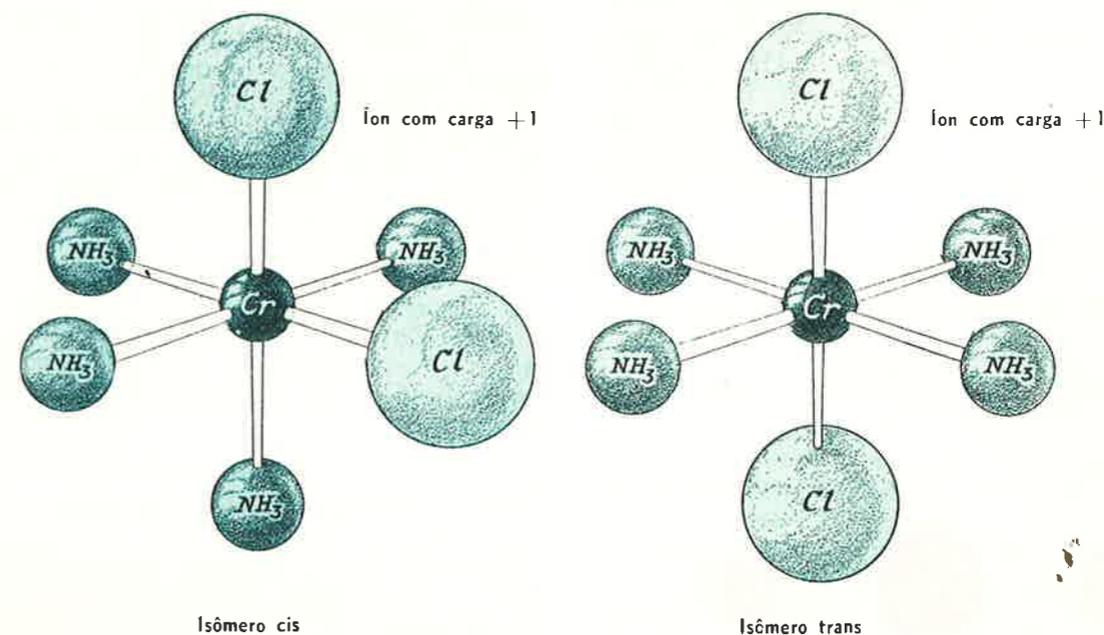
Fig. 22.3 — Um complexo tetraédrico: alumínio com número de coordenação 4.

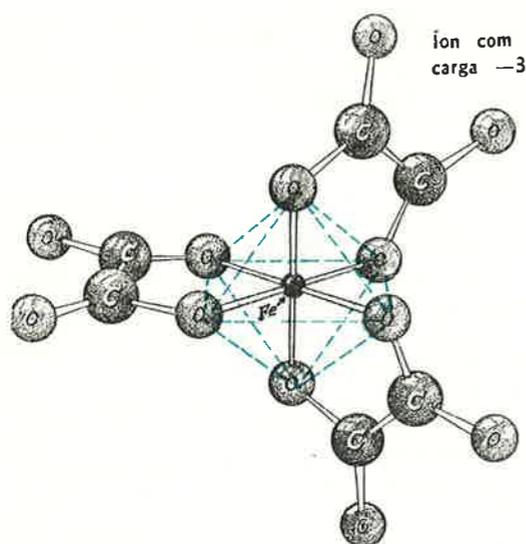
envolve o átomo central de Cr estão ocupados por seis átomos de oxigênio, cada um deles ligado a dois hidrogênios. A forma desse íon complexo é octaédrica e dizemos que no $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ o cromo tem número de coordenação 6 em relação ao oxigênio.

Note que em um íon complexo octaédrico, como o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, é possível observar-se a existência de isômeros. Os dois átomos de cloro podem ocupar posições octaédricas vizinhas e do mesmo lado do átomo metálico ou posições localizadas em lados opostos do átomo metálico (veja a Figura 22-4). O isômero, no qual os dois grupos iguais estão localizados no mesmo lado do átomo metálico, é chamado isômero *cis*; o outro, isômero *trans*.

O íon complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$, que é formado quando se removem manchas de ferrugem com solução de ácido oxálico, tem também um elemento de transição com número de coordenação 6, embora haja somente três grupos (os grupos $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) em volta de cada íon de ferro. A figura 22-5 mostra a disposição. Cada grupo oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, utiliza dois de seus átomos de oxigênio para ligar-se ao átomo central. O número de vizinhos próximos, em relação ao átomo de ferro, é de seis átomos de oxigênio, situados nos vértices de um octaedro.

Fig. 22.4 — Os isômeros do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.



Fig. 22.5 — A estrutura do $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

Um grupo como o oxalato, que pode fornecer simultaneamente dois átomos para a coordenação, é chamado bicoordenativo.

Além dos complexos tetraédricos e octaédricos, acima mencionados, são encontrados comumente mais dois tipos — o plano quadrado e o linear. No primeiro tipo, o átomo central tem quatro ligantes próximos que se situam nos quatro vértices de um quadrado. O número de coordenação é 4, número já encontrado nos complexos tetraédricos. Um exemplo é o ânion tetraciano níquelato II, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$.

Nos complexos lineares o número de coordenação é 2, correspondendo a um grupo de cada lado do átomo central. Como exemplo podemos citar o complexo entre prata e amônia, que se forma quando um sal pouco solúvel de prata, como o cloreto de prata, se dissolve em solução aquosa de amônia. (Ver Figura 22-6).

Fig. 22.6 — Um complexo linear, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Um outro exemplo de complexo linear é o $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, que se forma na lixiviação de minérios de prata com solução de NaCN .

22-2.2 Ligações nos Íons Complexos

O que une os átomos de um íon complexo? Há duas possibilidades. Em alguns complexos, como AlF_6^{3-} , a maior contribuição para a ligação entre os átomos provém da atração entre os íons positivos (Al^{3+}) e os negativos (F^-). A ligação é iônica. Em outros, como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, acredita-se que haja grande compartilhamento de elétrons entre o átomo central e os ligantes. A ligação é predominantemente covalente. Quando ocorre tal compartilhamento, um elétron ou um par de elétrons do ligante permanece durante certo tempo num orbital do átomo central. Em ambos os tipos de ligação, como foi frisado no Capítulo 16, o elétron é atraído pelos dois átomos.

Nos elementos de transição há geralmente orbitais *d* vazios, prontos para acomodar elétrons dos ligantes. Entretanto essa condição não é absolutamente necessária, como evidenciado no Zn^{2+} , um bom átomo complexante, embora todos os seus orbitais *3d* estejam ocupados. Qualquer orbital livre, de energia suficientemente baixa para ser ocupado, servirá para a formação de complexos.

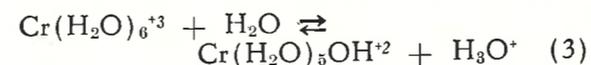
A geometria de um íon complexo pode ser explicada bastante razoavelmente considerando-se o preenchimento dos orbitais do átomo central pelos elétrons dos ligantes. Quando são utilizados somente um orbital *s* e um *p*, a ligação é denominada *sp*. Já vimos na Seção 16-4.5 (Volume II) que esse tipo de ligação dá origem a um arranjo linear. Assim seria explicado porque alguns complexos são lineares, como o $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Se um orbital *s* e três *p* são utilizados, o complexo tem ligações *sp³*. Espera-se, então, um complexo tetraédrico, como $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Quando intervêm orbitais *d*, outras configurações geométricas podem ser explicadas (por exemplo, quadrada, *dsp²*; octaédrica *d²sp³*).

22-2.3 Importância dos Íons Complexos

Além de sua ocorrência em compostos sólidos, os íons complexos são importantes por outras razões: (1) são usados para identificar

partículas presentes em soluções aquosas; (2) alguns deles têm extraordinária importância nos processos biológicos.

Como exemplo do problema da identificação das espécies em solução, considere-se o caso de uma solução de alúmen de cromo e potássio, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, em água. A reação da solução é nitidamente ácida. Uma explicação correntemente aceita para essa acidez, está baseada na suposição de que os íons crômicos, em solução aquosa, associam-se a seis moléculas de H_2O , formando o complexo $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Esse íon complexo pode atuar como ácido fraco, dissociando-se para dar um próton (ou um íon hidrônio). Esquemáticamente, a dissociação pode ser representada pela transferência de um próton de uma das moléculas de água de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ para uma molécula de água da solução, formando o íon hidrônio, H_3O^+ . Com isto, em lugar de um H_2O fica um grupo OH^- . A reação é reversível e leva a um equilíbrio:



Podemos verificar que o $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ atua como doador de prótons ou seja, como ácido.

22-2.4 Complexos Anfóteros

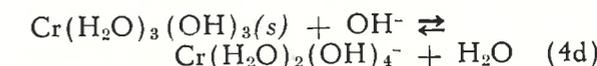
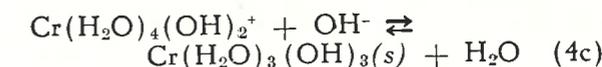
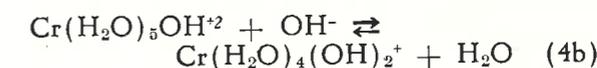
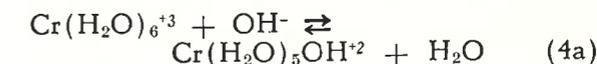
Outra razão pela qual os químicos acham útil a descrição acima para os íons complexos em solução, está relacionada com a explicação do comportamento anfótero. Examinemos o hidróxido crômico, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, um bom exemplo de hidróxido anfótero. Ele se dissolve muito pouco em água mas é bastante solúvel em ácidos e em bases. Reage, provavelmente, com ambos. Como explicar esse comportamento em termos de íons complexos?

Primeiramente, consideremos o equilíbrio representado pela equação (3) quando se adiciona NaOH à solução. O OH^- adicionado combina-se com H_3O^+ formando H_2O . Isto remove uma das espécies do lado direito da equação favorecendo a formação de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$. Em outras palavras, a adição de OH^- ao $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ favorece a reação, o que corresponde a arrancar um próton do $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

O que acontece quando se adiciona NaOH suficiente para remover três prótons do $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$? Essa remoção pro-

duz um composto neutro, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esse composto não tem cargas para repelir outras moléculas de sua mesma espécie e se precipita. Entretanto, adicionando-se mais NaOH à fase sólida, outro próton pode ser removido, obtendo-se $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ e o $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se dissolve. [Em princípio, mais prótons poderiam ser removidos, para formar talvez o $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$, mas ainda não foi encontrada nenhuma evidência dessa transformação.]

As equações seguintes resumem as etapas que provavelmente ocorrem quando NaOH é adicionado lentamente a uma solução do íon crômico. A etapa (4c) corresponde à formação do hidróxido de cromo hidratado, sólido, e a etapa (4d) a sua dissolução em excesso de NaOH .



Quando se adiciona ácido gradativamente a uma solução como a da equação (4d), o conjunto de reações acima é progressivamente revertido, causando em primeiro lugar a precipitação do hidróxido crômico, ao se inverter a reação (4d) e, depois, sua dissolução ao mudar o sentido da reação (4c).

22-2.5 Complexos Encontrados na Natureza

Certos íons complexos desempenham papéis importantes em alguns processos fisiológicos de crescimento de plantas e de animais. Entre eles destacam-se a hemina (constituente da hemoglobina, o pigmento vermelho das hemácias do sangue) e a clorofila (substância que dá a cor verde às plantas). A primeira dessas substâncias, a hemoglobina, contém ferro e justifica perfeitamente uma discussão sobre os complexos dos elementos de transição; a segunda, a clorofila, é um composto complexo do magnésio. O magnésio não é um elemento

de transição, mas a clorofila é discutida neste ponto porque possui algumas características em comum com a hemoglobina e porque assim se evita a impressão errônea de que somente os elementos de transição formam complexos.

A clorofila, como é obtida das plantas, na realidade é formada de uma mistura de compostos muito semelhantes, a clorofila A e a clorofila B, que diferem ligeiramente na estrutura molecular, mas podem ser separadas porque têm diferentes tendências para serem adsorvidas por um sólido finamente dividido (como o açúcar em pó).

EXERCÍCIO 22-6

Se você desejar obter um pouco de clorofila, macere algumas folhas frescas e trate-as com álcool. Este dissolve a clorofila, o que se evidencia pela cor da solução obtida.

Para ilustrar a complexidade dessa substância biologicamente importante, veja à esquerda da Figura 22-7 a fórmula estrutural da clorofila A. Você não precisa memorizá-la, mas note que é uma molécula orgânica bastante grande e que contém um átomo de magnésio no centro. Logo em volta do átomo central estão quatro átomos de N, cada um dos quais,

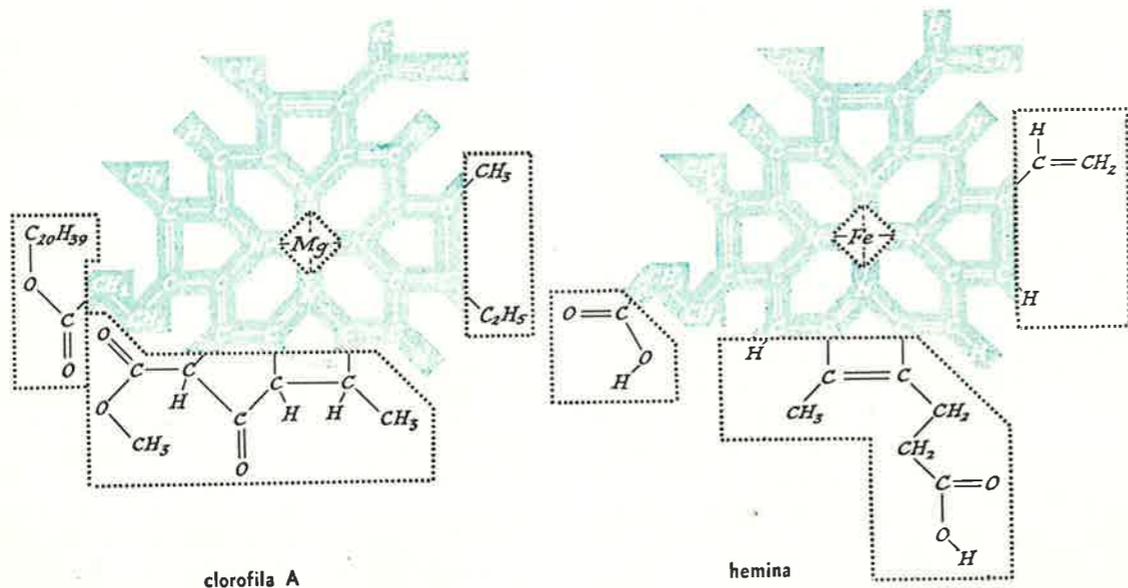
por sua vez, faz parte de um anel de cinco membros. Considere também a grande quantidade de conhecimentos e de experimentações que foram necessários para a elucidação da estrutura dessa molécula.

EXERCÍCIO 22-7

Se de uma folha de certa planta se extrai 40,0 mg de clorofila A, quantos miligramas corresponderão ao magnésio? A massa molecular da clorofila A é 893 (g/mol).

Para acentuar as semelhanças entre a hemina e a clorofila A, compare suas estruturas apresentadas na Figura 22-7. As porções incluídas dentro das linhas pontilhadas correspondem às diferenças. Com exceção do átomo central, todas as diferenças estão na periferia das moléculas. Não podemos deixar de perguntar porque moléculas de estruturas tão semelhantes, têm funções tão diferentes. Provavelmente, a elucidação deste problema está ainda longe de ser conseguida.

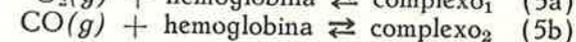
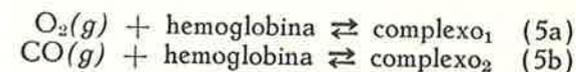
Fig. 22.7 — A estrutura da clorofila A e da hemina.



A função mais importante da hemoglobina, no sangue, é a de transportar o oxigênio dos pulmões às células do organismo. Isto se realiza através da formação de um complexo entre o átomo de ferro da hemina e uma molécula de oxigênio. Não se sabe exatamente como o O_2 se liga à hemina, mas esta ligação deve ser bem fraca, uma vez que o oxigênio é facilmente libertado nas células. O complexo é vermelho brilhante, cor característica do sangue arterial. Quando o oxigênio é libertado da hemina a cor muda para vermelho arroxeado, cor do sangue venoso.

Além das moléculas de oxigênio, outras podem se ligar à hemoglobina, como por exemplo, moléculas de monóxido de carbono. De fato, o CO liga-se mais firmemente à hemoglobina do que o O_2 . Este é um detalhe do mecanismo de envenenamento pelo monóxido de carbono. Se respiramos uma mistura de CO e O_2 , as moléculas de CO ligam-se preferencialmente aos glóbulos vermelhos do sangue, ocupando os lugares usados normalmente

para transportar as moléculas de O_2 . Com isto, as células dos tecidos morrem por falta do oxigênio. Se notado a tempo, o envenenamento por monóxido de carbono pode ser tratado pelo aumento da proporção O_2/CO nos pulmões (ou em outras palavras, pela administração de ar fresco ou de oxigênio). As duas reações



têm igual tendência para se deslocarem para a direita, de modo que a primeira pode prevalecer sobre a segunda, se a concentração de O_2 exceder convenientemente a de CO. Outro tratamento consiste em injetar azul de metileno diretamente na corrente sanguínea. O monóxido de carbono liga-se mais fortemente ao azul de metileno do que à hemoglobina. Assim, as condições de equilíbrio favorecem a transferência do CO para o azul de metileno, libertando a hemoglobina para a sua função normal de transportadora de oxigênio.

22-3 PROPRIEDADES ESPECÍFICAS DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO DA QUARTA LINHA

A discussão anterior foi levada a efeito de modo muito geral, apenas com a finalidade de se apresentar a ampla aplicação dos elementos de transição. Estudaremos agora especificamente tanto os elementos de transição como os seus compostos.

Na Tabela 22-III estão alguns dados úteis sobre os elementos de transição da quarta linha do sistema periódico. A seguir, consideraremos alguns aspectos das regularidades observadas.

A massa atômica cresce regularmente ao longo do período, com apenas uma inversão observada, entre o cobalto e o níquel. Deveríamos esperar que a massa atômica do níquel fosse maior do que a do cobalto, pois há mais prótons no núcleo do Ni(28) do que de Co(27). A razão dessa inversão está na ocorrência dos isótopos naturais. O cobalto natural é constituído exclusivamente do isótopo $^{59}_{27}\text{Co}$ e o níquel natural, principalmente de $^{58}_{28}\text{Ni}$ e $^{60}_{28}\text{Ni}$, sendo o isótopo 58 três vezes mais abundante do que o 60.

Abundância na crosta terrestre. Com exceção do ferro, que é muito abundante, e do titânio, que tem abundância moderada, os demais componentes da primeira fileira dos elementos de transição são relativamente escassos. Entretanto, alguns deles, como o cobre, são bastante familiares. O cobre é dos poucos elementos metálicos que se encontra livre na natureza. A existência de depósitos deste metal explica, indubitavelmente, o fato de o homem ter passado antes pela Idade do Bronze e só depois pela Idade do Ferro. O cobre, componente essencial do bronze, não exigia processos metalúrgicos tão difíceis como o ferro.

Ponto de fusão. Com exceção do zinco, elemento situado no extremo do período, os pontos de fusão são bastante elevados. Isto é esperado pelo fato desses elementos terem muitos elétrons de valência e também um grande número de orbitais de valência vazios. No final do período, especificamente no zinco, os orbitais 3d estão preenchidos e o ponto de fusão é mais baixo.

Densidade. Ao longo desse período há um contínuo aumento da densidade, com uma certa

nivelação à direita. Essa tendência se relaciona intimamente com o tamanho quase constante dos átomos, de modo que a variação de densidade se deve principalmente ao aumento da massa nuclear.

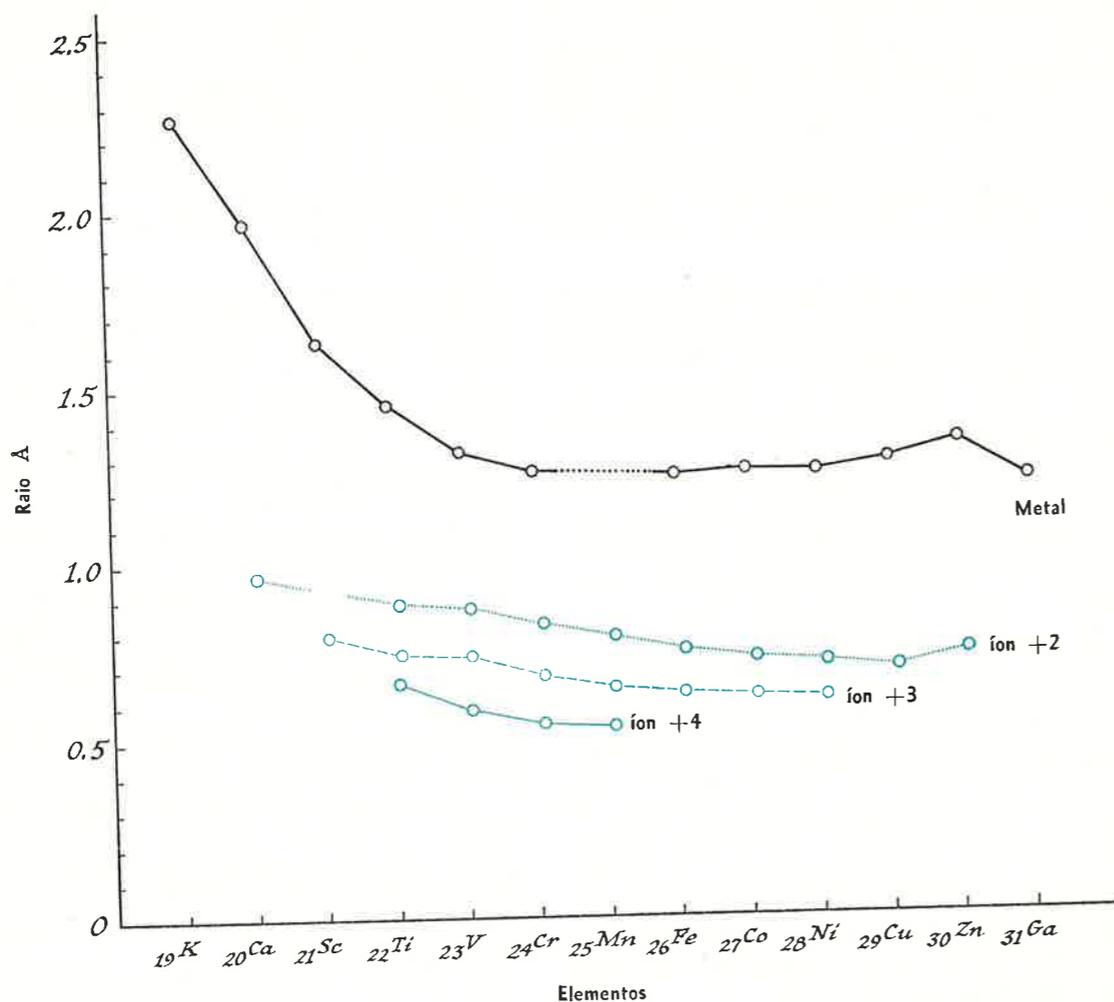
Energia de ionização. Quanto às energias de ionização, os valores encontrados para os elementos de transição não são muito altos nem muito baixos. Todos têm aproximadamente a mesma grandeza. O aumento consecutivo da carga nuclear, que tenderia a aumentar a energia de ionização, parece estar quase compensado pela adição dos novos elétrons.

Raio iônico. Os raios iônicos não variam muito através da fileira dos elementos de transição. Este fato resulta de uma compensação entre dois efeitos: (1) Com o aumento da carga nuclear através da fileira, os elétrons

deveriam ser mais atraídos para o núcleo, com o que, os íons seriam menores. (2) Com a adição de elétrons 3d através da fileira, esses passariam a se repelir cada vez mais, o que tornaria os íons maiores. Esses dois efeitos se compensam. Como era de se esperar, para um mesmo elemento, o íon +3 é menor do que o +2. Conservando constante a carga nuclear, a remoção de um elétron 3d reduz a repulsão entre os outros 3d remanescentes, permitindo que estes se aproximem do núcleo.

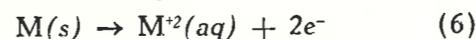
Côr. Muitos compostos sólidos dos metais de transição, bem como suas soluções aquosas, são coloridas. A cor indica uma absorção de

Fig. 22.8 — Grandeza atômica dos elementos de transição.

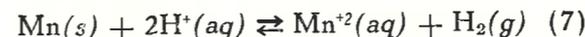


luz na parte visível do espectro. Os níveis de energia responsáveis por essa absorção estão relativamente próximos entre si e envolvem orbitais d desocupados. Os ligantes que envolvem os íons modificam o espaçamento desses níveis, influenciando sua cor. Um exemplo conhecido é o íon $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ que muda de um azul pálido para um azul intenso quando se adiciona NH_3 . A formação do complexo de amônia altera o espaçamento dos níveis de energia do íon central de Cu^{2+} , com o que se produz a mudança de cor.

E^0 . A última linha da tabela 22-III dá os valores da tendência de oxidação desses metais. Com exceção do escândio (que vai para um estado de oxidação +3), os valores dados correspondem à reação

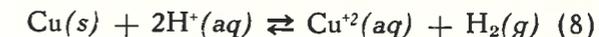


Como pode ser observado na tabela, todos os elementos exceto o cobre têm valores positivos, o que significa que esses metais se oxidam mais facilmente do que o hidrogênio gasoso, para o qual E^0 é zero. Assim, o manganês metálico deve dissolver-se nos ácidos libertando hidrogênio gasoso. O E^0 para a reação total



é +1,18 volts e portanto, a reação deve prosseguir espontaneamente para a direita. (Note

que essa é uma consideração sobre o equilíbrio e nada nos diz sobre a velocidade, que pode ser lenta.) Para o cobre, a reação



tem E^0 negativo (-0,34 volt) e, portanto, não se deve esperar que se desloque para a direita.

O zinco, o último do período, tem um valor de E^0 (+0,76) intermediário entre os valores correspondentes ao início e ao fim do período. Com esse valor de E^0 , podemos prever que o Zn reduzirá Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} aos metais correspondentes, mas que não será capaz de fazer o mesmo com Sc^{3+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} ou Mn^{2+} .

22-3.1 Escândio

Não se conseguiu ainda dispor de quantidades suficientemente grandes de escândio, a fim de desenvolver aplicações interessantes ou importantes. Nem mesmo para trabalhos de pesquisa a disponibilidade é suficiente e assim sendo, resta muito a ser aprendido sobre este elemento.

22-3.2 Titânio

Há um grande interesse sobre o titânio, interesse esse, que deriva de uma rara combinação de propriedades desejáveis em um metal. É resistente, tem pequena densidade e é altamente

Tabela 22-III.

ALGUMAS PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO DA QUARTA LINHA

ELEMENTO	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Número atômico	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Massa atômica	45,0	47,9	51,0	52,0	54,9	55,9	58,9	58,7	63,5	65,4
Ocorrência* (% em peso)	0,005	0,44	0,015	0,020	0,10	5,0	0,0023	0,008	0,0007	0,01
Ponto de fusão (°C)	1400	1812	1730	1900	1244	1535	1493	1455	1083	419
Ponto de ebulição (°C)	3900	3130†	3530†	2480†	2087	2800	3520	2800	2582	907
Densidade (g/cm ³)	2,4	4,5	6,0	7,1	7,2	7,9	8,9	8,9	8,9	7,1
Primeira energia de ioniz. (kcal/mol)	154	157	155	155	171	180	180	175	176	216
Raio do íon +2 (Å)	—	0,90	0,88	0,84	0,80	0,76	0,74	0,72	0,72	0,74
Raio do íon +3 (Å)	0,81	0,76	0,74	0,69	0,66	0,64	0,63	0,62	—	—
E^0 (volt)										
$\text{M} \rightarrow \text{M}^{2+} + 2e^-$	2,1**	1,6	1,2	0,90	1,18	0,44	0,28	0,25	-0,34	0,76

* Na crosta terrestre

† Calculado

** $\text{M} \rightarrow \text{M}^{3+} + 3e^-$

resistente à corrosão. A dificuldade tem sido encontrar um processo econômico de obtê-lo a partir de seus minérios (rutilo, TiO_2 e ilmenita, $FeTiO_3$). O problema foi solucionado, em parte, pelo aquecimento de TiO_2 em atmosfera de cloro gasoso, transformando-o em $TiCl_4$ e depois reduzindo o cloreto com magnésio metálico. Restam ainda dois problemas que impedem a produção em larga escala deste elemento abundante. Um deles é a grande sensibilidade de suas propriedades em face de presença de traços de impurezas (especialmente H, O, C e N); o outro é a dificuldade em dar-lhe o formato de peças úteis.

22-3.3 Vanádio

A importância deste elemento é devida principalmente ao seu emprêgo como aditivo ao ferro na fabricação do aço. Uma pequena percentagem de vanádio estabiliza uma estrutura do ferro, formada a alta temperatura, estabilizando-a à temperatura ambiente. Essa forma cristalina é mais rija, mais forte e mais resistente à corrosão do que as formas ordinárias do ferro. As molas de automóveis geralmente são feitas de aço-vanádio.

Também é importante o V_2O_5 , pentóxido de divanádio, um pó alaranjado que é empregado como catalisador de diversas reações de grande importância industrial. Por exemplo, na fabricação do ácido sulfúrico, o V_2O_5 catalisa a fase de oxidação do SO_2 a SO_3 . Discute-se ainda sobre o mecanismo, mas acredita-se que a ação catalítica dependa da propriedade do vanádio se apresentar em vários estados de oxidação. Um mecanismo sugerido é o seguinte: o V_2O_5 sólido absorve na sua superfície uma molécula de SO_2 e lhe cede, então, um átomo de oxigênio para convertê-la em SO_3 , reduzindo-se a V_2O_4 , tetróxido de divanádio. O V_2O_4 , por sua vez, é transformado novamente em V_2O_5 pela reação com oxigênio. As reações catalíticas, especialmente aquelas que envolvem interfaces sólido-gás, não são ainda muito bem compreendidas.

22-3.4 Cromo

O interesse sobre esse metal provém de sua notável inércia em relação à corrosão atmosférica. Além disso, é bastante duro, formando assim uma camada ideal de proteção. Baseados no seu E^0 (1,18 volts a mais do que o do hidrogênio) deveríamos esperar que o cromo

fôsse bastante reativo; realmente, ele o é com alguns reagentes — com o cloro, por exemplo. Entretanto, é inativo ao ar, provavelmente devido à formação de uma camada de óxido que o protege. Outros metais, como os alcalinos e os alcalino-terrosos, formam também camadas de óxidos em sua superfície, mas estas não protegem eficazmente o metal da oxidação pelo ar. A razão principal dessa diferença é devida ao fato de na transformação de cromo em óxido haver uma dilatação da camada de óxido, ocasionada pelo aumento de volume para cada átomo de cromo. Forma-se assim um recobrimento não poroso de óxido. Por outro lado, quando um metal como o cálcio é oxidado, essa transformação se dá com contração de volume. Como conseqüência, a superfície de óxido se contrai, tendendo a rachar-se, ou seja, abrindo fissuras através das quais o oxigênio (e o vapor d'água) atingem o metal subjacente. Muitos dos elementos de transição apresentam o mesmo tipo de auto-proteção do cromo.

A maior parte do cromo é utilizada apenas como uma fina camada aplicada sobre ferro ou outros metais. Esse recobrimento, chamado cromeação, se deposita por um processo de eletrólise no qual o objeto a ser cromado é o catodo da célula eletrolítica. Os principais componentes de um banho de cromeação são o CrO_3 (óxido de cromo VI) e H_2SO_4 ou o $Cr_2(SO_4)_3$ (sulfato de cromo III). Além desses componentes, são adicionados vários aditivos, tais como cola ou leite, com a finalidade de se obter melhor deposição do metal. É difícil de se obterem barras de cromo puro. Consegue-se isto, através de um processo chamado *reação de Goldschmidt*, no qual o alumínio metálico é usado como redutor. Quando se forma Al_2O_3 a partir de seus elementos, liberta-se uma quantidade de calor suficiente para reduzir óxidos estáveis, como o Cr_2O_3 , pelo alumínio. A mistura de alumínio em pó e Cr_2O_3 , quando inflamada, reage violentamente, produzindo Al_2O_3 e cromo.

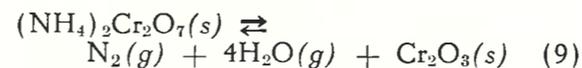
EXERCÍCIO 22-8

Escreva a equação da redução do Cr_2O_3 pelo Al. Sendo necessários 399 kcal/mol para decompor o Al_2O_3 em seus elementos e 270 kcal/mol para decompor o Cr_2O_3 , qual será o calor libertado na reação cuja equação você acabou de escrever?

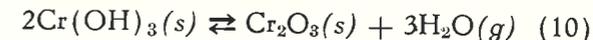
O cromo metálico é componente de diversas ligas importantes. Alguns aços inoxidáveis contêm cerca de 12% de Cr. O níquel-cromo, empregado comumente nas resistências elétricas, contém cerca de 15% de Cr, 60% de Ni e 25% de Fe. Estas duas ligas são muito resistentes à oxidação química.

Os principais números de oxidação do Cr são +2, +3, e +6. Nesses estados de oxidação, os íons de cromo são coloridos, de onde vem seu nome (*chroma* em grego significa cor). O estado de oxidação +2 (cromoso) não é encontrado com frequência, mas pode ser obtido facilmente gotejando uma solução de Cr^{+3} sobre zinco metálico. O íon cromoso obtido tem uma cor azul intensa. Esta reação deve ser efetuada em ausência de ar, porque o O_2 oxida rapidamente o Cr^{+2} a Cr^{+3} .

O estado de oxidação +3 do cromo é encontrado no Cr_2O_3 , óxido de cromo III, um sólido verde, inerte, empregado como pigmento. Pode ser preparado por uma reação espetacular, o aquecimento do dicromato de amônio. Uma vez iniciada a reação



ela continua por si mesma. O nitrogênio e o vapor d'água se desprendem como gases quentes, provocando erupção do Cr_2O_3 , um sólido leve e esponjoso. O Cr_2O_3 pode ser também obtido pela desidratação do "tri-hidróxido de cromo" pelo calor:



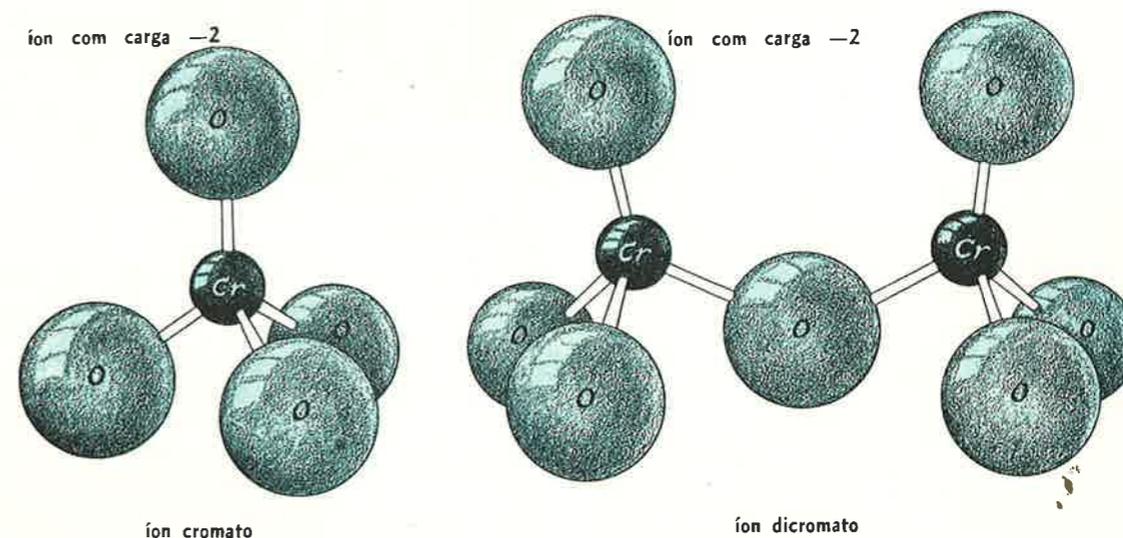
Tem-se discutido muito sobre a maneira de se escrever uma fórmula adequada para o "tri-hidróxido de cromo". Quando se adiciona uma base a uma solução de íon crômico (Cr^{+3}), forma-se um precipitado verde, gelatinoso, que contém uma grande quantidade de água; nunca é obtido o $Cr(OH)_3$ puro. Este é um problema comum aos elementos de transição. Seus hidróxidos não são bem caracterizados, principalmente pela dificuldade em se distinguir entre uma molécula de água de hidratação e um grupo OH. Por exemplo, muitos químicos acham que a fórmula do hidróxido é realmente $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, onde n é geralmente 3, o que está de acordo com a fórmula empírica $Cr(OH)_3$.

EXERCÍCIO 22-9

Calcule a percentagem de cromo no $Cr(OH)_3$ e no $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$.

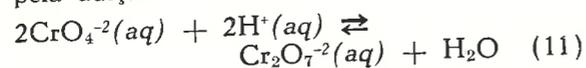
Qualquer que seja a fórmula do precipitado verde, observa-se que seu caráter é anfótero, pois se dissolve tanto um excesso de ácido como em excesso de base.

Fig. 22.9 — A estrutura dos íons cromato e dicromato.



Provavelmente o composto mais comum do cromo +3 é o alúmen de cromo e potássio, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Sabemos que as doze moléculas de água se distribuem equitativamente, seis ao redor do Cr^{+3} e seis ao redor do K^+ . O alúmen de cromo e potássio é um exemplo da classe de substâncias sólidas chamadas genericamente alúmens e que contêm um íon +1, um íon +3, dois íons sulfato e doze moléculas de água. No processo do tingimento, o alúmen de cromo é usado para fixar o corante às fibras.

O estado de oxidação +6 do cromo é encontrado nos cromatos e dicromatos. O íon cromato é tetraédrico com o cromo no seu centro; o íon dicromato pode ser visualizado como dois dêsses tetraedros com um oxigênio de um dos vértices em comum. A Figura 22-9 mostra a distribuição espacial. Os cromatos podem ser facilmente transformados em dicromatos pela adição de ácidos,



A reação pode ser acompanhada pela mudança da cor, de amarelo (característica dos cromatos) para alaranjado (característica dos dicromatos). A reação inversa, conversão de dicromato em cromato, ocorre pela adição de base.

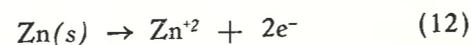
Tanto os cromatos como os dicromatos são oxidantes fortes. Um exemplo de seu emprego é a solução de limpeza chamada "mistura sulfocrômica" mistura de $K_2Cr_2O_7$ e ácido sulfúrico concentrado. Os materiais de vidro do laboratório, mesmo impregnados de gordura, podem ser limpos por imersão durante certo tempo nessa mistura.

22-3.5 Manganês

O principal emprego do manganês é na fabricação do aço. Durante o processo esse metal reage com o oxigênio, evitando que se formem bolhas gasosas no interior do ferro quando este se solidifica. Esta ação previne pois a formação de poros que causariam o enfraquecimento do aço. O manganês ocorre geralmente na natureza sob forma de mistura de óxidos, juntamente com os óxidos de ferro. O minério, sem separação prévia, é reduzido com carbono em fornos a altas temperaturas, formando ligas de ferro e manganês. Estas ligas, chamadas "ferro-manganês", são adicionadas ao ferro bruto fundido, numa fase intermediária da fabricação do aço.

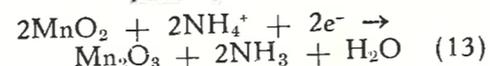
Provavelmente o composto mais comum de Mn seja o dióxido de manganês, MnO_2 , usado nas pilhas secas comuns. O que ocorre realmente nessa pilha ao produzir eletricidade é ainda objeto de muita discussão. As reações são complicadas e ao que parece, seu caráter depende da intensidade da corrente gerada pela pilha. Quando se trata de pequenas correntes, como é o caso das pilhas secas, acredita-se que se processem as seguintes reações:

NO ANODO (o terminal chamado pólo negativo nas pilhas comerciais) o recipiente de zinco é oxidado do estado metálico para o estado de oxidação +2, formando provavelmente um íon complexo, mas para maior simplicidade, designado apenas como Zn^{+2}



NO CATODO

o MnO_2 , através de uma reação complicada, recebe um elétron que reduz o manganês de +4 para +3, na presença de NH_4Cl



O papel dos demais componentes das pilhas ainda não está completamente esclarecido. Alguns dêstes componentes (como o NH_4Cl , cloreto de amônio, e $ZnCl_2$, cloreto de zinco, presentes na pasta central) intervêm em outras reações que têm lugar quando são geradas correntes de maior intensidade.

Outro composto importante do manganês é o permanganato de potássio, $KMnO_4$. É uma substância de cor violeta intensa, muito usada como oxidante nos laboratórios. (É demasiado caro para ser usado em larga escala; na indústria, emprega-se cloro.)

22-3.6 Ferro

O ferro é o metal mais utilizado. É muito abundante (o quarto entre os elementos e o segundo entre os metais) e facilmente fabricado em larga escala a preço baixo. Apresenta propriedades mecânicas úteis, especialmente quando se liga com outros elementos. O aço, um dos materiais de construção mais empregados, é constituído essencialmente de ferro contendo pequenas porcentagens de carbono e, às vezes, pequenas quantidades de outros elementos.

OCORRÊNCIA NATURAL DO FERRO

A maior parte do ferro acessível ao homem está combinada com oxigênio ou com enxôfre. Os compostos oxigenados mais comuns são a hematita, Fe_2O_3 , e a magnetita, Fe_3O_4 , ambos utilizados como matéria prima para a obtenção do ferro. Outro mineral é o FeS_2 , chamado pirita de ferro ou "ouro dos bobos", mas não é usado como matéria prima devido a difícil remoção do enxôfre. (Impurezas de enxôfre no aço o tornam quebradiço. Os compostos de ferro e enxôfre têm baixo ponto de fusão e permanecem líquidos após a solidificação da massa de ferro, impedindo que esta adquira uma consistência compacta.) O ferro é encontrado livre em alguns meteoritos. Como se acredita que os meteoritos provenham da explosão de outros planetas, a presença do ferro é um argumento a favor da teoria de que o núcleo da terra se compõe principalmente de ferro.

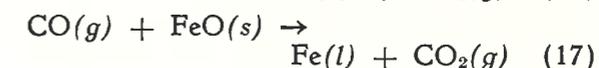
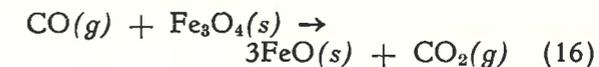
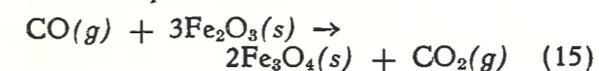
FABRICAÇÃO DO FERRO

A fabricação do ferro é um excelente exemplo de redução química em escala industrial. O processo é realizado em um enorme reator vertical, chamado alto forno, que tem realmente uma grande altura. As matérias primas — minério de ferro, calcário e coque — são introduzidas pela parte superior do forno e o oxigênio é injetado pela parte inferior. O minério de ferro (digamos o Fe_2O_3) é a fonte de ferro. O calcário reage com a areia (SiO_2) contida no minério e a elimina sob a forma de silicato de cálcio fundido. Este constitui a escória. O coque fornece o agente redutor, o carbono, o qual, à medida que queima, liberta o calor necessário para manter a alta temperatura requerida.

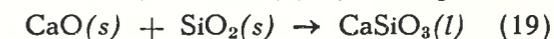
Vejamos uma versão simplificada do que acontece num alto forno. À medida em que a mistura de minério, calcário e coque vai descendo pelo forno, encontra o oxigênio ascendente. Forma-se então o monóxido de carbono,

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g) + 52,8 \text{ kcal} \quad (14)$$

e este ao subir, reduz progressivamente o Fe_2O_3 , primeiramente a Fe_3O_4 , depois a FeO e finalmente a Fe . As reações se realizam sucessivamente, à medida em que os sólidos vão descendo pelo forno:



Como as reações (15), (16) e (17) requerem temperaturas cada vez mais elevadas, a temperatura do alto forno é mantida mais elevada na sua base, onde é suficientemente elevada para que o ferro impuro, saturado com carbono, seja coletado sob forma líquida (fundido). A areia contida no minério é removida como silicato de cálcio, $CaSiO_3$, que constitui a escória. Isto se passa através da reação com calcário, $CaCO_3$.



O $CaSiO_3$ fundido é menos denso do que o ferro fundido e flutua sobre ele. Um alto forno médio, com uma produção diária de 750 toneladas de ferro, produz cerca de 410 toneladas de escória. Esta escória é muitas vezes empregada na fabricação de cimento e quando contém fósforo suficiente, é utilizada na fabricação de fertilizantes.

Quando o ferro impuro esfria, produz um sólido chamado ferro bruto ou ferro fundido. É muito quebradiço e não pode ser usado quando se necessita grande resistência mecânica. O ferro bruto é transformado em aço pela combustão da maior parte do carbono, enxôfre e fósforo contidos nessa mistura. Atualmente utilizam-se quatro tipos de fornos na fabricação do aço: o Siemens-Martin (43% da fabricação do Brasil), o forno de arco elétrico (10%), o conversor Bessemer (17%) e o forno LD, também chamado conversor a oxigênio (30%)*. Estes fornos diferem entre si na parte mecânica, mas o processo químico que ocorre é semelhante.

O processo de eliminação das impurezas é mais lento no processo Siemens-Martin. Como conseqüência, há bastante tempo para se analisar a mistura em reação e adicionar os aditivos necessários para se obter a composição química desejada. Empregam-se frequentemente manganês, vanádio e cromo; as propriedades do aço obtido dependem da quantidade de carbono que sobrou e do tipo e quantidade dos elementos adicionados. O aço doce, por exemplo, contém 0,08—0,18% em peso de car-

* As porcentagens indicadas correspondem a dados provenientes do Boletim IBS (março, 1968).

bono; o aço para construção, 0,15—0,25%; e o aço duro, 1—1,2%.

O forno de arco elétrico é empregado para a obtenção de aços especiais. Ele evita problemas de contaminação causados pelos combustíveis.

O conversor de Bessemer é o método mais antigo e também o mais rápido (cerca de 15 minutos para cada carga). Contudo, a grande velocidade tem seus inconvenientes, pois não há tempo para se efetuar análises e nem para um controle rigoroso das quantidades de aditivos.

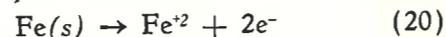
FERRUGEM

Uma propriedade bastante conhecida do ferro é sua tendência a regenerar o óxido do qual se originou. Na verdade, de cada quatro homens que trabalham na indústria do aço, um se dedica a fabricar o ferro que deve substituir aquele perdido sob a forma de ferrugem! Isto demonstra a importância da corrosão. Qual é a natureza química da ferrugem e como pode ser controlada? Em primeiro lugar, o enferrujamento é um caso particular da corrosão, onde o metal corroído é o ferro e o agente corrosivo é o oxigênio. Constatase experimentalmente que H_2O e O_2 são necessários; $H^+(aq)$ acelera a reação; alguns metais, como o Zn, previnem a corrosão e outros, como o cobre, a aceleram; a existência de tensões (como as que são produzidas quando o ferro é recurvado) comumente acelera a reação.

Como essas observações podem ser interpretadas? O mecanismo proposto que parece ser o mais promissor é um processo que compreende várias etapas, representado pela seguinte seqüência de reações: (1) o ferro atua como anodo cedendo dois elétrons e formando o Fe^{2+} , íon ferroso; (2) os elétrons são captados pelos íons $H^+(aq)$ formando transitariamente átomos neutros H; (3) os átomos H são imediatamente oxidados pelo O_2 formando H_2O ; (4) o Fe^{2+} é oxidado pelo O_2 , na presença de H_2O , formando a ferrugem. A ferrugem não é um composto simples, mas parece ser um hidrato indeterminado do Fe_2O_3 , ao qual frequentemente se atribui a fórmula $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Os ácidos contidos nos sucos de frutas catalizam a formação de ferrugem porque fornecem $H^+(aq)$ que aceita os elétrons do ferro, provocando uma dissolução mais rápida. O oxigênio gasoso é necessário para oxidar Fe^{2+} a Fe_2O_3 . A presença de água facilita a migra-

ção do Fe^{2+} do local da reação. A diminuição da concentração de Fe^{2+} , resultante da migração, favorece a formação de novas quantidades. Este mecanismo está apoiado na seguinte observação: quando o suprimento de O_2 é pequeno (debaixo da cabeça de um rebite) o ferro é corroído num local (haste do rebite), mas a ferrugem se acumula onde há abundância de oxigênio (na parte externa da cabeça do rebite). Podemos supor que a haste seja consumida pela semi-reação



que ocorre em soluções ácidas, como por exemplo água da chuva impregnada com CO_2 . Depois o Fe^{2+} formado pode ser arrastado à superfície, onde a oxidação o converte em $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Uma explicação semelhante poderia justificar a observação de que canos de ferro enterrados em solos que contêm cinzas enferrujam-se rapidamente. As cinzas geralmente contêm óxidos geradores de ácidos, que aceleram a dissolução do ferro.

PREVENÇÃO DA CORROSÃO

Os efeitos dos metais sobre a velocidade do enferrujamento também apoiam a teoria acima, e sugerem uma maneira de deter a corrosão. Quando o zinco é posto em contacto íntimo com o ferro, este não se corroe mas o zinco se oxida. Acredita-se que o zinco, com E^0 mais positivo do que o do ferro, ceda elétrons a este, evitando a sua dissolução. Este tipo de proteção é chamado proteção catódica e tem grande variedade de aplicações. Por exemplo, os cascos dos navios são assim protegidos do ataque da água do mar. Utiliza-se também o magnésio, em lugar do zinco, mas o princípio é o mesmo. Blocos de magnésio, facilmente substituíveis, são ligados aos cascos de navios, sofrendo eles a oxidação e protegendo os cascos. O ferro recoberto de zinco (chapa galvanizada) fornece um segundo exemplo. Felizmente a oxidação do zinco não progride muito, porque quando reage com o oxigênio e água em presença de CO_2 , forma-se uma camada protetora de carbonato básico de zinco. Assim, o zinco se autoprotege e, ao mesmo tempo, oferece proteção catódica ao ferro subjacente.

Alguns metais, como o cobre ou estanho, em contacto com o ferro, aceleram o seu enferrujamento. A razão disto é que nessa situação a reação dos elétrons com $H^+(aq)$ é mais rápida do que no ferro sozinho. Assim, o efeito

produzido é o de retirar elétrons do ferro, acelerando a velocidade com que este se transforma em Fe^{2+} . Como o estanho é inerte aos agentes atmosféricos, um pedaço de ferro totalmente recoberto por esse elemento fica a salvo do enferrujamento. Contudo, se a proteção de estanho for gretada, o enferrujamento dar-se-á com maior velocidade do que se não houvesse estanho presente. Dessa maneira se explica porque as latas, que são feitas de ferro recoberto por estanho, enferrujam-se rapidamente uma vez começado o processo.

Uma das maneiras mais fáceis de evitar o enferrujamento de objetos de ferro é isolá-los do contacto do O_2 e da H_2O , o que pode ser conseguido pintando-se ou recobrindo-se o objeto com graxa. A única precaução necessária é recobri-lo totalmente, pois um isolamento apenas parcial de nada adianta. Observa-se que um rebite não enferruja se houver uma boa camada de tinta sobre sua cabeça, de maneira a impedir a entrada da solução corrosiva.

22-3.7 Cbalto

Este elemento não é mencionado com frequência, embora tenha importância prática. Provavelmente sua maior aplicação está no campo das ligas, incluindo alguns aços inoxidáveis. O cobalto puro é quase tão magnético quanto o ferro e ligado com alumínio, níquel, cobre e ferro, forma a chamada liga Alnico, adquirindo uma magnetização permanente superior à do ferro.

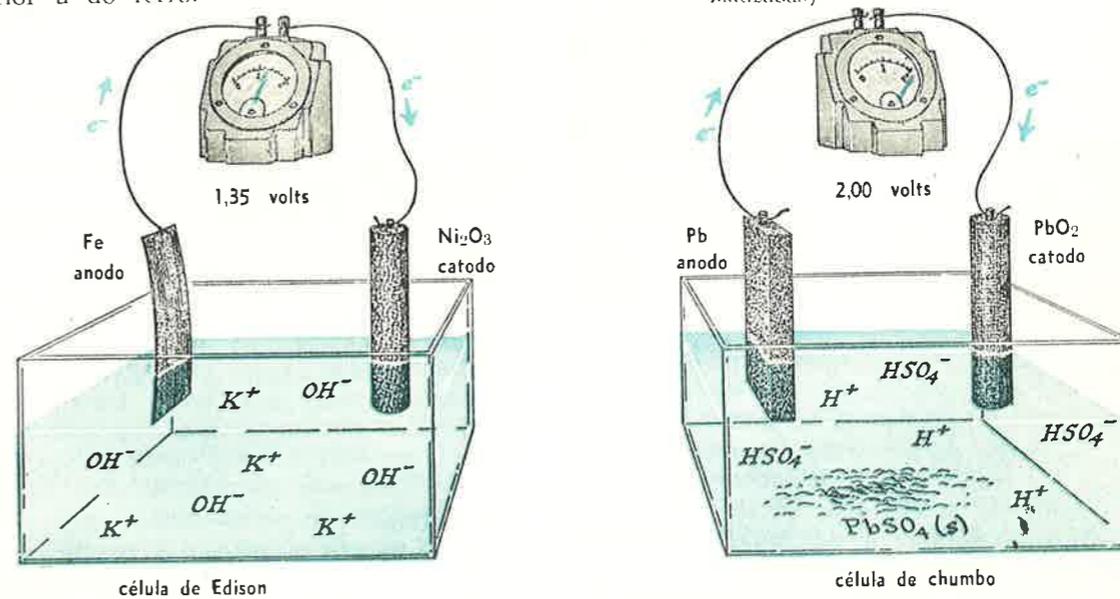
Nos seus compostos mais comuns, o cobalto tem número de oxidação +2. Um exemplo é o cloreto cobaltoso. As soluções diluídas desse sal têm cor rosa muito clara; o sal desidratado apresenta cor azul profunda. Essa mudança de cor, devida à substituição de algumas moléculas de água que se achavam ligadas ao Co^{2+} por íons Cl^- (para formar um íon complexo), é aproveitada na chamada "tinta invisível", cuja cor aparece pelo aquecimento. Essa propriedade é aproveitada também na fabricação de dispositivos sensíveis à previsão do tempo; emprega-se uma tira de papel com o sal azul, o qual se torna rosado quando aumenta a umidade, indicando a possibilidade de uma chuva próxima.

Em seus compostos complexos, dos quais são conhecidos alguns milhares, o Co se apresenta quase invariavelmente com número de oxidação +3. Ao que parece, o Co^{3+} acompanhado de seis ligantes é particularmente estável. Complexos de cobalto têm importância bioquímica; algumas reações enzimáticas realizam-se através de mecanismos que os incluem. Embora sejam necessários apenas traços, a presença de cobalto é essencial na alimentação.

22-3.8 Níquel

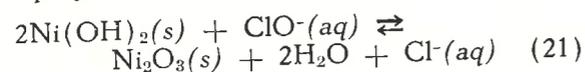
Alguns países usam na fabricação de moedas uma liga de 25% de níquel e 75% de cobre.

Fig. 22.10 — Células de Edison e de chumbo (tesquematizadas)



Outras ligas importantes são aço-níquel, que é duro e resistente à corrosão, o metal Monel (60% Ni, 40% Cu), que não é atacado pelos ácidos, e o níquel-cromo (60% Ni, 25% Fe e 15% Cr), mencionado na Seção 22-3.4. O níquel finamente dividido é usado como catalisador de hidrogenações, ou seja, a adição de hidrogênio a uma dupla ligação de átomos de carbono. Esse processo tem importância na indústria de alimentos, pois converte óleos vegetais comestíveis, como o óleo de algodão, em gorduras sólidas. As cadeias carbônicas dos óleos vegetais têm duplas ligações que tendem a se oxidar, dando origem a produtos de odor desagradável. Quando se adiciona H₂ às duplas ligações, a cadeia carbônica fica saturada, produzindo uma gordura com melhores qualidades para cozinhar. As margarinas são exemplos de produtos de hidrogenação catalítica.

O níquel tem número de oxidação +2 na maioria de seus compostos, mas é possível obter-se um número de oxidação mais elevado através do aquecimento de Ni(OH)₂ com íons hipoclorito em solução básica. O íon hipoclorito, ClO⁻, é um dos mais fortes oxidantes em solução básica. Há muita discussão sobre a fórmula do sólido negro que se forma, mas vamos designá-la por Ni₂O₃ e escrever a equação



O óxido de níquel (III) é importante por atuar como agente oxidante no acumulador de Edison, mostrado na Figura 22-10. A Tabela 22-IV compara a bateria de Edison com a de chumbo, comumente chamada "acumulador de chumbo". Em ambas, os produtos da reação são sólidos e ficam aderidos aos eletrodos; as baterias podem ser recarregadas invertendo-se o fluxo de corrente elétrica por meio de um dispositivo externo, como por exemplo um gerador de corrente contínua. "Carregar a bateria" significa simplesmente inverter a semi-reação que se processa nos eletrodos. Deve-se observar que durante a descarga da bateria de Edison não há consumo de eletrólito, ou seja, a concentração do hidróxido de potássio permanece constante. Nos acumuladores de chumbo, ao contrário, o eletrólito (ácido sulfúrico) é consumido durante a descarga e regenerado durante a carga. Essa variação da concentração de H₂SO₄ durante o uso desses acumula-

dores fornece um meio de se testar o estado da bateria. Mede-se com um densímetro a densidade da solução de eletrólito a fim de se verificar quanto do H₂SO₄ foi consumido. Evidentemente esse método não pode ser empregado para testar o estado de uma bateria de Edison, uma vez que a concentração de seu eletrólito permanece constante.

Tabela 22-IV.

COMPARAÇÃO ENTRE AS BATERIAS DE EDISON E DE CHUMBO

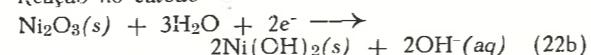
	ÉDISON	CHUMBO
Agente oxidante	Ni ₂ O ₃	PbO ₂
Agente redutor	Fe	Pb
Eletrólito	KOH	H ₂ SO ₄
Voltagem (uma célula)	1,35 volts	2.0 volts
Características	pequeno peso	pesada
	voltagem constante durante o uso.	voltagem variável durante o uso.
	cara	barata
	a necessidade de recarga não pode ser prevista.	a voltagem e a densidade do H ₂ SO ₄ indicam quando é necessária a recarga.

BATERIA DE EDISON (DURANTE A DESCARGA)

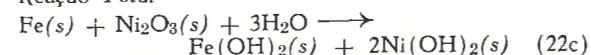
Reação no anodo



Reação no catodo

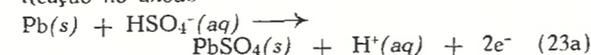


Reação Total

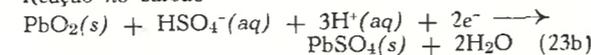


BATERIA DE CHUMBO (DURANTE A DESCARGA)

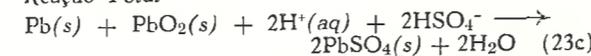
Reação no anodo



Reação no catodo



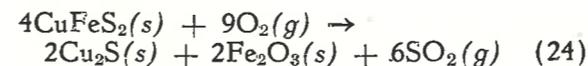
Reação Total



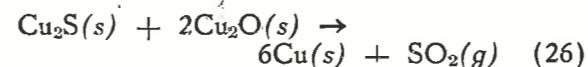
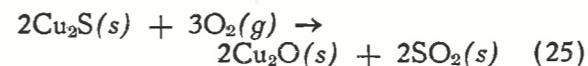
As baterias de Edison são mais caras do que as de chumbo, mas têm a vantagem de serem mais leves e, portanto, de gerarem maior quantidade de eletricidade por unidade de massa. São também mais resistentes aos choques mecânicos. As desvantagens de seu emprego residem no preço e na dificuldade em se determinar quando devem ser recarregadas.

22-3.9 Cobre

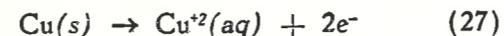
Este elemento ocorre na natureza sob forma livre (cobre nativo) e como constituinte de diversos compostos, tais como óxidos, sulfetos e carbonatos. Seu mineral principal é a calcopirita, CuFeS₂, do qual o cobre é extraído pela ustulação (aquecimento ao ar) seguida de redução. A reação de ustulação pode ser escrita:



Forma-se um subproduto importante, o SO₂, que pode ser convertido em H₂SO₄. Também se forma Fe₂O₃, que é subsequentemente removido pela adição de areia e aquecimento num forno. A areia fornece o SiO₂ que se combina com o óxido de ferro, formando uma escória de silicato de ferro de baixo ponto de fusão. Após separar a escória, o Cu₂S é aquecido em corrente de ar, formando sucessivamente:



O cobre obtido por esse processo tem uma pureza de aproximadamente 99%, mas ainda não está suficientemente puro para a maior parte de suas aplicações, especialmente aquelas que envolvem a condutibilidade elétrica. Para refinar mais o cobre, coloca-se-o como anodo de uma célula eletrolítica que contém solução de sulfato de cobre. Controlando-se cuidadosamente a voltagem, para regular as semi-reações que podem ocorrer, o cobre é transferido do anodo (onde é 99% puro) para o catodo, onde se deposita com 99,999% de pureza. No anodo ocorre a oxidação do cobre,



juntamente com a de outros metais (como a do Fe) que são mais facilmente oxidáveis do que ele. Os elementos que se oxidam menos do que o cobre (como prata e ouro) simplesmente vão se separando e caindo sob o anodo, formando a chamada "lama do anodo". Esta é posteriormente tratada para se recuperar e isolar esses valiosos subprodutos. No catodo ocorre a redução e se a voltagem estiver bem regulada, apenas o cobre é reduzido.

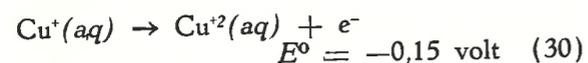
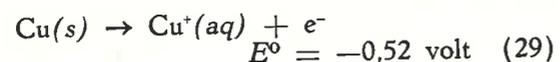


Evidentemente, ao fim de certo tempo a solução de sulfato de cobre precisa ser renovada, porque nela vão se acumulando íons indesejáveis, como Fe²⁺, que não são reduzidos porque a voltagem empregada favorece somente a redução do Cu²⁺.

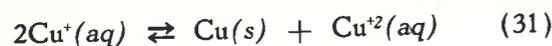
Nos seus compostos, o cobre tem usualmente número de oxidação +2, cobre II ou cúprico e ocasionalmente, número de oxidação +1, cobre I ou cuproso. O composto mais conhecido do cobre II é o CuSO₄·5H₂O. A coloração azul desse sólido deve-se à presença do íon Cu²⁺ hidratado por quatro das cinco moléculas de H₂O que o rodeiam, dispostas nos quatro vértices de um quadrado. Esse íon existe também em soluções aquosas, mas com mais duas moléculas de H₂O, que ficam mais distantes e dispostas ao longo de um eixo perpendicular ao quadrado. Quando as soluções de sal cúprico são tratadas com excesso de amônia, a cor muda para um azul profundo. Essa mudança é atribuída à formação do íon complexo tetramin cobre (II), usualmente escrito Cu(NH₃)₄²⁺, mas que provavelmente contém ainda duas moléculas de H₂O coordenadas com o cobre. O íon cúprico é tóxico para microrganismos, sendo pois empregado para evitar o crescimento de algas (nos tanques) e de fungos e bactérias (nas videiras). A calda bordaleza empregada para pulverizar videiras e plantações de batatas é preparada com sulfato de cobre e cal.

O estado de oxidação +1 do cobre é encontrado somente em complexos ou em compostos pouco solúveis. A razão disto é que, em solução aquosa, o íon cuproso é instável e se desproporciona em íon cúprico e cobre metálico. Isto ocorre porque o íon cuproso passando a cúprico é um agente redutor mais forte do que o cobre passando a íon cuproso. O exercício

seguinte, utilizando os valores de E^0 , explica mais quantitativamente:



Como a reação (30) tem um E^0 mais positivo do que (29) ela pode forçar a reversão da reação (29), transferindo um elétron de um íon Cu^+ para outro íon Cu^+ . A reação total, obtida pela subtração da reação (29) da (30) é:



a qual tem $E^0 (-0,15) - (-0,52) = +0,37$ volt. O valor positivo de E^0 significa que a reação pode ocorrer espontaneamente da esquerda para a direita.

22-3.10 Zinco

Já mencionamos o zinco como o membro irregular da quarta fileira dos elementos de transição, situado no final da mesma. Na Seção 17-2.3, vimos seu emprêgo como constituinte de uma classe de ligas importantes, denominadas latões, assim como sua utilização na "galvanização" do ferro, protegendo-o do enferrujamento. O ferro galvanizado é obtido pela

imersão do objeto de ferro em zinco fundido, para que se forme uma camada de zinco que recubra completamente o ferro. Quando exposto prolongadamente ao ar na presença de CO_2 , forma-se na superfície do zinco uma fina camada protetora de carbonato básico de zinco (hidróxicarbonato de zinco). Quando aparece um furo na superfície, expondo o ferro subjacente, este não se enferruja como acontece no caso do ferro recoberto por estanho. Ao contrário, a nova superfície de zinco reage com CO_2 , O_2 e H_2O do ar, formando uma camada de hidroxicarbonato de zinco que veda o furo.

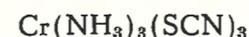
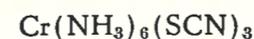
Outro composto importante de zinco é o sulfeto, ZnS . Constitui o mineral chamado blenda, uma das principais fontes de obtenção do zinco, além de ser o material luminescente empregado na tela dos aparelhos de televisão. O sulfeto de zinco é um semicondutor e, quando um feixe de elétrons atinge a tela, os elétrons do sulfeto de zinco sólido adquirem energia suficiente para se deslocarem através do ZnS , como o fazem os elétrons nos metais. Quando estes elétrons encontram um centro de atração, normalmente próximo do átomo de uma impureza colocada propositadamente, eles são fixados e libertam energia sob forma de luz visível. Esse fenômeno, chamado fluorescência, torna possível a conversão de uma frequência de energia luminosa em outra. A cor da fluorescência observada depende da maneira pela qual se prepara o ZnS e da natureza das impurezas presentes.

PERGUNTAS E PROBLEMAS

- Por que os elementos de números atômicos compreendidos entre 21 e 30 constituem um grupo especial e foram estudados em conjunto neste capítulo?
- Escreva a representação orbital de:
 - Cromo,
 - Molibdênio,
 - Tungstênio.
- Que propriedades dos elementos de transição fazem com que eles sejam classificados como metais?

- O íon ferroso, ferro(II), forma um complexo com seis íons cianetos, CN^- ; o complexo octaédrico formado é chamado ferrocianeto. O íon férrico, ferro(III), forma um complexo com seis íons cianetos; o complexo octaédrico formado é chamado ferricianeto. Escreva as fórmulas estruturais dos íons ferrocianeto e ferricianeto.
- Desenhe as diferentes estruturas para um complexo octaédrico de cobalto contendo quatro grupos NH_3 e dois NO_2 .

- Desenhe as estruturas dos compostos



(SCN^- é o íon tiocianato). Para ambos os compostos, considere o número de oxidação do cromo +3 e o número de coordenação 6. De acordo com isto, faça previsões sobre:

- a solubilidade desses compostos em água;
 - seus pontos de fusão relativos;
 - a condutibilidade relativa em fase líquida.
- Por que NH_3 forma facilmente complexos e o NH_4^+ não o faz?
 - Copie a Figura 15-13. Prolongue a abscissa e acrescente as energias de ionização dos elementos de transição. Complete o período com as seguintes energias de ionização: Ga, 138; Ge, 187; As, 242; Se, 225; Br, 273; Kr, 322; Rb, 96 kcal/mol.
 - Os volumes ocupados por um mol de átomos (no estado sólido) de alguns elementos do quarto período são os seguintes: K, 45,3; Ca, 25,9; Sc, 18,0; Br, 23,5; e Kr, 32,2 ml/mol de átomos. Calcule o volume atômico (volume por mol de átomos) para cada um dos metais de transição do quarto período. Represente graficamente os volumes atômicos calculados e aqueles dados acima, em função dos respectivos números atômicos.
 - O óxido crômico, Cr_2O_3 , usado como pigmento verde, é frequentemente fabricado pela reação entre $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(s)$ e $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$, produzindo $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$, $\text{NaCl}(s)$, $\text{N}_2(g)$, e $\text{H}_2\text{O}(g)$. Escreva a equação balanceada e calcule quanto pigmento pode ser fabricado a partir de $1,0 \times 10^2$ kg de dicromato de sódio.
 - O hidróxido crômico, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, é um composto pouco solúvel em água. Geralmente está hidratado e não tem a composição definida representada pela fórmula

acima. É bastante solúvel tanto em ácidos fortes como em bases fortes.

- Escreva uma equação que mostre os íons produzidos pela pequena quantidade de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que se dissolve.
 - Explique, usando o princípio de Le Chatelier, porque o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é mais solúvel em ácidos fortes do que em água.
 - Qual o significado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ se dissolver tanto em bases como em ácidos?
- Qual o número de oxidação do manganês em cada um dos seguintes compostos ou íons: $\text{MnO}_4^-(aq)$; $\text{Mn}^{2+}(aq)$; $\text{Mn}_3\text{O}_4(s)$; $\text{MnO}_2(s)$; $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$; $\text{MnCl}_2(s)$; $\text{MnF}_3(s)$?
 - Manganês(III), $\text{Mn}^{3+}(aq)$, desproporciona-se espontaneamente em $\text{Mn}^{2+}(aq)$ e $\text{MnO}_2(s)$. Balanceie a equação da reação.
 - Consulte os valores de E^0 na Tabela 22-III para prever o que aconteceria se um pedaço de ferro fosse colocado em uma solução 1 M de Mn^{2+} e um pedaço de manganês em uma solução 1 M de Fe^{2+} . Caso ocorra alguma reação, escreva a equação correspondente.
 - O ferro existe em duas formas cristalinas, uma a 20°C (cubo de corpo centrado, com 2,86 Å de aresta) e a outra a 1100°C (cubo de faces centradas, com 3,63 Å de aresta).
 - Desenhe as células unitárias mostrando os nove átomos necessários para a célula de corpo centrado e os catorze átomos para a célula de faces centradas (Veja a Figura 21-2).
 - Dê o número de células unitárias com as quais cada átomo participa (em cada estrutura).
 - Quantos átomos há em cada célula unitária, se levarmos em conta que alguns são compartilhados por duas ou mais células adjacentes?

- (d) Calcule o volume da célula unitária e, levando em conta a resposta da parte (c), o volume por átomo (em cada estrutura).
- (e) Que conclusão pode ser tirada sobre o "tamanho efetivo" de um átomo de ferro?
16. Um dos minérios mais importantes do cobalto é $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Que quantidade desse minério é necessária para preparar 1,0 kg de Co?
17. O níquel tetracarbonila, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, ferve a 43°C e utiliza os orbitais sp^3 do Ni para as ligações. Dê razões que justifiquem o seguinte:
- (a) forma um sólido molecular;
- (b) a molécula é tetraédica;
- (c) as ligações com outras moléculas são do tipo de van der Waals;
- (d) no estado líquido não conduz eletricidade;
- (e) não é solúvel em água.
18. Escreva equações balanceadas que indiquem a dissolução do $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ em $\text{NH}_3(aq)$ e a reprecipitação pela adição de ácidos.
19. O sulfeto cúprico, sulfeto de cobre(II), reage com ácido nítrico quente produzindo óxido nítrico gasoso, NO, e enxofre elementar. Somente se modificam os números de oxidação do S e do N. Escreva a equação balanceada para a reação.
20. A solubilidade do iodeto de cobre(II), CuI_2 , é 0,004 g/litro. Determine o valor do produto de solubilidade.

CAPÍTULO 23

Alguns Elementos da Sexta e da Sétima Linhas

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-															
		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 Ac	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 Lw		

23-1 A SEXTA LINHA DA TABELA PERIÓDICA

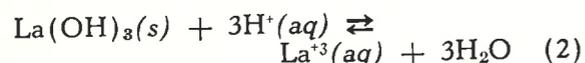
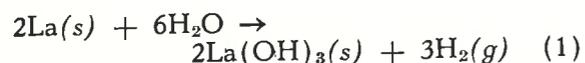
Os elementos de transição da quinta linha assemelham-se bastante aos da quarta e a não ser pelo preenchimento de orbitais $4d$ em lugar de $3d$, suas estruturas eletrônicas são essencialmente as mesmas. Na sexta linha, já a partir do elemento 58 há uma diferença: os orbitais f começam a ser preenchidos, formando os próximos catorze elementos, antes que sejam ocupados os orbitais d , responsáveis pelos elementos de transição típicos. Neste capítulo serão discutidos aqueles catorze elementos e alguns da sétima linha.

23-1.1 Os Lantanídeos ou Terras Raras

Os lantanídeos, ou terras raras, constituem o grupo formado pelo lantânio e os catorze elementos que o seguem. Esses elementos, bastante semelhantes ao lantânio no seu comportamento químico, incluem o cério, o praseodímio, o neodímio, o promécio, o samário, o európio, o gadolínio, o disprósio, o hólmio, o érbio, o túlio, o itérbio e o lutécio (números atômicos 58 a 71). Foram denominados terras raras em virtude de terem sido obtidos a partir

de seus óxidos, antigamente chamados "terras", e também porque estes óxidos eram bastante raros. Durante a década de 40 a técnica de separação desses elementos se desenvolveu a tal ponto, que eles deixaram de ser tão raros. A característica principal desses elementos está na semelhança de suas propriedades químicas. Por exemplo, são todos metais reativos (mais ou menos como o cálcio) e reagem violentamente com água, libertando hidrogênio. Todos formam tri-hidróxidos básicos, pouco solúveis na água e solúveis nos ácidos.

Por exemplo,



E, em reações semelhantes,

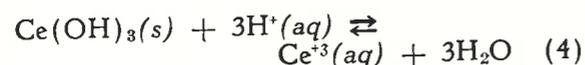
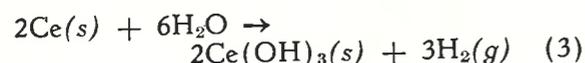
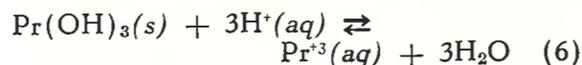
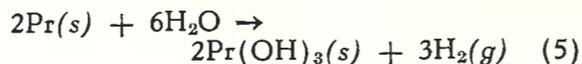


Tabela 23-1.

ALGUMAS PROPRIEDADES DO LANTÂNIO E DOS LANTANÍDIOS

ELEMENTO	Z	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA MAIS EXTERNA	ESTADOS DE OXIDAÇÃO	E° $M \rightarrow M^{+3} + 3 e^-$	RAIO DO ÍON +3
La	57	$5d^1 6s^2$	+3	2.52 volts	1.15 Å
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	+3, +4	2.48	1.11
Pr	59	$4f^3 6s^2$	+3, +4	2.47	1.09
Nd	60	$4f^4 6s^2$	+3	2.44	1.08
Pm	61	$4f^5 6s^2$	+3	2.42	1.06
Sm	62	$4f^6 6s^2$	+2, +3	2.41	1.04
Eu	63	$4f^7 6s^2$	+2, +3	2.41	1.03
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3	2.40	1.02
Tb	65	$4f^9 6s^2$	+3, +4	2.39	1.00
Dy	66	$4f^{10} 6s^2$	+3	2.35	0.99
Ho	67	$4f^{11} 6s^2$	+3	2.32	0.97
Er	68	$4f^{12} 6s^2$	+3	2.30	0.96
Tm	69	$4f^{13} 6s^2$	+3	2.28	0.95
Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	+2, +3	2.27	0.94
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	2.25	0.93



Explica-se a grande semelhança nas propriedades dos lantanídeos pelo fato de terem configurações eletrônicas semelhantes nos orbitais externos $6s$ e $5d$. Isso acontece porque, nessa região da tabela periódica, os elétrons adicionados vão para os orbitais $4f$ que, estando mais internamente colocados, ficam protegidos pelos elétrons dos orbitais mais externos. Assim, o aumento de número de elétrons $4f$ quase não tem influência sobre as propriedades químicas dos átomos. Os elétrons adicionados não são de valência, pois não formam pares e nem podem ser removidos facilmente.

As pequenas diferenças existentes entre esses elementos são devidas a ligeiras modificações no tamanho dos átomos, causados pelo aumento da carga nuclear. A separação dos lantanídeos baseia-se numa hábil exploração dessas pequenas diferenças de propriedades. A Tabela 23-1 compara algumas propriedades de vários lantanídeos. Como pode ser observado, o número de oxidação +3 é o mais comum e

o mais característico. Outra observação a ser feita é a progressiva diminuição no tamanho do íon M^{+3} , indicado na última coluna da Tabela. Este decréscimo é chamado "contração lantanídea" e é devido ao fato de a carga nuclear aumentar através da série (e, conseqüentemente, aumentar a atração pelos elétrons) e de os elétrons adicionados não se alojarem nos orbitais externos, onde seu efeito seria o de aumentar o tamanho do átomo.

nor do que $10^{-12} M$) adiciona-se solução $0,01 M$ de cloreto de lantânio, LaCl_3 , e solução $0,1 M$ de fluoreto de hidrogênio, HF . Forma-se um precipitado de fluoreto de lantânio, que arrasta a maior parte do gadolínio radioativo. Explique em termos da semelhança entre os íons lantânio e gadolínio.

23-1.2 Ocorrência e Preparação

Os minerais mais importantes dos lantanídeos são a monazita (fosfatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm e ainda óxido de tório), a cerita e a gadolinita (silicatos desses elementos). Apesar de ser muito difícil isolar esses elementos devido a semelhança entre suas propriedades químicas, conseguem-se resultados satisfatórios por meio de cristalização fracionada, formação de complexos ou adsorção e eluição seletivas com resinas de troca iônica (cromatografia).

EXERCÍCIO 23-1

- Balancie a equação da reação entre neodímio metálico e cloro gasoso.
- A 0°C e uma atmosfera de pressão quantos litros de cloro gasoso reagiriam com 14,4g do metal?

EXERCÍCIO 23-2

A uma solução que contém "traços" de gadolínio radioativo, $\text{Gd}^{3+}(aq)$ (concentração me-

23-2 A SÉTIMA LINHA DA TABELA PERIÓDICA

A última linha da tabela periódica tem como característica especial o fato de todos os seus elementos terem núcleos radioativos. Essa propriedade, contudo, não influi diretamente sobre o comportamento químico desses elementos. Tanto a massa como a carga nuclear influem nas propriedades químicas dos átomos, mas o fato de um núcleo poder explodir a qualquer momento (ou seja, realizar uma transformação radioativa) não é do "conhecimento" dos elétrons que o envolvem. Podemos comparar essa situação com a do empacotamento de ovos numa caixa. A quantidade de ovos que podem ser colocados na caixa dependerá exclusivamente do tamanho e do formato dos mesmos, não importando se estão destinados à alimentação ou se, fecundados, vão para uma incubadeira. Do mesmo modo que é impossível distinguir um ovo fecundado de outro não fecundado (a menos que nesse instante saia deste último um pintinho), assim, também as propriedades químicas de um átomo nada têm a ver com a estabilidade de seu núcleo.

Não obstante, há um interesse especial nas propriedades químicas dos elementos da sétima

fileira, interesse esse, diretamente ligado à instabilidade nuclear. Como mencionamos no Capítulo 7, o conteúdo de energia de um núcleo é de ordem de grandeza muitas vezes superior ao de uma reação química. Se este conteúdo de energia nuclear fosse convertido em trabalho, teríamos ao nosso dispor quantidades enormes de energia. Até o presente, os núcleos radioativos de alguns elementos da sétima fileira têm sido bastante úteis nas tentativas de se conseguir um domínio e um controle da energia nuclear.

Tanto os combustíveis químicos como os nucleares devem ser purificados para aumentar sua eficiência. A purificação dos elementos do sétimo período representa um problema extremamente difícil e sua solução vem exigindo a colaboração de químicos e físicos.

23-2.1 A Ocorrência dos Elementos da Sétima Linha

Somente cinco elementos da sétima linha são encontrados na natureza: rádio, actínio, tório.

protactínio e urânio. Um dos avanços mais significativos da ciência na primeira metade deste século foi a síntese de dez novos elementos deste período: frâncio, netúnio, plutônio, amerício, berquélio, cúrio, califórnio, einstênio, fêrmio e mendelêvio. Os métodos empregados para aumentar a carga nuclear requerem engenhosas aplicações de física. Contudo, tais sínteses não poderiam ter sido efetuadas, não fôsse a solução de alguns difíceis problemas para a qual contribuíram vários dos mais renomados químicos. Até o presente foram preparados os elementos 102 e 103 e a obtenção de novos elementos está sendo pesquisada.

23-2.2 Os Elementos Seguintes ao Actínio

Os elementos mais interessantes do sétimo período vêm depois do actínio. Vários deles são bem conhecidos quimicamente. Os quatro primeiros, actínio, tório, protactínio e urânio, estão colocados na tabela periódica respectivamente sob o lantânio, o háfnio, o tântalo e o tungstênio, pelo fato de se parecerem com esses

elementos em diversas propriedades. Com a descoberta de que se pode sintetizar elementos além do urânio (com Z maior do que 92), sugeriu-se que deveria haver uma série $5f$, análoga à dos lantanídeos. Como consequência, costuma-se colocar os elementos que se seguem ao actínio diretamente sob as terras raras (veja a figura do início do capítulo) e chamá-los "actinídios". A tabela 23-II dá informações sobre os estados de oxidação dos elementos que se seguem ao lantânio, ao lutécio (ou seja, começando com o háfnio), e ao actínio.

A característica mais marcante dos contrastes mostrados pela Tabela 23-II está nos elementos da sétima linha apresentarem a multiplicidade de estados de oxidação própria dos elementos de transição, diferindo pois dos elementos das terras raras, cujos íons têm carga +3. Verifica-se também que o $Ce^{+3}(aq)$ somente pode ser oxidado a $Ce^{+4}(aq)$ por agentes oxidantes extremamente fortes; que o íon estável encontrado nos sais de tório é o $Th^{+4}(aq)$ enquanto que $Th^{+3}(aq)$ não é conhecido. Um outro contraste é o que existe entre

o protactínio e o praseodímio. O estado de oxidação mais importante do protactínio é +5, ao passo que não se conhecem compostos do praseodímio com esse número de oxidação.

É aceito atualmente que os elementos que se seguem ao actínio utilizam o nível de energia $5f$, razão pela qual são considerados os elementos da sétima fileira equivalentes aos lantanídeos.

Tôdas essas afirmações sobre configurações eletrônicas estão baseadas em investigações espectroscópicas efetuadas tanto em átomos gasosos como em íons de certos cristais desses elementos. A Tabela 23-III compara as configurações eletrônicas atualmente aceitas dos actinídios, com as das terras raras correspondentes. Apesar de não serem idênticas, apresentam bastante semelhanças. Não sugerem porém, explicação alguma para a variedade de números de oxidação dos actinídios e a quase constância dos lantanídeos. Talvez uma das conclusões mais significativas a ser tirada das investigações sobre os actinídios, seja que os elementos de transição que utilizam orbitais f não se assemelhem quanto ao comportamento químico, contrariamente ao que se inferiu do estudo das terras raras.

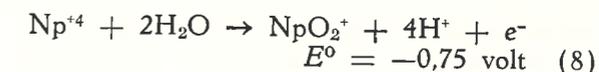
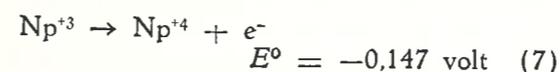
Tabela 23-III.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DOS ÁTOMOS GASOSOS DOS ACTINÍDIOS E LANTANÍDIOS

LANTANÍDIOS		ACTINÍDIOS	
La	$5d^1 6s^2$	Ac	$6d^1 7s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Th	$6d^2 7s^2$
Pr	$4f^3 6s^2$	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$
Nd	$4f^4 6s^2$	U	$5f^3 6d^1 7s^2$
Pm	$4f^5 6s^2$	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$
Sm	$4f^6 6s^2$	Pu	$5f^6 7s^2$
Eu	$4f^7 6s^2$	Am	$5f^7 7s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$

EXERCÍCIO 23-3

Abaixo estão duas semi-reações do netúnio:



Procure no Apêndice 9 um agente que possa oxidar o $Np^{+3}(aq)$ a $Np^{+4}(aq)$, mas não a $NpO_2^+(aq)$.

EXERCÍCIO 23-4

Balanceie a equação da reação entre permanganato, $MnO_4^-(aq)$, e plutônio(III), $Pu^{+3}(aq)$, formando em solução ácida os íons manganoso, $Mn^{+2}(aq)$, e plutônio, $PuO_2^{+2}(aq)$.

EXERCÍCIO 23-5

Plutônio(IV), $Pu^{+4}(aq)$, forma com o íon fluoreto um íon complexo, PuF^{+3} :



Calcule a relação das concentrações Pu^{+4} e PuF^{+3} numa solução preparada com Pu^{+3} $1,0 \times 10^{-3} M$ e cuja concentração de F^- foi ajustada para $0,10 M$. Qual a concentração de P^{+4} no equilíbrio?

A investigação química dos actinídios é dificultada pela extrema instabilidade dos núcleos — uma instabilidade que cresce à medida que os números atômicos se tornam maiores. Esse fenômeno leva a uma radioatividade intensa (tornando necessária a precaução de nos protegermos) e a pequenas quantidades de material para o trabalho. Os actinídios mais pesados são geralmente preparados através do bombardeio de actinídios mais leves por meio de nêutrons, núcleos de hélio (partículas alfa) ou mesmo por núcleos de carbono. Quando os núcleos são muito instáveis, é difícil acumular átomos suficientes para permitir o estudo das propriedades químicas em escala macroscópica, uma vez que o elemento se desintegra ao mesmo tempo em que é produzido. Como consequência, muitas investigações químicas são feitas por técnicas de traçadores, nas quais as reações são efetuadas em escala maior, utilizando-se algum outro elemento mais disponível. Uma idéia sobre o comportamento químico do elemento traçador é fornecida pelo comportamento de sua radioatividade — seja acompanhando o carregador ou sendo perdida nas operações químicas.

Há razões para se acreditar que não serão obtidos muito mais elementos novos. A instabilidade dos núcleos dos últimos elementos sin-

Tabela 23-II.

NÚMEROS DE OXIDAÇÃO ENCONTRADOS EM ALGUNS ELEMENTOS DA SEXTA E SÉTIMA LINHAS

ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS SEGUINTE AO LANTÂNIO		ELEMENTOS DA SEXTA LINHA SEGUINTE AO LUTÉCIO		ELEMENTOS DA SÉTIMA LINHA SEGUINTE AO ACTÍNIO	
Nome	Números de Oxidação*	Nome	Números de Oxidação*	Nome	Números de Oxidação
lantânio	+3	lutécio	+3	actínio	+3
cério	+3, +4	háfnio	+4	tório	+4
praseodímio	+3, +4	tântalo	+5	protactínio	+4, +5
neodímio	+3	tungstênio	+2, +3, +4, +5, +6	urânio	+3, +4, +5, +6
promécio	+3	rênio	+3, +4, +5, +6, +7	netúnio	+3, +4, +5, +6
samário	+2, +3	ósmio	+2, +3, +4, +6	plutônio	+3, +4, +5, +6
europio	+2, +3	irídio	+3, +4, +6	amerício	+3, +4, +5, +6
gadolínio	+3	platina	+2, +4	cúrio	+3
térbio	+3, +4	ouro	+1, +3	berquélio	+3, +4
disprósio	+3	mercúrio	+1, +2	califórnio	+3
hólmio	+3	tálio	+1, +3	einstênio	+3
érbio	+3	chumbo	+2, +4	fêrmio	+3
túlio	+3	bismuto	+3, +5	mendelêvio	+3
itérbio	+2, +3	polônio	+2, +4, +6	102	
lutécio	+3	astatino	(-1)	103	

* O número de oxidação comum está em tipo azul.

tetizados sugere que os novos terão um núcleo tão instável que não sobreviverão o suficiente para serem detectados.

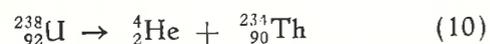
23-2.3 Estabilidade Nuclear e Radioatividade

A propriedade mais característica dos actínidos é a de seus núcleos se desintegrarem em fragmentos mais simples, com velocidade mensurável. Examinemos o problema geral da estabilidade nuclear. No Capítulo 6 mencionamos que os núcleos são constituídos de prótons e nêutrons e que cada núcleo pode ser caracterizado por dois números: o número atômico (número de prótons) e o número de massa (soma do número de prótons e nêutrons). Um certo tipo de núcleo é representado pelo símbolo do elemento correspondente, com o número atômico escrito em baixo, à esquerda, e o número de massa escrito em cima, à esquerda. Assim o símbolo,



representa o núcleo do isótopo do plutônio que contém 94 prótons e $239 - 94 = 145$ nêutrons. Como as forças que existem em um núcleo dependem do número de prótons e de nêutrons, podemos através desses dois números, ter uma idéia aproximada sobre a estabilidade do núcleo.

Em primeiro lugar vamos definir o que entendemos por estabilidade. Consideremos uma amostra inicialmente pura de ${}_{92}^{238}\text{U}$. Independentemente do esta físico ou químico em que se encontram os átomos de urânio, alguns deles irão transmutar-se a cada instante, transformando-se em átomos de tório, pela seguinte reação espontânea:



Note que tanto a carga elétrica como o número total de partículas nucleares (núcleons) se conservam durante a decomposição nuclear. Estudos minuciosos da velocidade dessa transformação demonstraram que, num dado intervalo de tempo, decompõe-se uma fração constante do número de átomos presentes. Essa observação nos permite caracterizar ou descrever a velocidade de desintegração nuclear de uma maneira muito simples: especificamos o tempo necessário para decompor uma dada

fração dos núcleos inicialmente existentes. Usualmente escolhemos o tempo que leva para a desintegração da metade dos núcleos presentes; esse tempo é chamado **meia-vida** do núcleo. Por exemplo, as medidas mostraram que após $4,5 \times 10^9$ anos, a metade dos átomos de ${}_{92}^{238}\text{U}$ presentes em uma amostra transformaram-se em ${}_{90}^{234}\text{Th}$. Um núcleo é considerado estável se sua meia-vida for muito maior que a idade da Terra, que é cerca de 5×10^9 anos. Os núcleos muito instáveis se caracterizam por meias-vidas muito curtas — em alguns casos apenas de frações de segundos.

Voltemos agora ao problema de como a composição do núcleo afeta sua estabilidade. As forças existentes entre as partículas nucleares são muito grandes. A mais conhecida das forças intranucleares é a de repulsão de coulomb que os prótons exercem entre si. Para se ter uma idéia da sua grandeza vamos comparar a força existente entre dois prótons distantes um do outro 10^{-8} cm (como acontece na molécula de hidrogênio) com aquela existente entre dois prótons distantes um do outro 10^{-13} cm (como acontece no núcleo do hélio). No primeiro caso, temos

$$\begin{aligned} \text{força} &= \frac{(\text{carga do próton 1})(\text{carga do próton 2})}{(\text{distância entre os prótons})^2} \\ &= \frac{(+e)(+e)}{(10^{-8})^2} = \frac{e^2}{10^{-16}} = 10^{16}e^2 \quad (11) \end{aligned}$$

onde e é a carga elétrica de um próton. No segundo caso, temos

$$\text{força} = \frac{(+e)(+e)}{(10^{-13})^2} = \frac{e^2}{10^{-26}} = 10^{26}e^2 \quad (12)$$

Pela comparação entre as duas respostas podemos ver que a força de repulsão entre dois prótons contidos num mesmo núcleo é cerca de dez bilhões de vezes maior do que a força de repulsão entre dois prótons contidos em uma molécula de hidrogênio. Para contrabalançar essa enorme repulsão coulombiana e manter, pois, o núcleo coeso, deve haver uma tremenda força atrativa entre os núcleons. A natureza dessa força ainda não é conhecida e permanece como um dos problemas mais importantes da física.

É relativamente fácil considerar a estabilidade nuclear (e portanto, as forças de atração nucleares) em função do número de prótons e nêutrons do núcleo. Para átomos com número atômico menor do que 20, os núcleos mais estáveis são aqueles com igual número de prótons e de nêutrons. Para átomos com o número atômico entre 20 e 83 os núcleos mais estáveis têm mais nêutrons do que prótons. Para átomos com número atômico maior do que 83,

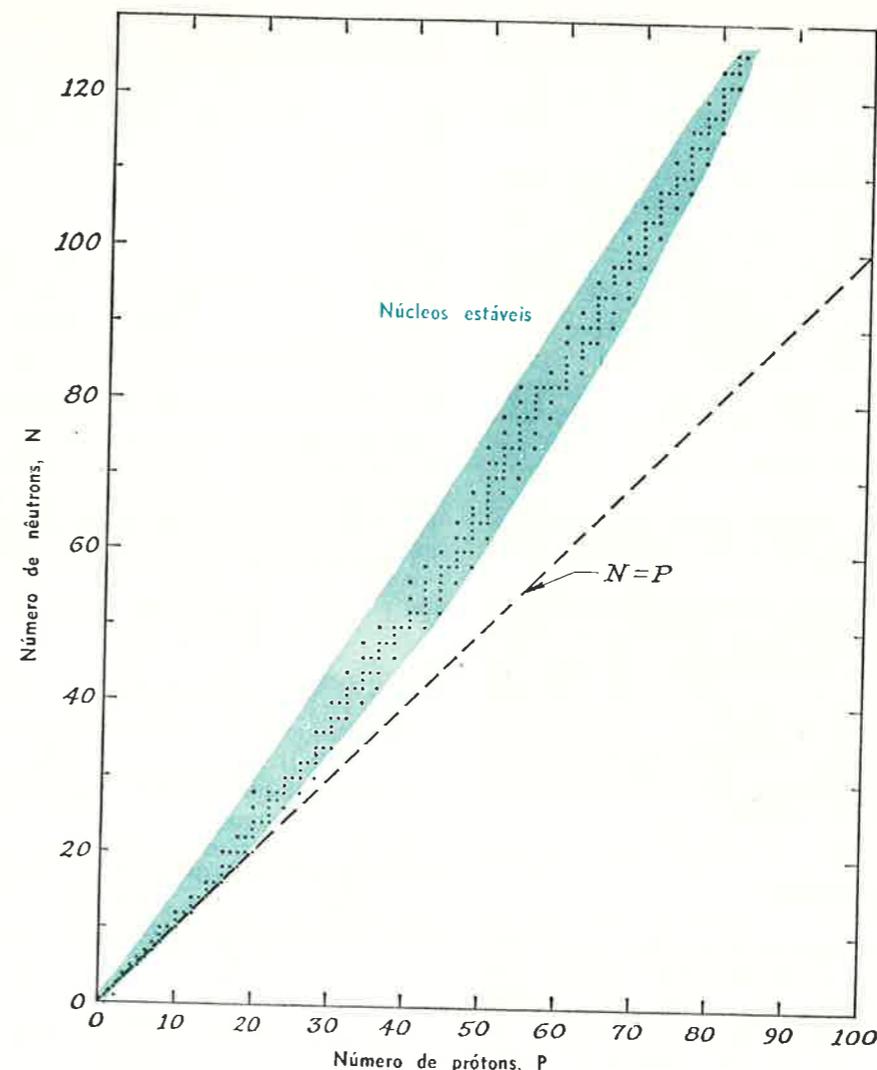


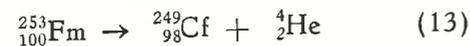
Fig. 23-1 Relação entre o número de nêutrons e prótons em núcleos estáveis. Cada ponto representa um núcleo estável.

23-2.4 Tipos de Radioatividade

Há três maneiras comuns pelas quais um núcleo pode se aproximar da região de estabilidade: (1) emissão de partículas alfa (transmutação α); (2) emissão de partículas beta (transmutação β); (3) captura de um elétron orbital. Já encontramos na equação (10) o primeiro tipo de radioatividade, transmutação α . A emissão de núcleos de hélio, partículas alfa, é uma forma de radioatividade bastante comum entre núcleos com carga maior do que 82, visto que, por esse mecanismo, são convertidos em outros núcleos de menor carga e massa, situados dentro da faixa de estabilidade. Os actínidos, particularmente, sofrem transmutações desse tipo. Por exemplo, o isó-

nenhum núcleo pode ser considerado estável, segundo nossa definição. Estas afirmações estão indicadas na Figura 23-1, onde para todos os núcleos estáveis, o número de nêutrons está colocado num gráfico, em função do número de prótons. Vemos que, à medida em que cresce a carga nuclear, os núcleos estáveis estão numa faixa que se desvia cada vez mais da relação nêutrons/prótons igual à unidade (na linha interrompida, $N = P$). Os núcleos cuja relação nêutrons-prótons cai fora dessa faixa de estabilidade, são radioativos.

topo mais estável do elemento 100, o fêrmio, tem meia-vida de apenas 4,5 dias:



Os núcleos que têm uma relação nêutrons-prótons acima da faixa de estabilidade, frequentemente se transmutam pela emissão de um elétron negativo (partícula beta) proveniente do núcleo. Isto equivale a transformar dentro do núcleo, um nêutron em um próton. Damos abaixo dois exemplos:

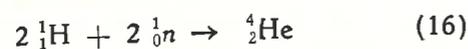


Este tipo de radioatividade, transmutação beta, é encontrado tanto em elementos leves como pesados.

Os núcleos que têm demasiados prótons em relação ao seu número de nêutrons, corrigem essa situação por dois caminhos: capturam um de seus elétrons 1s ou emitem um pósitron (partícula com carga positiva e com massa igual à do elétron). Qualquer que seja o caso, equivale a transformar um próton em um nêutron dentro do núcleo.

23-2.5 Energia Nuclear

Na seção precedente vimos que a estabilidade do núcleo é afetada pela relação nêutron/próton. Entretanto, mesmo entre aqueles considerados estáveis, há uma variação na intensidade das forças que mantêm o núcleo unido. Com a finalidade de estudar a variação da energia de ligação nuclear, imaginemos o processo de construção de um núcleo a partir dos prótons e nêutrons. Vejamos, por exemplo, a seguinte reação hipotética:



Comparemos as massas dos reagentes com as massas dos produtos da reação:

Massa de 2 prótons	=	2	×	1,00759	=	2,01518	g/mol
Massa de 2 nêutrons	=	2	×	1,00897	=	2,01794	g/mol
Massa total dos reagentes					=	4,03312	g/mol
Massa do ${}_2^4\text{He}$					=	4,00277	g/mol
Diferença de massa entre os produtos e os reagentes					=	0,03035	g/mol

Como há um decréscimo de 0,03035 grama para cada mol de hélio formado nessa reação,

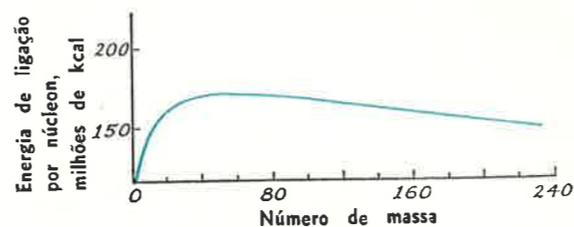


Fig. 23-2 A energia de ligação por partícula do núcleo

uma quantidade equivalente de energia deve ter se libertado. (Veja seção 7-4.1, Vol. I). Utilizando a relação massa-energia de Einstein, $E = mc^2$, podemos calcular a energia libertada na formação de um mol de núcleos de hélio:

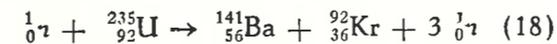
$$\begin{aligned} E &= mc^2 = \left(0,03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \\ &\times \left(3 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{seg}}\right)^2 \\ &= 2,7 \times 10^{19} \frac{\text{g cm}^2}{\text{seg}^2 \text{ mol}} \\ E &= \left(2,7 \times 10^{19} \frac{\text{g cm}^2}{\text{seg}^2 \text{ mol}}\right) \\ &\times \left(2,4 \times 10^{-8} \frac{\text{calorias}}{\text{g cm}^2/\text{seg}^2}\right) \\ &= 6,4 \times 10^{11} \frac{\text{calorias}}{\text{mol}} \quad (\text{ou } 640 \text{ bilhões} \\ &\text{de calorias libertadas}) \quad (17) \end{aligned}$$

Esse valor representa a energia de ligação de um mol de núcleos de hélio, visto que seria necessário fornecer toda essa energia para dissociar um mol de ${}_2^4\text{He}$ em dois moles de prótons e dois moles de nêutrons.

Cálculos semelhantes são também efetuados para outros núcleos. Quando dividimos a ener-

gia total de ligação de cada núcleo pelo número de seus núcleons, obtemos uma comparação significativa entre as energias que mantêm os átomos coesos. A energia de ligação por partícula varia de maneira sistemática, à medida que aumenta o número de massa do núcleo. Esta variação está indicada na Figura 23-2.

Os núcleos com número de massa ao redor de 60 possuem maior energia de ligação por partícula nuclear e são, pois, os mais estáveis. Esse gráfico nos ajuda a compreender a existência de processos de fissão e de fusão nuclear. Se os núcleos de elementos mais pesados, como urânio e plutônio, se dividem em dois fragmentos menores, formam-se núcleos mais leves e com maior energia de ligação por núcleon. Neste processo, chamado fissão nuclear, há libertação de energia, como acontece nas reações em que os produtos são mais estáveis do que os reagentes. Geralmente esta reação de fissão é induzida pelo bombardeio de um determinado isótopo de urânio ou de plutônio por nêutrons.



Os dois núcleos à direita são dois dos muitos produtos possíveis do processo de fissão. Como se desprende mais de um nêutron em cada reação, a fissão é um processo de auto-propagação, ou seja, uma reação em cadeia. Os nêutrons libertados por uma fissão podem induzir novas fissões. Quando a reação de fissão está se processando sob condições controladas, como

num reator nuclear, a energia libertada aparece eventualmente como calor. A energia libertada pela fissão de 0,5 kg de ${}_{92}^{235}\text{U}$ é equivalente à obtida pela combustão de mais de 1.000 toneladas de carvão.

Pela figura 23-2 nota-se que, quando núcleos muito leves, como ${}_1^1\text{H}$ ou ${}_2^2\text{H}$, se unem para formar elementos mais pesados, a energia de ligação por núcleon também cresce e há libertação de energia. O gráfico mostra também que a energia libertada por núcleon (e portanto, por grama de reagente) é consideravelmente maior no processo de fusão do que no de fissão. Utilizando-se uma série de reações nas quais quatro prótons se transformam em um núcleo de hélio e em dois elétrons, aproximadamente 0,5 kg de hidrogênio poderia produzir energia equivalente àquela obtida de 10.000 toneladas de carvão. Por esta razão, e devido à grande abundância de hidrogênio, as reações de fusão atômica são potencialmente fontes de enormes quantidades de energia. Infelizmente, as reações de fusão somente se realizam com velocidade útil à temperaturas superiores a um milhão de graus. Essas temperaturas têm sido obtidas através de fissões nucleares explosivas. Atualmente estão sendo feitos esforços para alcançar tais temperaturas através de meios menos destrutivos, de modo que as fusões possam ser utilizadas como fontes de energia. Os processos mais promissores se baseiam na fusão de núcleos de deutério, ${}_2^2\text{H}$, ou de trítio, ${}_2^3\text{H}$.

Um dos principais avanços da ciência na primeira metade deste século foi a síntese de dez elementos subsequentes ao urânio. Glenn T. Seaborg participou desse importante trabalho, o que constituiu um tributo à sua extraordinária capacidade científica. Devido à primeira dessas descobertas, preparação do netúncio e plutônio, foi agraciado, juntamente com o Professor Edwin M. McMillan, com o Prêmio Nobel de Química de 1951.

Descendente de suecos, Seaborg é de origem modesta. Nasceu numa pequena cidade mineira, Ishpeming, Michigan. Durante sua infância seus pais transferiram-se para o sul da Califórnia. Desde cedo salientaram-se dois importantes traços de sua personalidade — uma brilhante inteligência e uma ilimitada perseverança no trabalho. Enquanto estudante da Universidade da Califórnia, trabalhou como estivador, colhedor de abricós e finalmente como linotipista. No penúltimo ano de Universidade, Seaborg já se havia distinguido suficientemente para ser contratado como assistente de laboratório. Continuou nesse emprego até o final do curso, encontrando assim sua primeira oportunidade para trabalhar em pesquisa.

Para seus estudos de pós-graduação Seaborg mudou-se para o "campus" de Berkeley, na Universidade da Califórnia. Recebeu o título de doutor em 1937 e após dois anos de trabalho com G. N. Lewis, iniciou suas próprias pesquisas na tentativa de sintetizar elementos superiores ao urânio. Prosseguindo trabalhos anteriores de E. M. McMillan, conseguiu rapidamente a descoberta do plutônio. Durante a guerra Seaborg teve uma posição chave no desenvolvimento de processos de obtenção e purificação do plutônio. Depois reiniciou seu trabalho, dedicando-se à tarefa de descobrir novos elementos. Sob sua direção e estímulo, o famoso Laboratório de Radiações da Universidade da Califórnia teve um grande crescimento. Orientou também equipes de pesquisadores que obtiveram pela primeira vez, o amerício, o cúrio, o berquélio, o califórnio, o einstênio, o férmio e o mendelévio. Outros elementos deverão ainda provir desse extraordinário laboratório.

Em 1958, Glenn T. Seaborg foi convidado para Chanceler do "campus" de Berkeley da Universidade da Califórnia, um centro mundial de estudos. Dois anos mais tarde, foi nomeado Chefe da Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos. Trouxe, assim, seu profundo conhecimento da ciência e dos cientistas ao serviço da sociedade, numa época em que esta tem intensa necessidade de ajuda.



Alguns Aspectos da Bioquímica. uma Aplicação da Química

... a elucidação das estruturas bioquímicas ... nos conduzirá necessariamente a uma compreensão mais profunda de suas funções e, finalmente, à compreensão do mecanismo da própria vida.

ALBERTE PULLMAN e BERNARD PULLMAN, 1962

Os seres vivos — bactérias, fungos, musgos, algas, plantas e animais — são sistemas de compostos químicos altamente organizados. Todos os organismos obtêm a energia necessária para as suas atividades e fabricam as substâncias que os constituem, por intermédio de reações químicas.

Há um século e meio atrás, os homens consideravam a química dos organismos vivos como algo bem distinto da química das rochas, dos minerais e de outros corpos inanimados. Realmente, acreditava-se naquela ocasião que os seres vivos eram dotados de uma "fôrça vital", misteriosa, que estava além do poder de compreensão dos homens.

Com o passar do tempo, percebeu-se que esse mistério decorria simplesmente da falta de conhecimentos e à medida que foi crescendo

a compreensão dos princípios da química, o mistério foi desaparecendo gradativamente. Compostos antes conhecidos somente como produtos de plantas ou de animais foram sintetizados em laboratório a partir de substâncias inorgânicas comuns. Já na metade do século XIX, a crença supersticiosa de uma "fôrça vital" desaparecera e atualmente poucos são aqueles que acreditam que a química dos seres vivos esteja além da compreensão humana.

Classificamos, entretanto, uma extensa área da química com o termo "bioquímica". Assim o fazemos, não porque a bioquímica seja fundamentalmente diferente da química em geral, mas porque para resolver certos tipos de problemas, o químico deve devotar atenção especial (mas não exclusiva) a conhecimentos mais

específicos sobre um setor particular dessa ciência. Os bioquímicos se ocupam principalmente dos processos que ocorrem nos organismos. Eles utilizam informações de todos os ramos da química para responder às mais va-

riadas perguntas, como estas por exemplo: "Que tipo de moléculas constituem os sistemas vivos?" "Como um sistema vivo produz a energia que lhe é necessária?" "Que estruturas têm os compostos bioquímicos?"

24-1 COMPOSIÇÃO MOLECULAR DOS SISTEMAS VIVOS

Os sistemas químicos das menores plantas ou animais são de extrema complexidade. Apresentam grande multiplicidade de compostos, muitos deles de natureza polimera, coexistindo em centenas de reações de equilíbrios interligados e cujas velocidades estão influenciadas por catalisadores específicos. Não iremos estudar tais sistemas, mas examinaremos apenas alguns detalhes. Foram escolhidos alguns exemplos bem estudados e que ilustram a aplicabilidade dos princípios químicos. *Todo o atual conhecimento da bioquímica surgiu da aplicação das mesmas idéias básicas e dos mesmos métodos experimentais que você aprendeu neste curso.*

Consideraremos quatro classes de compostos que têm grande importância na bioquímica: os açúcares, as gorduras, as proteínas (presentes em quase todos os animais e plantas) e a celulose (mais comum nas plantas).

24-1.1 Açúcares

AÇÚCARES SIMPLES

A palavra "açúcar" traz à lembrança os grãos cristalinos brancos e doces encontrados em qualquer mesa de refeições. O químico chama sacarose a essa substância e sabe que ela é somente um dos muitos "açúcares", os quais, devido à sua composição e às suas reações químicas semelhantes, constituem uma única classe de compostos. Os açúcares fazem parte de uma família mais ampla, os **carboidratos**,* assim chamados porque muitos deles têm fórmula empírica CH_2O .

* Também conhecidos pelo nome de *hidratos de carbono*.

EXERCÍCIO 24-1

A glicose, um açúcar mais simples do que a sacarose, tem massa molecular 180 e fórmula empírica CH_2O . Qual é a sua fórmula molecular?

A estrutura da molécula da glicose foi deduzida por uma série de etapas algo parecidas com as descritas no Capítulo 18 para o etanol. Constatou-se que a glicose tem um grupo

aldeído $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)$ e cinco grupos hidroxilas.

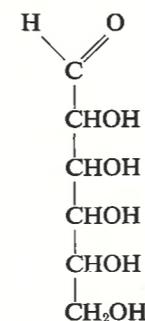
Esses grupos funcionais conservam suas características próprias. Por exemplo, o grupo aldeído pode ser oxidado à ácido carboxílico numa reação semelhante à (18-19) (pág. 467). Utilizando-se um agente oxidante brando (como o ion hipobromito da água de bromo), o grupo aldeído pode ser oxidado sem que se oxidem os grupos hidroxilas.

EXERCÍCIO 24-2

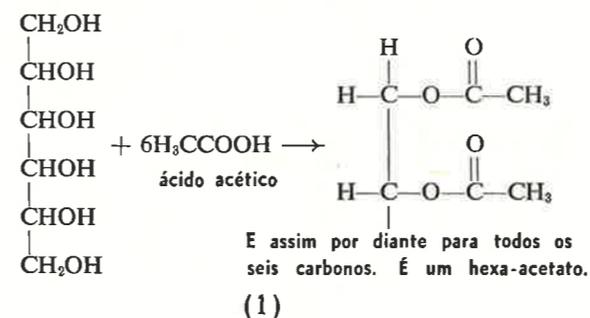
Escreva a equação da oxidação de $\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

pelo ion hipobromito, BrO^- , produzindo Br^- . Quais são os números de oxidação do carbono e do bromo antes e depois da reação? Qual elemento é oxidado? Qual é reduzido?

Se todos os grupos que contêm oxigênio forem reduzidos, forma-se o *n*-hexano. Conclui-se por essa reação que a glicose tem uma estrutura em cadeia. Uma representação da molécula da glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, é a seguinte:



Através de uma redução branda, o grupo aldeído pode ser convertido em um sexto grupo hidroxila, formando-se a substância denominada sorbitol. Este composto apresenta o comportamento típico de um álcool. Por exemplo, forma ésteres na reação com ácidos:

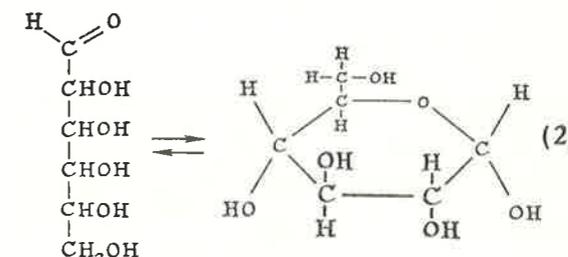


Outro açúcar natural é a frutose, cuja fórmula é também $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. É, pois, um isômero da glicose. O grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$ está no segundo carbono da cadeia e não na extremidade. Em outras palavras, a frutose é uma cetona (Ver seção 18-3.2).

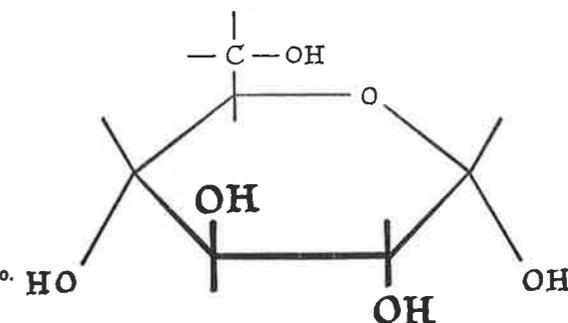
EXERCÍCIO 24-3

Escreva a fórmula estrutural da molécula de frutose (lembre-se de que é um isômero da glicose). Explique porque não pode ser oxidada a um ácido de seis carbonos.

Há ainda um outro aspecto das estruturas da glicose e da frutose. Assim como outros açúcares simples, podem também existir em cadeia reta, mas esta forma está em equilíbrio com uma estrutura cíclica. Em solução prevalece esta última. A reação (2) mostra as duas formas da glicose.



A forma em anel pode ser escrita de maneira mais simples, utilizando-se traços para representar os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos e omitindo-se os símbolos do carbono no anel:



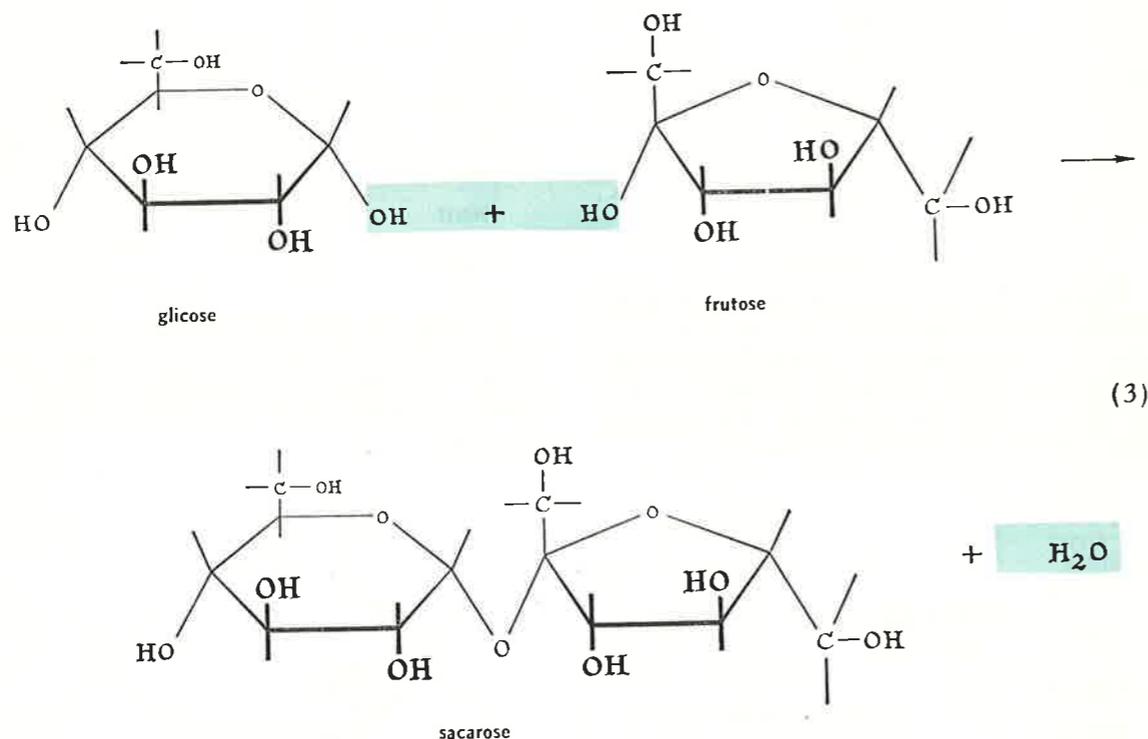
EXERCÍCIO 24-4

Uma solução aquosa 0,1 M de glicose contém no equilíbrio somente 1% da glicose na forma de cadeia aberta. Qual o valor de *K* para a reação (2)?

DISSACÁRIDOS

Os dois açúcares que discutimos são monossacáridos — têm uma única unidade de açúcar por molécula. O açúcar de cana, a sacarose, é um dissacárido pois sua molécula contém duas unidades de açúcar ligadas entre si: uma de glicose e outra de frutose (na condensação

elimina-se uma molécula de água). A frutose tem estrutura cíclica ligeiramente diferente pelo fato de o grupo não se encontrar na extremidade da cadeia. A formação da sacarose é mostrada pela equação (3):



PROPRIEDADES

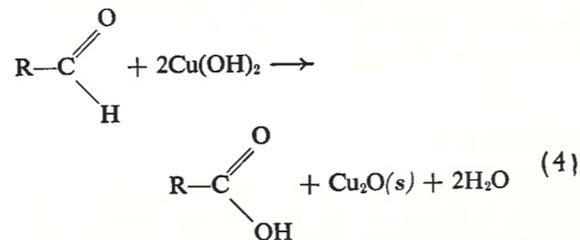
Os açúcares são encontrados em muitas plantas. As principais fontes comerciais são a cana de açúcar (a sacarose está armazenada no caule) e a beterraba (cada tubérculo tem cerca de 15% de sacarose). Também são encontradas nas frutas e no mel. A sacarose é uma das mais baratas e mais consumidas substâncias químicas puras produzidas.

Os açúcares são bastante solúveis na água (cerca de 5 moles por litro, conforme o açúcar). Essa alta solubilidade é facilmente explicada pela presença dos vários grupos funcionais que podem formar pontes de hidrogênio

com a água. Dos nossos estudos anteriores (seção 17-2.6) devemos nos lembrar que são libertadas cerca de 5 kcal na formação de um mol de pontes de hidrogênio. Na dissolução, esta energia libertada contribui para suprir a

energia necessária para destruir a estrutura do cristal do açúcar.

Os açúcares são facilmente oxidados. Um processo que demonstra essa facilidade é a reação com hidróxido cúprico:



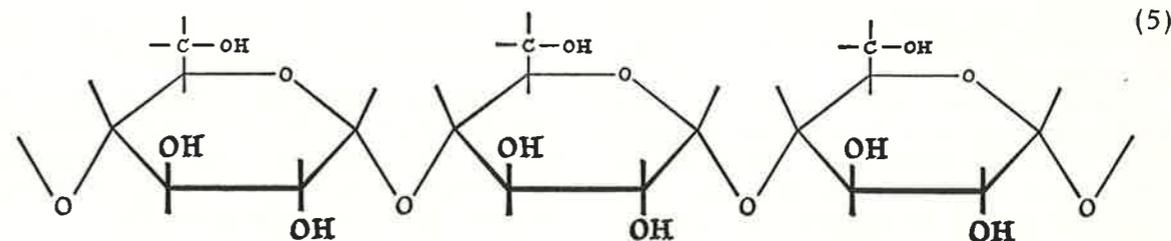
Essa reação não é tão simples como parece. Como o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não é muito solúvel na

solução básica usada, adiciona-se então ácido tartárico para formar um íon complexo solúvel. O $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ que é um sólido vermelho, não forma tal tipo de complexo e portanto precipita. Esta é uma reação característica, usada como teste qualitativo para aldeídos e açúcares.

Uma importante reação metabólica dos dissacarídeos é a reversa à da equação (3). A água, na presença de $\text{H}^+(aq)$, reage com a sacarose originando glicose e frutose. Este processo é chamado **hidrólise**, que quer dizer "reação com água".

24-1.2 Celulose e Amido

A celulose é parte importante das plantas; encontra-se na parede celular e faz parte dos tecidos de sustentação dos vegetais. O algodão e o linho são constituídos de celulose quase pura. Quimicamente ela é um polissacarídeo, isto é, um polímero formado por sucessivas reações de muitas moléculas de glicose, o que conduz a uma elevada massa molecular (ao redor de 600.000). Esse polímero não é basicamente diferente daqueles discutidos na seção 18-6:



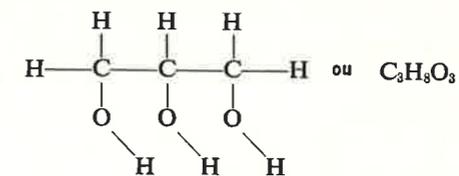
O amido é uma mistura de polímeros da glicose, alguns dos quais solúveis em água. Esta porção solúvel é formada por cadeias relativamente curtas (massa molecular — 4.000). A fração de baixa solubilidade tem cadeias mais longas e ramificadas.

EXERCÍCIO 24-5

A unidade monômera do amido e da celulose tem fórmula empírica $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ e seu comprimento é cerca de 5,0 Å. Aproximadamente, quantas unidades existem nas moléculas de celulose e de amido solúvel e qual o comprimento dessas moléculas?

24-1.3 Gorduras

As gorduras, como também os óleos animais e vegetais, são ésteres. Na verdade são triésteres do glicerol (1,2,3,-propanotriol):



Quando ácidos carboxílicos semelhantes àqueles estudados na seção 18-3.2 reagem com os grupos OH do glicerol, formam-se gorduras. Nas gorduras naturais os ácidos têm normalmente doze a vinte átomos de carbono; C_{16} e C_{18} são os mais comuns.

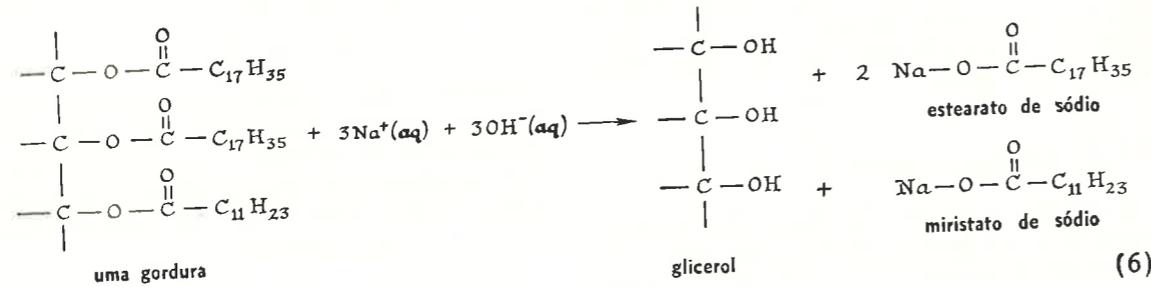
EXERCÍCIO 24-6

Escreva a fórmula do tributirato de glicerila e também a de uma gordura formada de glicerol e uma molécula de cada um dos seguintes ácidos: esteárico ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), palmítico ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) e mirístico ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$).

Quantos isômeros são possíveis para essa gordura? Quantos seriam possíveis se todas as combinações dos três ácidos fossem usadas? Compare sua resposta com a do Exercício 18-15 pág. 480.

As gorduras comuns (manteiga, sebo) e os óleos (oliva, côco, amendoim) são ésteres mistos; cada molécula tem frequentemente três, às vezes dois, e só raramente um tipo de ácido combinado com o glicerol. São tantas as combinações possíveis que, nas gorduras e óleos, em vez de pontos de fusão e de ebulição definidos, existem intervalos de temperatura.

Uma reação importante das gorduras é a inversa à da formação de ésteres. As gorduras sofrem hidrólise, ou seja, reagem com a água, como o fazem os dissacarídeos. Geralmente a hidrólise é feita em soluções aquosas de Ca(OH)_2 , NaOH ou KOH . Devido ao emprego dessa reação na preparação de sabão a partir de gorduras, a hidrólise alcalina (6) é chamada



24-2 FONTES DE ENERGIA NA NATUREZA

24-2.1 Alguns Processos Bioquímicos Fundamentais

Tanto os homens como os animais, continuamente consomem energia para manter a temperatura do corpo e realizar atividades tais como a respiração, circulação do sangue e movimentos. Que processos químicos fornecem a energia necessária?

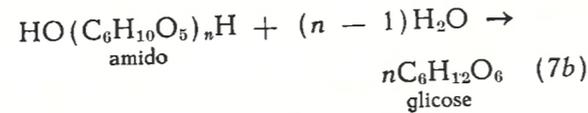
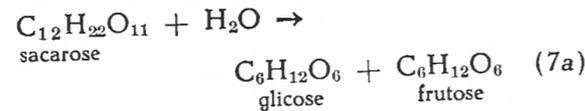
A principal fonte dessa energia é a combustão dos compostos de carbono, formando CO_2 . O homem expira mais dióxido de carbono do que o contido no ar inspirado. Este excesso do dióxido de carbono é um dos produtos dos processos de combustão por meio dos quais os alimentos são oxidados, desprendendo energia.

Um dos alimentos mais importantes para o organismo animal é o açúcar. O homem o ingere sob várias formas, tais como sacarose, glicose e amido. Este representa a forma pela qual o açúcar é armazenado nos tecidos de muitos vegetais, como por exemplo nas batatas. A celulose, embora seja um polímero da glicose, não é alimento para o homem, pois não é hidrolisada com suficiente rapidez no seu processo de digestão. Os cupins, entretanto, podem hidrolisar a celulose e encontram nos objetos de madeira um bom alimento.

Podemos considerar a sacarose e o amido como fontes de glicose, pois, no corpo humano, dão este açúcar por hidrólise:

saponificação. Os sais metálicos dos ácidos carboxílicos naturais são chamados sabões.

As gorduras representam quase metade da dieta de muitas populações e constituem uma importante fonte de energia pois ao serem completamente "queimadas" no corpo suprem o dobro de energia que seria obtida dos hidratos de carbono ou proteínas.



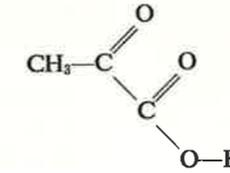
A glicose é uma das principais fontes de energia para todos os seres vivos. Podemos ilustrar essa importância com o exemplo da fermentação do açúcar. O levedo, um vegetal, consome glicose segundo a reação:



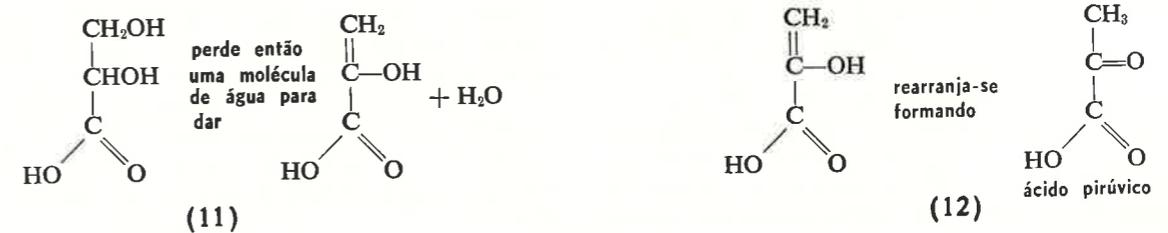
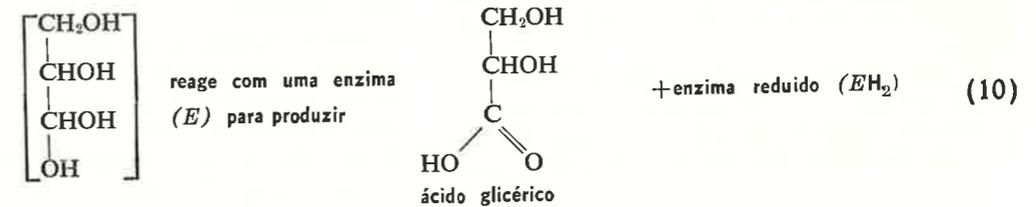
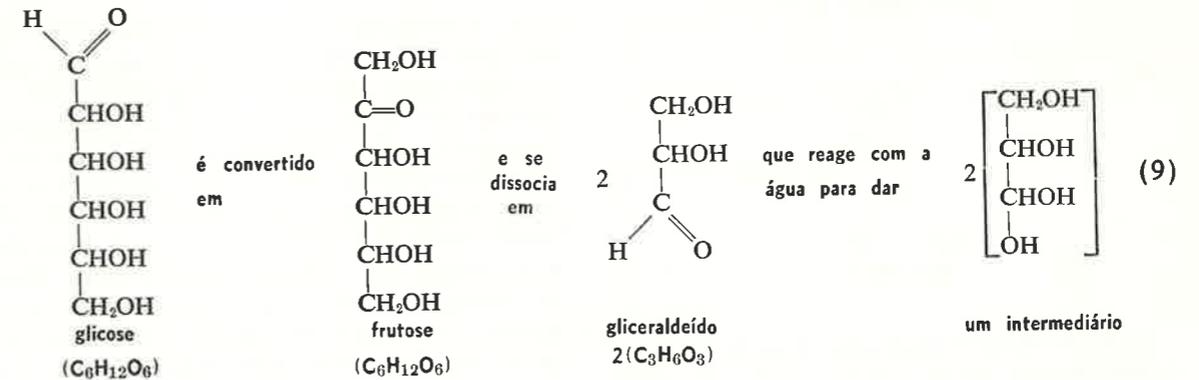
Nesta transformação de glicose em álcool e dióxido de carbono, liberta-se energia, que é utilizada pelo vegetal. Assim, a glicose é um combustível do organismo, já que fornece a energia necessária para suas atividades.

O processo pelo qual os levedos decompõem a glicose foi cuidadosamente estudado pelos bioquímicos, sendo agora conhecido com bastante detalhe. É interessante notar que processos quase idênticos ocorrem nos músculos humanos a fim de fornecer a energia necessária à atividade muscular.

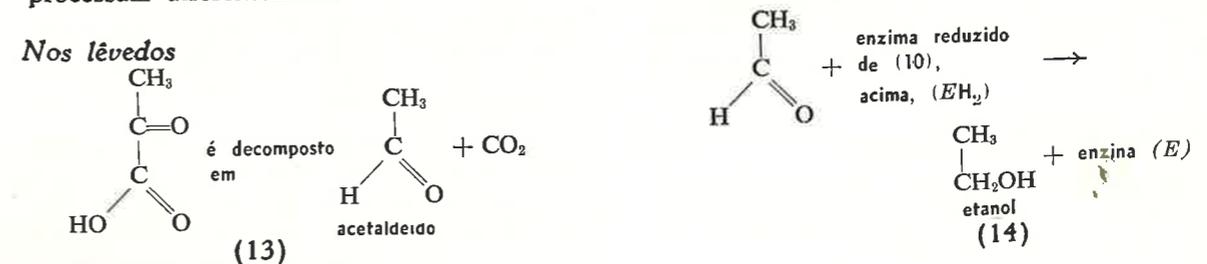
Ambos, os levedos e o músculo, decompõem a glicose, formando um ácido chamado pirúvico:



O processo requer oito fases distintas, todas efetuadas com o auxílio de catalisadores biológicos denominados *enzimas*. Podemos representar de modo bem simplificado, a série de reações que ocorrem:

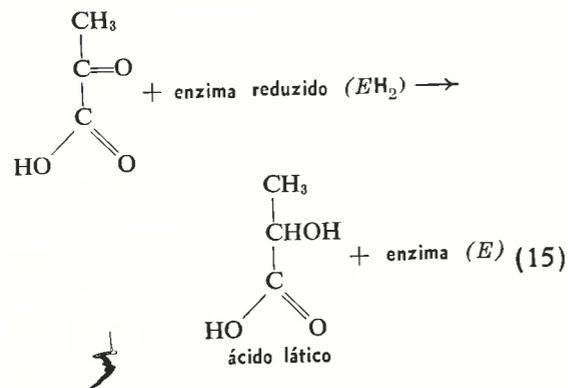


Até este ponto, as reações nos levedos e no músculo são idênticas. Daqui em diante se processam diferentemente:



Você deve ter notado que na equação (9) cada molécula de açúcar com seis átomos de carbono deu origem a duas moléculas com três átomos de carbono, o gliceraldeído. Assim, cada molécula de glicose produz duas de CO_2 e duas de etanol.

No músculo



O ácido láctico é produzido quando o açúcar é decomposto pelas células vivas. É assim chamado porque é produzido quando o leite azeda.

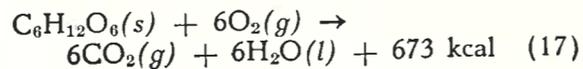
O que acontece à energia libertada na oxidação da glicose? O estudo da ruptura da glicose em ausência de oxigênio demonstra que 20 kcal são libertadas por mol de glicose consumido:



Essa energia é utilizada pelo organismo para sintetizar outros compostos químicos muito reativos que não estão indicados em nosso esquema simplificado. Essas moléculas reativas tomam então parte em outros processos (como o acionamento dos músculos) nos quais a energia é libertada. Parte da energia da glicose é armazenada como conteúdo de calor (ou "energia química") nos compostos reativos. Esse "armazenamento" habilita os organismos vivos a utilizarem eficazmente a energia de oxidação.

24.2.2 Metabolismo Oxidativo

Se um mol de glicose for completamente queimado em um calorímetro, liberta-se uma grande quantidade de calor:



Vemos que na oxidação completa de um mol de glicose, libertam-se 673 kcal. Cabe perguntar-nos por que os levedos (e as células dos músculos) extraem somente 20 kcal/mol, deixando inalterada tanta energia potencialmente disponível. Este excesso permanece no etanol e no ácido láctico e poderia ser aproveitado se esses compostos fossem oxidados até CO_2 .

A fermentação em ausência de oxigênio, equação (16), com libertação de somente uma pequena parte de toda a energia disponível na glicose não é o método químico geralmente empregado pelos organismos vivos. É apenas um mecanismo de reserva, utilizado para manter a levedura ou o músculo em situações de insuficiência de oxigênio. No caso do músculo, essa reação atua temporariamente como fonte de energia quando uma demanda excessiva requer a realização de trabalho num ritmo superior àquele suprido pelo oxigênio na circulação sanguínea.

Normalmente, o oxigênio é consumido e a glicose é oxidada até formar CO_2 e H_2O . A maior parte dos seres vivos está em contato com o oxigênio, seja do ar, ou dissolvido em água. Assim, suas atividades metabólicas são quase sempre efetuadas na presença desse gás. Nestas condições, a ruptura das moléculas de glicose processa-se sem o consumo de oxigênio somente até o ponto em que o ácido pirúvico é produzido. Este, em vez de ser reduzido a ácido láctico, ou a etanol e CO_2 , é oxidado pelo oxigênio formando CO_2 e água. É durante esta oxidação que a maior parte da energia originalmente disponível na glicose é libertada.

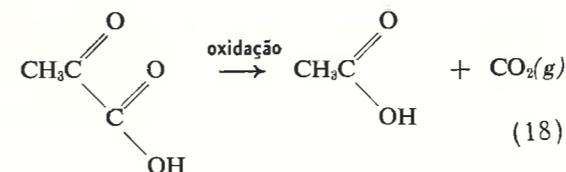
EXERCÍCIO 24-7

Escreva uma equação balanceada para a oxidação do ácido pirúvico a CO_2 e H_2O .

Pouco dessa energia se desprende diretamente sob forma de calor, o que aconteceria se queimássemos ácido pirúvico com um fósforo. A maior parte fica armazenada em novos compostos químicos, os quais, posterior-

mente, podem dar lugar a reações que conduzem à síntese de gorduras, proteínas e outras substâncias constituintes dos organismos.

Vejamos uma pequena parte de todo esse processo. A primeira etapa é a transformação do ácido pirúvico em ácido acético e CO_2 (começou o processo da "oxidação"):

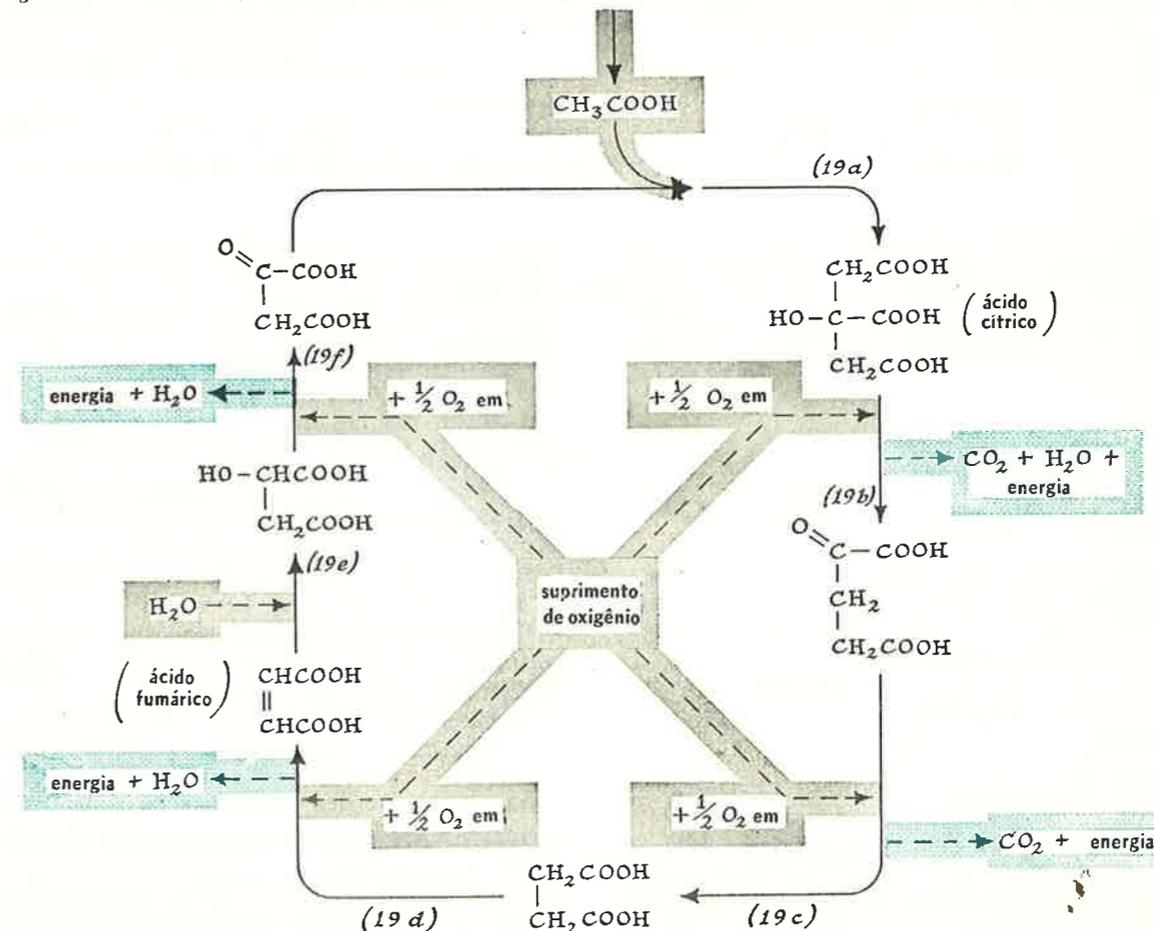


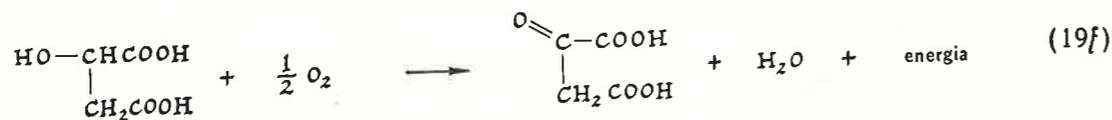
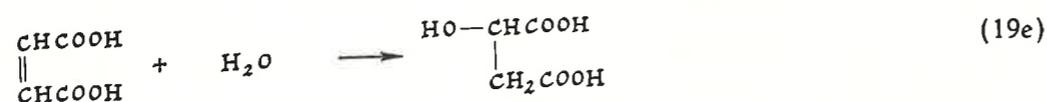
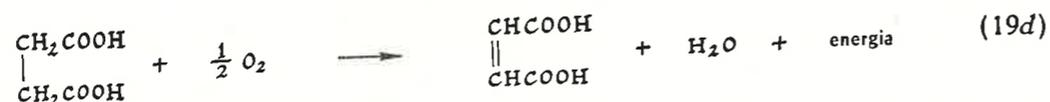
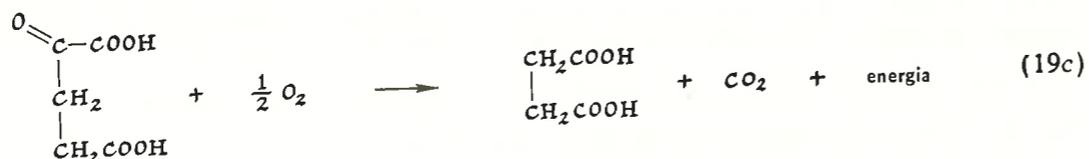
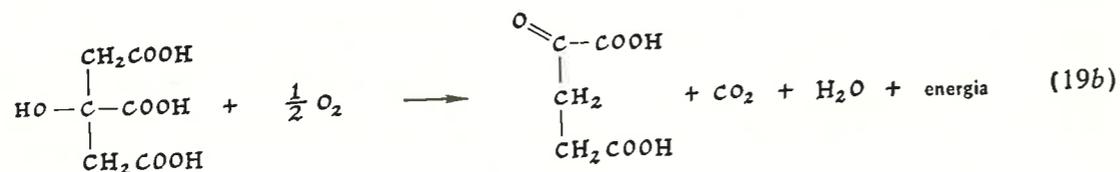
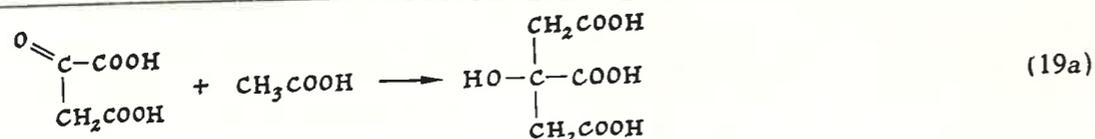
O ácido acético entra então em um ciclo de reações, no qual ele é o combustível que man-

tém o ciclo em andamento. Durante o processo, CO_2 , água e energia são libertados. A seqüência de reações é mostrada na Figura 24-1 e suas etapas estão indicadas pelas equações (19a) a (19f).

Cada "volta" do ciclo consome uma molécula de ácido acético e produz duas de CO_2 e duas de água. As fases nas quais ocorre oxidação não estão detalhadas. Isto porque apresentam maior complexidade e no momento não estamos aptos a considerá-las. Contudo, verifica-se que está ocorrendo uma oxidação (pois há consumo de ácido acético e oxigênio e libertação de CO_2 e H_2O) e que está sendo libertada a energia da "combustão" do açúcar, que é a fonte de ácido acético.

Fig. 24-1 — O ciclo de combustão do ácido acético, uma fonte de energia.

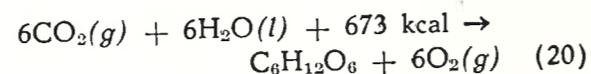




24-2.3 Fotossíntese

De onde vem a enorme quantidade de energia que consumimos? Nossa principal fonte é o sol e a energia solar se armazena nos combustíveis (madeira, carvão, petróleo) através do processo da *fotossíntese*.

As plantas verdes sintetizam os açúcares a partir de CO_2 e água, num processo inverso ao da decomposição do açúcar.



Não podemos especificar exatamente de que maneira as plantas utilizam essa energia. Sabemos que a reação requer a presença de um composto específico, a clorofila, que é a responsável pela cor verde das plantas. A clorofila, sendo um catalisador, não aparece como um reagente na equação (20).

Sabemos também que o processo de incorporação do CO_2 para dar moléculas complexas (cujo resultado final é a síntese de açúcares) é muito semelhante ao processo inverso da decomposição dos açúcares. São, no entanto, reações complicadas e não as discutiremos aqui.

EXERCÍCIO 24-8

O Sol fornece por minuto, cerca de 0,50 calorias por centímetro quadrado de superfície terrestre. Quanto demorará para que dez folhas produzam 1,8 gramas de glicose, se a superfície de cada uma é de 10 cm^2 e se somente 10% da energia é aproveitada pela reação?

24-3 ESTRUTURAS MOLECULARES NA BIOQUÍMICA

Um dos mais recentes progressos da bioquímica decorreu do reconhecimento da importância da disposição estrutural das diversas partes das moléculas. Vimos no Capítulo 18 que a química de um composto de fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ depende de sua estrutura. Assim, um éter, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, comporta-se de modo bem diferente de seu isômero, álcool $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Aprendemos, também, como as interações entre as moléculas podem influir nas propriedades da água e na disposição das moléculas em posições preferidas em volta de um íon (Seções 17-2.5, 17-2.6 e Fig. 17-13, Vol. II). Esse tipo de estrutura influi também nas propriedades observadas. A distribuição das ligações covalentes e as interações intermoleculares contribuem para a estrutura das substâncias bioquímicas. Estudaremos a seguir alguns exemplos.

24-3.1 A Estrutura do Amido e da Celulose

Temos na celulose e no amido solúvel excelentes exemplos do efeito da estrutura. Ambos contêm o mesmo monômero, pois na hidrólise,

EXERCÍCIO 24-9

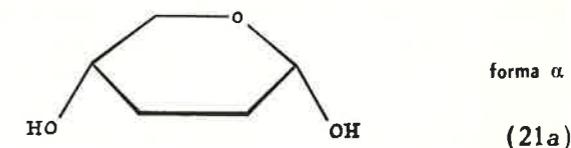
Normalmente cerca de 0,03% das moléculas contidas no ar são de dióxido de carbono. Quantos litros de ar (à temperatura e pressão normais) serão necessários para fornecer o CO_2 suficiente para produzir 1,8 gramas de glicose, de acordo com a equação (20)?

EXERCÍCIO 24-10

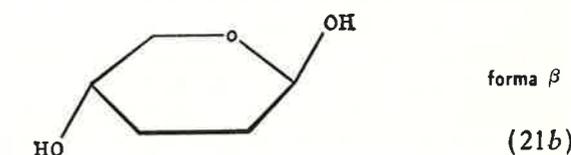
Supondo-se que clorofila absorva luz vermelha de comprimento de onda de 6700 \AA ,

- demonstre que a frequência dessa luz é de $4,5 \times 10^{14}$ ciclos por segundo.
- quanta energia é absorvida por mol de fótons absorvidos? (Ver Seção 15-1.1; $h = 9,5 \times 10^{-14} \text{ kcal segundo/mol}$.)
- se toda a energia proviesse da luz vermelha, quantos moles de fótons seriam necessários para fornecer energia suficiente para produzir um mol de glicose, pela reação (20)?

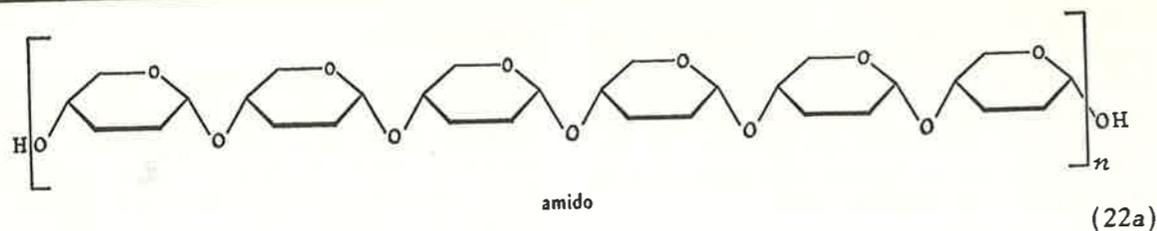
tanto um como outro, dão somente glicose. Existe uma pequena diferença na posição dos grupos OH, do que resultam dois polímeros diferentes. Representemos, de maneira simplificada, a estrutura cíclica da equação (2):



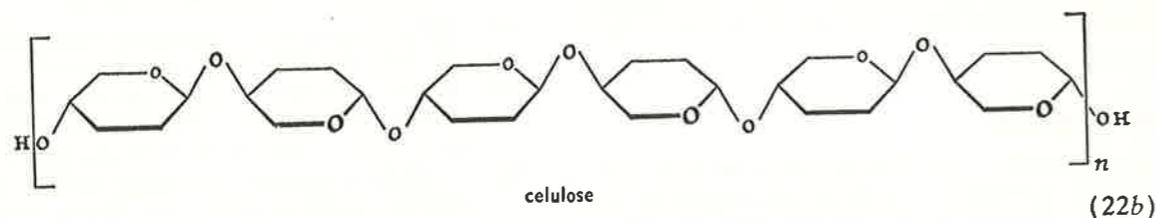
Há outro isômero, idêntico ao anterior exceto na posição de um grupo OH. Sua representação é a seguinte:



Se ligarmos linearmente uma série de formas α , levando-se em conta o ângulo normal de 105° para as ligações com o oxigênio, teremos o polímero chamado amido.



Por outro lado, uma cadeia das formas β da glicose nos dá o polímero chamado celulose:



A diferença de geometria das ligações éter no amido e na celulose faz com que esses dois polímeros tenham propriedades químicas diferentes.

24-3.2 Proteínas

A composição das proteínas já foi dada na Seção 18-6.3. São grandes polímeros de aminoácidos unidos entre si por ligações amídicas. Entretanto, a longa cadeia (Fig. 18-14, pág. 479) não representa tudo o que se sabe sobre a estrutura das proteínas — mostra adequadamente a estrutura covalente, mas não indica as posições relativas dos átomos no espaço.

O emprêgo da difração de raios X (Seção 14-3.2, Vol. II) e os princípios que regem a formação das pontes de hidrogênio levaram à conclusão de que as proteínas naturais têm cadeia em espiral. Este modelo, representado na Fig. 24-2, é consistente com diversas outras observações, sendo geralmente aceito. Sua forma apresenta grande regularidade — não é em absoluto desordenada. A ordem não é mantida sem um fator energético, ela resulta principalmente das pontes de hidrogênio (representadas na figura por linhas interrompidas, como já foi feito na Seção 17-2.6, Vol. II). Quando as pontes de hidrogênio são rompidas (pelo calor ou pela adição de álcool às proteínas) a ordem é desfeita e a forma helicoidal desaparece. Frequentemente este dano não é reversível e a espiral fica definitivamente de-

formada. Tem-se noção da grande importância da estrutura molecular, quando se cozinha

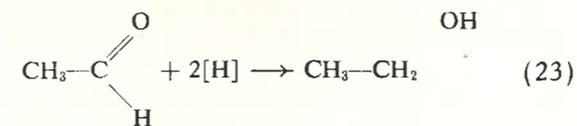
um ovo: o fato de aquecê-lo destrói a forma helicoidal das proteínas.

24-3.3 Enzimas

Tôdas as reações bioquímicas que acabamos de estudar se passam à temperatura e pressão ambientes. A maior parte delas (especialmente as do corpo humano) ocorrem a cerca de 37°C e se processam a uma velocidade adequada à função que desempenham, com isto tornando possível a vida, o crescimento e a reprodução. A maioria dessas reações bioquímicas não se realiza com uma velocidade mensurável fora dos organismos vivos. A glicose, o ácido pirúvico, o ácido acético, etc. são compostos bastante estáveis e podem permanecer em contato com o oxigênio sem que se observe reação alguma, apesar de libertarem grande quantidade de energia quando oxidados a dióxido de carbono e água. Para realizar essas reações à temperatura ambiente, a natureza emprega catalisadores especiais que possibilitam novos caminhos com menores barreiras de energia de ativação, logrando assim velocidades mensuráveis.

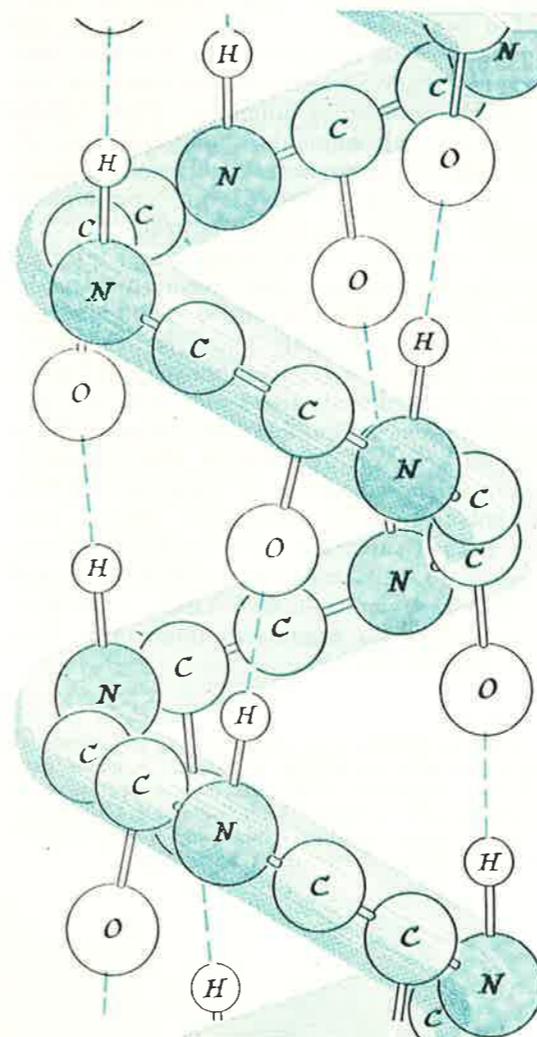
Os catalisadores biológicos são chamados *enzimas*. Nas células vivas, quase tôdas as fases de decomposição de uma molécula complexa em uma série de outras menores, são catalisadas por enzimas específicos. Por exemplo, nas células de levedo, quando o acetaldeído é reduzido a etanol, a reação se realiza na presença de uma enzima específica, chamada

“álcool desidrogenase” Essa equação pode ser assim representada:



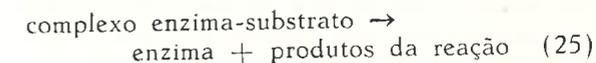
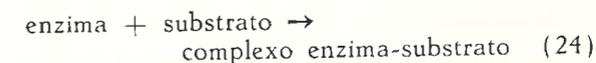
Vê-se que a *hidrogenação* do acetaldeído é o reverso da *desidrogenação* do etanol. O nome da enzima deriva dessa última reação, mas é bom lembrar que catalisa em ambas as direções. (Ver Seção 9-1.4, Vol. II). As condições de equilíbrio não são afetadas pela

Fig. 24-2 — Constituição helicoidal de uma molécula de proteína.

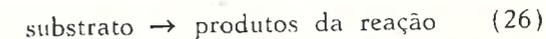


enzima, mas sim a velocidade pela qual as substâncias reagentes alcançam o equilíbrio (como acontece com qualquer catalisador).

As enzimas são moléculas de proteínas, mas isso não significa que tôdas as proteínas possam agir como enzimas. As moléculas das enzimas têm cadeia muito grande, com massas moleculares ao redor de 100.000.* Ao contrário, as substâncias sobre as quais as enzimas agem (chamadas **substratos**) têm moléculas relativamente pequenas. Isto permite imaginar que no momento em que a reação ocorre, as pequenas moléculas do substrato se prendem à superfície das grandes moléculas de proteínas. A seguir, os produtos da reação separam-se da superfície da enzima, que fica livre para receber nova molécula de substrato e a reação se repete. Podemos escrever a seguinte seqüência:



Somando-se as equações acima e cancelando-se os termos comuns temos:

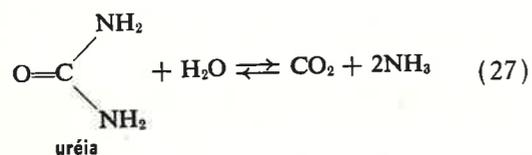


Apesar do grande tamanho da molécula da enzima, há razões para se acreditar que a reação ocorra somente em um, ou em alguns pontos de sua superfície. Esses pontos são os chamados “centros ativos”. As razões para tal suposição estão baseadas em evidências fornecidas por um grande número de observações. Uma delas é que podemos diminuir a velocidade de uma reação, ou mesmo pará-la, simplesmente pela adição de pequenas quantidades de um “falso substrato”. Um falso substrato é uma molécula bastante semelhante ao substrato real, de tal maneira que pode ligar-se ao centro ativo da enzima, mas suficientemente diferente para que não ocorra reação e, conseqüentemente, não se desprenda. Assim, o centro ativo fica “bloqueado” pelo falso substrato.

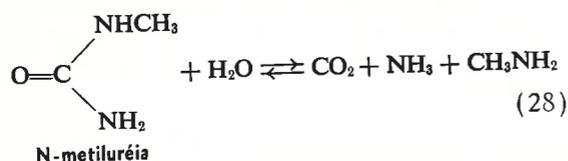
* Esse número é dado somente para dar uma idéia do tamanho das moléculas das enzimas. Na verdade, as massas moleculares podem ser consideravelmente maiores ou menores que 100.000.

ESPECIFICIDADE DAS ENZIMAS

A maior parte das enzimas são específicas para um dado substrato. Por exemplo, a enzima urease que catalisa a reação



é específica para a uréia. Se tentarmos usar a urease para catalisar a reação com *N*-metiluréia, cuja molécula é bastante semelhante à da uréia, não se observa catálise alguma:



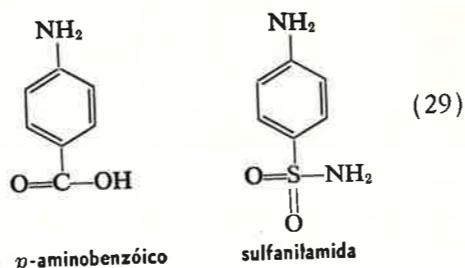
Isto sugere que haja na superfície da enzima um arranjo especial dos átomos (pertencentes aos aminoácidos que formam a proteína) que é exatamente adequado para ligar a molécula da uréia, mas que não dá para "encaixar" a molécula da *N*-metiluréia.

A especificidade nem sempre é perfeita. Às vezes uma enzima atua com qualquer membro de uma classe de compostos. Por exemplo, algumas esterases (enzimas que catalisam a reação de ésteres com água) atuarão com diferentes ésteres de estruturas semelhantes. Normalmente, nesses casos, um dos substratos reage muito mais rapidamente do que os demais, de modo que a velocidade da reação não é a mesma para todos os substratos.

UMA APLICAÇÃO PRÁTICA DA INIBICÃO DAS ENZIMAS POR UM "FALSO" SUBSTRATO

Acredita-se hoje que muitos dos nossos medicamentos exercem sua ação benéfica inibindo a atividade enzimática nas bactérias. Algumas bactérias, como os *estafilococos*, necessitam do ácido *p*-aminobenzóico para o seu

crescimento. Elas podem crescer e se multiplicar no corpo humano porque existem no sangue e nos tecidos quantidades suficientes daquele composto. O controle de diversas doenças causadas por essas (e outras) bactérias foi um dos primeiros triunfos da quimioterapia* e o primeiro composto usado efetivamente como droga desse tipo foi a sulfanilamida:



Parece razoável que uma enzima, que utilize o ácido *p*-aminobenzóico como substrato, seja "enganado" pela sulfanilamida. Os dois compostos são muito semelhantes em tamanho, forma e em propriedades químicas. Para explicar o êxito da sulfanilamida, admite-se que ela forme um complexo enzima-substrato ocupando assim os centros ativos que normalmente reagiriam com o substrato natural.

Para combater eficazmente uma infecção, empregam-se concentrações bastante elevadas dessas drogas. Isso porque o inibidor (falso substrato) deve ocupar tantos centros ativos quantos possíveis e também porque o substrato natural provavelmente tem maior afinidade pela enzima. Assim, o equilíbrio precisa ser influenciado, ou seja, empregando-se alta concentração do falso substrato, o complexo enzima-falso substrato deve predominar sobre o complexo enzima-substrato. As bactérias, ficando privadas do seu processo metabólico normal, não podem se multiplicar. Assim, o mecanismo de defesa do organismo pode mais facilmente destruí-las.

* A quimioterapia é o controle e o tratamento de doenças por meio de drogas sintéticas. A maior parte destas são compostos orgânicos, muitos dos quais de estrutura bastante simples. A sulfanilamida é um exemplo de composto orgânico sintetizado pelos químicos para o tratamento de infecções bacterianas.



ROBERT BURNS WOODWARD, 1917-

Robert Woodward é, sem dúvida, um dos mais proeminentes químicos orgânicos de todos os tempos. O seu espantoso sucesso em um grande número de sínteses de substâncias biologicamente importantes lhe valeu dez títulos de doutor honorário e muitos outros prêmios importantes tanto nos Estados Unidos como fora do país.

Woodward nasceu em Quincy, Massachusetts. Seu interesse pela química desenvolveu-se desde a infância e cresceu sempre sem necessidade de estímulos. Quando entrou no Massachusetts Institute of Technology, com a idade de 16 anos, sabia o tanto de química orgânica quanto um formando. Reconheceram imediatamente sua capacidade e lhe abriram os laboratórios. Ele passou pelo curso com tal rapidez e brilhantismo, que em três anos obteve o grau de Bacharel e, um ano após, o de doutoramento. O professor J. F. Norris, então diretor dos laboratórios do Massachusetts Institute of Technology, sentenciou: "Temos diante de nós uma pessoa de excepcional inteligência. É nossa opinião, que ele projetará seu próprio nome no mundo científico".

Quão certa foi essa profecia, constata-se na literatura científica de química orgânica. Seu primeiro grande êxito foi a síntese da quinina, um problema que começou a tratar enquanto estudante secundário. Esse composto representa bem o tipo de moléculas que sinte-

tizou com sucesso. A quinina tem fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, incluindo dois anéis benzênicos, uma estrutura tricíclica, uma dupla ligação, um grupo OH e um grupo éter metílico, tudo combinado em uma configuração geométrica bem definida. Um grande número de outras sínteses, tão difíceis quanto a primeira, foram efetuadas por Woodward e seu grande grupo de colaboradores. Inclui-se entre elas, a de alguns produtos naturais bastante familiares devido à sua importância: colesterol, cortisona e clorofila. Contribuiu também para a determinação da estrutura de alguns antibióticos, destacando-se a penicilina, a terramicina e a aureomicina. Ampliou nossos conhecimentos sobre os processos da polimerização pelos quais os aminoácidos se unem para formar as proteínas. Alguns de seus polímeros protéticos sintéticos têm propriedades físicas comparáveis às das fibras de seda e lã.

Tôdas estas realizações demonstram uma dedicação à química e uma aptidão para o trabalho tão grandes quanto sua capacidade intelectual. Woodward pode ser encontrado em seu escritório ou no laboratório, mesmo depois da meia noite, muitos dias por semana. Entretanto, as compensações para tão intenso esforço são compensadoras. Para Robert Woodward, como para a maior parte dos químicos, a química é uma aventura excitante para a qual não há tempo que baste.

A Química da Terra, dos Planetas e das Estrelas

Podem existir, é claro, tipos de vida com base em uma química totalmente diversa da nossa; por exemplo, nos planetas distantes, uma vida a baixas temperaturas, baseada em reações em amônia líquida.

J. B. S. HALDANE, 1960

O advento da exploração espacial acelerou o pulso de todos os cientistas. Os químicos, por exemplo, estão participando do programa espacial através de importantes pesquisas: preparando novos combustíveis, novas ligas metálicas e novos plásticos para satisfazer às necessidades dos diferentes campos de ação do homem; prevendo a química de ambientes que devem ser enfrentados pelos exploradores espaciais; planejando detalhes que permitam a sobrevivência sob condições extremas, totalmente diversas das de nosso planeta; coletando e interpretando dados que irão esclarecer antigas questões sobre a origem da Terra, do sistema solar e da vida propriamente dita.

Estamos numa era supercarregada de problemas terrestres. Nosso planeta parece estar se contraindo ante os fantásticos sucessos do homem ao frear os caprichos da Natureza, dirigindo-a a sua vontade. A magnitude deste

sucesso é avaliada pelo tremendo e exponencial crescimento da população mundial. Esse crescimento faz prever problemas de produção de alimentos, de consumo de combustíveis e até mesmo de espaço vital, tornando pequenas as dificuldades do passado. Repentinamente, imensas áreas urbanas são ameaçadas pelo problema da poluição do ar, uma situação totalmente desconhecida há 30 anos atrás. O consumo de energia cresce tão rapidamente que alguns cientistas prevêem o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis. Urge desenvolver os combustíveis nucleares e aproveitar mais a imensa energia do Sol.

Esta é uma época desafiadora, porém excitante. Uma época em que devemos decifrar primeiro nosso planeta, a fim de nos aventurarmos aos planetas vizinhos e, mais além, às estrelas.

25-1 A QUÍMICA DO NOSSO PLANETA, A TERRA

A Terra é a fonte de todas as substâncias que podemos dispor diretamente. A energia nos vem do Sol e, em pequena escala, das outras estrelas. A Terra, por sua vez, emite energia de volta ao espaço. Se a quantidade de energia irradiada for maior do que a recebida, a Terra esfriará; se for menor, ela se aquecerá. Parte da energia solar é armazenada (sob forma de conteúdo de energia química) em certas substâncias, particularmente os compostos orgânicos. Durante curtos períodos de tempo (curtos comparados às escalas geológicas) podemos utilizar a energia acumulada nos combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo, ou extrai-la dos combustíveis nucleares. A longo prazo, teremos que depender do Sol como fonte de energia primária.

As substâncias que dispomos vêm primariamente da Terra. Em seus movimentos ao redor do Sol, a Terra "varre" o espaço recolhendo alguns materiais, como por exemplo meteoritos e poeira cósmica, porém em quantidades extremamente pequenas comparadas com a existente na Terra.* Consideremos a matéria existente na Terra e vejamos como o homem pode utilizá-la.

25-1.1 As Partes da Terra

O estudo da química da Terra é, por conveniência, dividido em três partes, cada uma correspondendo a um dos três estados: sólido, líquido e gasoso.

A parte sólida da Terra é a litosfera. Incluiremos nesse termo o núcleo central, embora permaneça a controversia se o centro da Terra é sólido ou líquido. A litosfera é uma esfera de material sólido com um raio aproximado de 6000 quilômetros. Temos acesso diretamente a uma diminuta fração dessa imensa bola. As minas mais profundas penetram

* Calculou-se que a Terra recolhe diariamente, em seu "vão" pelo espaço, aproximadamente cinco toneladas de material. Assim, em um bilhão de anos, a quantidade recolhida daria para formar uma camada de alguns milímetros de poeira uniformemente espalhada sobre toda a superfície terrestre.

somente 3 a 5 quilômetros e os poços de petróleo chegam a uns 8 quilômetros. Esta capa relativamente delgada que podemos estudar diretamente é a chamada *crosta-terrestre*. Baseados em observações sísmicas, consideramos sua espessura aproximadamente 30 quilômetros. O restante, a *litosfera interior*, inclui o "núcleo" que é a parte central.

Cerca de 80% da superfície terrestre é coberta por uma solução aquosa. *Essa camada líquida é chamada hidrosfera*. Sua profundidade média é de aproximadamente cinco quilômetros, mas nas "fossas" ou "depressões" oceânicas atinge repentinamente profundidades duas ou mais vezes superiores.

Circundando a Terra está a terceira fase, a gasosa. *A mistura de gases que rodeiam a Terra é chamada atmosfera*. Mais de 98% deste gás (o ar) está a menos de 60 quilômetros acima da superfície terrestre.

25-1.2 Composição e propriedades da atmosfera

A composição da atmosfera terrestre varia de dia a dia, varia com a altitude e com o lugar. O componente que registra maior variação é o vapor d'água. A água evapora-se continuamente da hidrosfera, do solo, das folhas, das roupas postas a secar, etc. Às vezes, algumas zonas da atmosfera chegam a esfriar-se atingindo o ponto de orvalho e a quantidade de vapor que excede o estado de saturação se condensa sob a forma de chuva ou de neve.

Visto que a concentração do vapor d'água varia muito, os geoquímicos usualmente consideram a composição do "ar seco", isto é, livre de vapor d'água. Veja na Tabela 25-1 a composição de uma amostra de ar seco. Observe a baixa concentração de hidrogênio e de hélio. A Terra, sendo um corpo bastante pequeno no Universo, exerce uma atração gravitacional relativamente pequena sobre os gases que a rodeiam. Por essa razão, a maior parte do hidrogênio e hélio, inicialmente associados com os materiais terrestres, se perderam facilmente. Note também que o nitrogênio é mais abundante no ar do que o oxigênio, embora este pre-

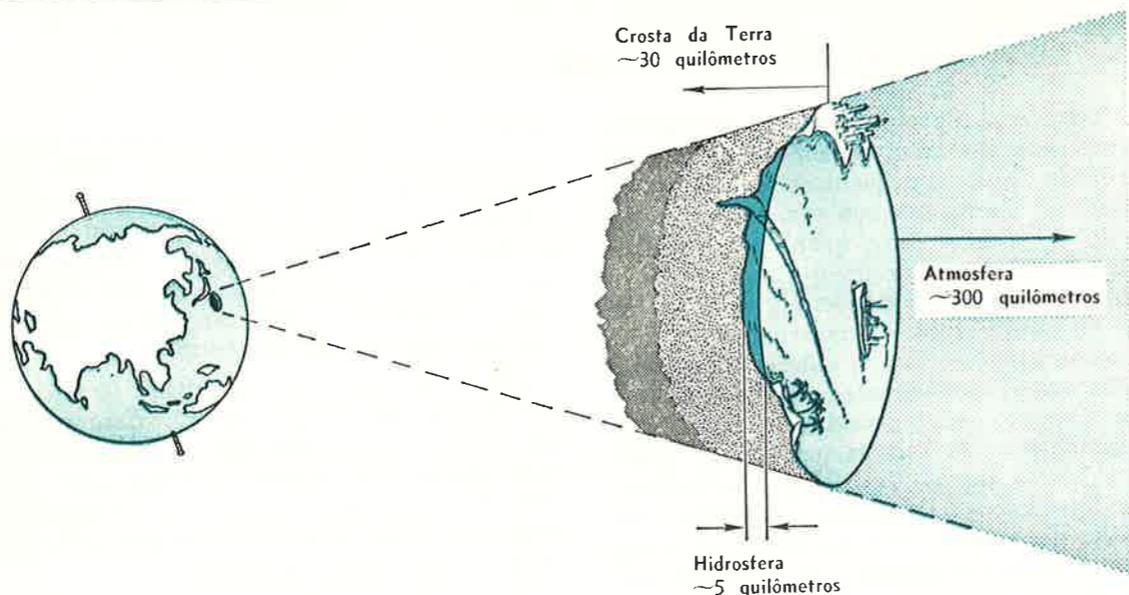


Fig. 25.1 — As partes da Terra.

domine mais na hidrosfera e na litosfera. Observe ainda que, com exceção da água e do dióxido de carbono, os componentes principais do ar são substâncias simples.

Tabela 25-1.

COMPOSIÇÃO DE UMA AMOSTRA DE AR SÊCO *

Nome	Fórmula	PERCENTAGENS DAS MOLÉCULAS
nitrogênio	N ₂	78,09
oxigênio	O ₂	20,95
argônio	Ar	0,93
dióxido de carbono	CO ₂	0,03
neônio	Ne	0,0018
hélio	He	0,00052
criptônio	Kr	0,0001
hidrogênio	H ₂	0,00005
xenônio	Xe	0,000008

* Sabe-se também que existem traços de outros compostos (menos de 0,0002% das moléculas).

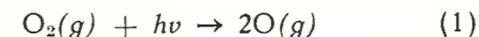
Com o auxílio das leis dos gases podemos calcular as concentrações relativas dos componentes do ar úmido. Suponhamos que em determinado dia a pressão atmosférica seja de 750 mm de Hg e que depois de seca, a amos-

tra tenha 738 mm de pressão. Assim, a pressão parcial do vapor d'água corresponde a 750 mm - 738 mm = 12 mm. Como a pressão parcial varia diretamente com o número de moléculas, vemos que a fração das moléculas de água no ar úmido é de 12 mm/750 mm = 0,016. Neste gás, bastante úmido, 1,6% das moléculas são de água.

A força gravitacional exercida sobre uma molécula de grande massa molecular é maior do que a exercida sobre uma de menor massa. Conseqüentemente, há uma tendência para a "sedimentação" das moléculas pesadas em relação às mais leves. A isto se opõe a tendência à máxima desordem que procura manter os gases atmosféricos completamente misturados. Como resultado tem-se uma ligeira variação da composição do ar em função da altitude. Assim, o ar seco, ao nível do mar, contém cerca de 78% de moléculas de nitrogênio e 21% de oxigênio, mas a 20 000 metros de altitude, a composição é de aproximadamente 80% de nitrogênio e somente 19% de oxigênio.

Além do efeito gravitacional, há outras variações de composição causadas por reações químicas induzidas pela luz. Essas reações são causadas pela absorção de raios ultravioleta nas partes mais altas da atmosfera. Por exemplo, o oxigênio absorve a luz ultravioleta mas a energia absorvida pela molécula é maior do que a energia de ligação entre seus átomos.

A ligação quebra-se, pois, separando-se os dois átomos de oxigênio:



Naturalmente, os átomos de oxigênio assim produzidos são muito reativos e se combinam com outra molécula de oxigênio, O₂, para formar uma de ozônio, O₃:



O ozônio é uma forma alotrópica do elemento oxigênio altamente reativa embora não tanto quanto o oxigênio atômico. É produzido na atmosfera somente em altitudes bastante elevadas porque a luz ultravioleta necessária para a reação (1) é completamente absorvida pela atmosfera e não alcança altitudes menores. Pesquisas com balões têm demonstrado que embora a concentração de ozônio ao nível do mar seja quase imperceptível, atinge um máximo a aproximadamente 24 quilômetros de altura.

Esta pequena quantidade de ozônio, 24 quilômetros acima da superfície terrestre, absorve a maior parte da luz ultravioleta não absorvida pelo O₂. Conseqüentemente, O₂ e O₃ contribuem para tornar a atmosfera opaca na maior parte da região ultravioleta do espectro. Presumivelmente, a química da Terra poderia ter evoluído bastante diferentemente se essa luz ultravioleta alcançasse a superfície. Como um exemplo simples imagine que, se a atmosfera fosse transparente na região ultravioleta, a fotossíntese teria fótons de energia muito mais alta com a qual operar.

EXERCÍCIO 25-1

Suponha que a reação da fotossíntese (20) no Capítulo 24 (pág. 562) pudesse utilizar luz de comprimento de onda de 2400 Å (esta luz é bastante absorvida pelo ozônio). Quantos moles desses fótons forneceriam as 673 Kcal de energia necessária para formar um mol de glicose? (Lembre-se, $E = h\nu$, e $h = 9.5 \times 10^{-14}$ kcal × seg/mol). Compare sua resposta com a do Exercício 24-10.

No extremo oposto do espectro (o infravermelho) novamente a atmosfera torna-se virtual-

mente opaca. Isto se deve principalmente à absorção feita pelo vapor d'água e pelo dióxido de carbono. Vemos, pois, que o ar, normalmente considerado como transparente, serve realmente para filtrar os raios do Sol que chegam à Terra. Os fótons de energia muito alta (ultravioleta) e os de energia muito baixa (infravermelho) são retidos e somente a região intermediária do espectro é transmitida.

EXERCÍCIO 25-2

Que valor teria em nosso planeta um olho sensível à luz somente na região ultravioleta do espectro? Discuta o significado evolucionário do fato de tanto o olho humano como a fotossíntese dependerem da região do espectro chamada "visível".

25-1.3 Composição da Hidrosfera

As águas dissolvem parte do ar em contacto com elas. O oxigênio é duas vezes mais solúvel na água do que o nitrogênio, mas como no ar há quatro vezes mais nitrogênio do que oxigênio, há na água mais nitrogênio dissolvido do que oxigênio. O oxigênio elementar dissolvido é utilizado pelos organismos vivos em seus processos de oxidação. A concentração do dióxido de carbono dissolvido é pequena devido a sua baixa concentração no ar, contudo é necessário para a fotossíntese das plantas marinhas. O dióxido de carbono dissolvido é responsável, em parte, pelo agradável sabor da água. A água fervida, perde quase todos os gases nela dissolvidos, tornando-se desagradável ao paladar.

Na água dos oceanos estão também dissolvidas moléculas dos gases componentes do ar. Podem ser removidas pela ebulição, restando ainda outros solutos dissolvidos. Quando se destila um quilograma de água do mar recolhe-se aproximadamente 967 g de água e 33 gramas de sólidos (sais, principalmente). Podemos dizer, portanto, que 3,3% do peso da água do oceano é devido a sais dissolvidos. Realmente, na água do oceano foram identificados mais de quarenta elementos, sendo que a metade deles está em concentrações muito pequenas "menos de um grama por bilhão de gramas de água".

Tabela 25-II.

COMPOSIÇÃO MÉDIA DA ÁGUA DO OCEANO (DESPREZANDO-SE OS GASES DISSOLVIDOS)

ELEMENTO		ESPÉCIE PREDOMINANTE	NÚMERO DE MOLES POR QUILOGRAMA
Nome	Símbolo		
hidrogênio	H	H ₂ O	53,7
oxigênio	O		
cloro	Cl	Cl ⁻ (aq)	0,535
sódio	Na	Na ⁺ (aq)	0,460
magnésio	Mg	Mg ²⁺ (aq)	0,052
enxofre	S	SO ₄ ²⁻ (aq)	0,028
cálcio	Ca	Ca ²⁺ (aq)	0,010
potássio	K	K ⁺ (aq)	0,010
bromo	Br	Br ⁻ (aq)	0,008

Na tabela 25-II estão indicadas as concentrações da água e dos íons mais abundantes (em número de moles por 1000 gramas de água do oceano).

Vários fatos estão evidenciados. Há menos íons de Na⁺ do que Cl⁻; estão presentes também outros íons com carga positiva, Mg²⁺, Ca²⁺ e K⁺, além dos íons negativos sulfato, SO₄²⁻, e brometo, Br⁻. Constata-se, pois, que a água do oceano não é apenas uma solução aquosa de cloreto de sódio. Outro fato é que os íons K⁺ são muito menos abundantes do que Na⁺ (Na⁺/K⁺ é aproximadamente 46) embora na Terra os íons K⁺ sejam relativamente mais numerosos (Na⁺/K⁺ é aproximadamente 2).

25-1.4 Composição e Propriedades da Litofera

Sabemos bastante sobre a porção mais exterior da litofera pois é suscetível a um estudo direto. Ao contrário, quase nada é conhecido de sua parte interna, apesar de representar mais de 99,5% da massa da Terra.

A LITOSFERA INTERNA

Observações sísmicas fornecem nossos únicos dados sobre a parte interna da litofera. As ondas de choque, iniciadas por um terremoto, se transmitem para o interior da Terra seguindo percursos determinados pelas propriedades elásticas e pela densidade do meio que atravessam. A partir desses percursos, os sismólogos puderam determinar a existência de várias zonas dentro da litofera. A porção

mais externa, ou *manto*, tem aproximadamente 3000 quilômetros de profundidade e admite-se que seja sólida. Sua densidade é cerca de 3 gramas por mililitro perto da crosta e aumenta para 5 gramas por mililitro no fundo do manto. Esta maior densidade é causada pelo aumento de pressão nas profundezas da Terra. Como comparação, admite-se que a pressão a essa profundidade seja de mais de um milhão de atmosferas, isto é, duas ou três vezes superior à mais alta pressão conseguida em experiências de laboratório.

O interior da litofera é chamado "núcleo". Pressões ainda maiores são aí esperadas e a densidade pode atingir 18 gramas por mililitro. Embora parte do "núcleo" possa estar líquida, não há evidências decisivas a favor dessa hipótese.

A composição do manto é provavelmente rochosa, ou seja, constituída de diversos silicatos. Estes minerais têm densidade, compressibilidade e rigidez que coincidem com as indicadas pelos estudos sísmicos. Acreditou-se durante longo tempo que o "núcleo" fosse constituído principalmente de ferro, idéia sugerida pela composição dos meteoritos. Estes são corpos sólidos que entram em nossa atmosfera procedentes do espaço. Parecem provir da explosão de planetas parecidos com a Terra. Sua composição fornece, pois, uma idéia da possível composição da litofera interna. As especulações atuais variam desde o ferro até rochas de alta densidade, mas são ainda necessários novos dados para se conhecer realmente a composição do "núcleo".

Acredita-se que a temperatura do centro da terra seja de alguns milhares de graus. Em-

bora na superfície essa temperatura provocasse a fusão das rochas, os sólidos podem permanecer estáveis sob as pressões excessivamente altas do "núcleo".

É desnecessário dizer que falta muito para ser aprendido a respeito da química da litofera interna. É ela um laboratório de altas temperaturas e altas pressões cujas portas não foram ainda abertas.

A CROSTA TERRESTRE

Oxigênio e silício são os elementos mais abundantes na crosta terrestre. A Tabela 25-III mostra que 60% dos átomos são de oxigênio e 20% são de silício. Se nossa Tabela incluísse os oceanos, o hidrogênio ficaria em terceiro lugar, à frente do alumínio (lembre-se que a água contém dois átomos de hidrogênio para cada átomo de oxigênio). Se a Tabela incluísse o "núcleo" da Terra, o ferro passaria provavelmente para o segundo lugar, à frente do silício, e o magnésio viria em quarto

Tabela 25-III.

ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA CROSTA TERRESTRE

COLOCAÇÃO	ELEMENTO	NÚMERO ATÔMICO	NÚMERO DE ÁTOMOS POR 10000 ÁTOMOS
1	oxigênio	8	6050
2	silício	14	2045
3	alumínio	13	625
4	hidrogênio	1	270
5	sódio	11	258
6	cálcio	20	189
7	ferro	26	187
8	magnésio	12	179
9	potássio	19	138
10	titânio	22	27
11	fósforo	15	8,6
12	carbono	6	5,5
13	manganês	25	3,8
14	enxofre	16	3,4
15	flúor	9	3,3
16	cloro	17	2,8
17	cromo	24	1,5
18	bário	56	0,75

* Segundo cálculos de I. Asimov [J. Chem. Ed. 31, 70 (1954)] baseados nos dados de B. Gutenberg (Editor) "Internal Constitution of Earth" (Constituição Interna da Terra), 2ª Ed., Dover Publications, New York, 1951, pág. 87. Reproduzido com permissão do editor.

lugar. Verifica-se, pois, que a ordem dos elementos é mudada de acordo com a amostra escolhida. Em qualquer lista de elementos, os átomos mais abundantes são os dos elementos de baixo número atômico, 26 ou menos. Todos os elementos que vêm depois do ferro (elemento número 26) somam menos de 0,2% do peso da crosta terrestre.

25-1.5 Disponibilidade dos Elementos

Em nossa vida diária estamos mais interessados na disponibilidade dos elementos do que na sua abundância geral na Terra. O ar nos rodeia e é igualmente acessível a todos. A água é um pouco mais restrita; em algumas regiões há em excesso, ao passo que em outras há escassez. Mesmo nas regiões com chuvas abundantes, seu consumo pode ser tão grande que as reservas se tornam gradualmente insuficientes. Com o aumento da população da Terra mais e mais água está sendo consumida, sendo pois necessário utilizar este recurso natural com bastante moderação.

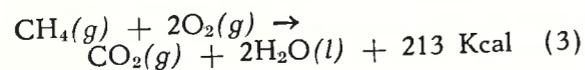
Muitos metais usados na antiguidade — cobre (cuprum, Cu), prata (argentum, Ag), ouro (aurum, Au), estanho (stannum, Sn) e chumbo (plumbum, Pb) — estão com suas reservas relativamente esgotadas. Na antiguidade acharam-se depósitos dos três primeiros em forma de metais livres. Esses três elementos podem também ser obtidos de seus minérios por processos químicos relativamente simples. Já o alumínio e o titânio, ainda que abundantes, são muito mais difíceis de serem obtidos a partir de seus minérios. O flúor é mais abundante na Terra do que o cloro, mas o cloro e seus compostos são muito mais usados, visto que são facilmente preparados e manipulados. Contudo, como estão se esgotando as reservas dos elementos que são agora comuns, teremos de nos voltar àqueles atualmente pouco usados.

Durante as eras geológicas, vários processos de separação e de seleção — fusão, cristalização, dissolução, precipitação — têm concentrado diversos elementos em depósitos naturais, onde os elementos tendem a se agrupar em compostos bastante estáveis, chamados minerais. Muitos minerais se assemelham a compostos que podemos sintetizar no laboratório, mas a maioria deles está mais impurificada. Há por exemplo, grandes depósitos de cloreto

de sódio, formados provavelmente pela evaporação de antigos mares em locais em que os depósitos ficaram posteriormente protegidos da ação dissolvente da água. Os próprios oceanos são enormes reservas de cloreto de sódio. Ao contrário, os sais de potássio não se concentraram dessa maneira. Muitos elementos metálicos se concentraram sob forma de sulfetos minerais (por exemplo, chumbo, PbS; molibdênio, MoS₂; zinco, ZnS). Outros ocorrem em depósitos bastante concentrados de óxidos (por exemplo, ferro, Fe₂O₃; manganês, MnO₂). Conhecem-se também grandes depósitos de carbonatos (por exemplo, zinco, ZnCO₃; cálcio, CaCO₃) e de sulfatos (por exemplo, bário, BaSO₄). *Os minerais suficientemente concentrados que representam fontes comerciais de elementos são chamados minérios.*

25-1.6 O Ar como Fonte de Elementos

Estamos tão acostumados a usar gratuitamente o ar, que não pensamos no oxigênio como um produto químico importante. Assim, compramos gás natural como combustível e o queimamos em mistura com o ar para nos fornecer calor. Se o metano estivesse livre no ar e o oxigênio fosse mais escasso, de tal maneira que tivéssemos de comprá-lo, consideraríamos o oxigênio um "combustível". Em qualquer caso, porém, a quantidade de calor libertada corresponderia à representada pela equação:



Apesar da disponibilidade de quantidades ilimitadas de oxigênio no ar, são anualmente preparadas, para uso industrial, enormes quantidades desse gás em estado puro. Bilhões de metros cúbicos de oxigênio são fabricados anualmente pela liquefação do ar, seguida de destilação fracionada a fim de separá-lo do nitrogênio.

Minérios de nitrogênio são relativamente raros. O mais valioso é o nitrato de sódio, NaNO₃, encontrado em grandes depósitos no Chile. Atualmente os compostos de nitrogênio são preparados a partir do nitrogênio do ar. Este é, portanto, a melhor fonte de oxigênio

e de nitrogênio — dois elementos muito importantes.

EXERCÍCIO 25-3

Explique em termos de energia o fato de, à temperatura ambiente, um pedaço de madeira ser estável ao ar e à temperatura elevada, queimar-se com libertação de calor.

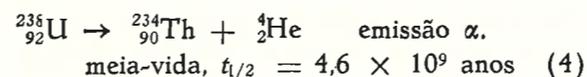
25-1.7 A Idade da Terra

Uma forma de encarar o futuro consiste em entender o passado. Uma das questões mais interessantes que o Homem se tem proposto a respeito do passado é: "Qual a idade da terra?". Não estamos certos, é claro, que haja uma resposta. Veremos, entretanto, que pelo desenvolvimento de métodos engenhosos atribuiu-se uma idade à crosta terrestre. Os cientistas admitem que a crosta da Terra, tal como a vemos, tem uma idade comensurável.

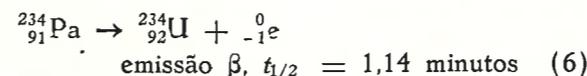
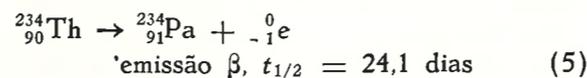
Os métodos de maior confiança para o estabelecimento da idade de um material (como uma montanha) dependem da presença de radioatividade natural. A desintegração dos elementos radioativos pode ser comparada a um relógio cuja corda está parcialmente quebrada. Averiguando a extensão que a corda desenrolou, não podemos saber a idade do relógio, mas podemos medir há quanto tempo foi quebrado.

Por exemplo, consideremos a composição química de um cristal muito antigo de pechblenda, U₃O₈. Podemos supor que sua formação se tenha dado numa época cujas condições lhe eram favoráveis. Assim, pode ter-se cristalizado durante o resfriamento de uma rocha fundida. Os cristais resultantes tendem a excluir as impurezas. Análises cuidadosas demonstram também que todos os depósitos de pechblenda contêm uma pequena quantidade de chumbo, que devido a desintegração do urânio, acumulou-se no cristal a partir do momento em que o cristal puro foi formado.

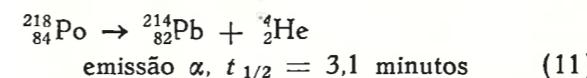
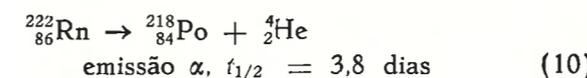
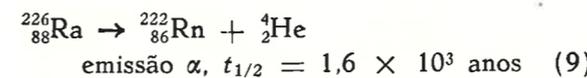
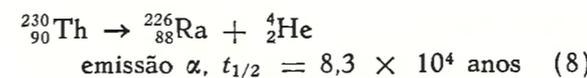
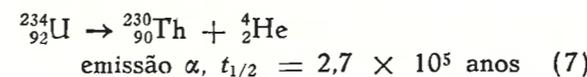
As seqüências das desintegrações radioativas que originaram o chumbo são bem conhecidas e suas velocidades foram cuidadosamente medidas. Consideremos a seqüência baseada na decomposição relativamente lenta do isótopo mais abundante de urânio, o de massa 238 (abundância natural, 99%):



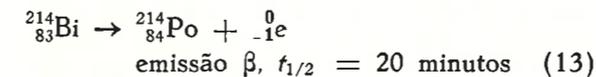
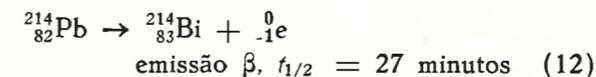
Como produtos têm-se uma partícula α (núcleo de hélio) e um isótopo de tório, instável, que desintegra rapidamente pela emissão sucessiva de dois elétrons:



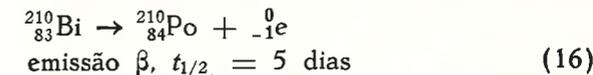
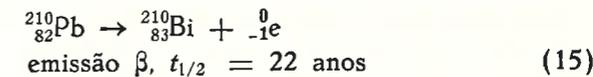
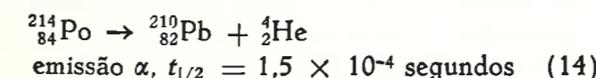
Retornamos, pois, a um isótopo do urânio, ${}^{234}\text{U}$, mas de meia-vida muito mais curta do que o ${}^{238}\text{U}$. Este isótopo inicia uma sucessão de desintegrações α , originando cada uma um elemento anteriormente situado na tabela periódica:



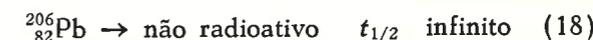
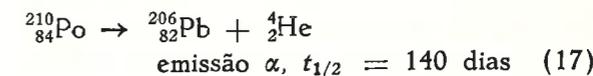
Finalmente chegamos ao chumbo, mas o ${}^{214}\text{Pb}$ é radioativo e se desintegra por uma sucessão de emissões β :



Novamente ocorre uma desintegração α , retornando ao elemento chumbo. O novo isótopo desintegra-se pela emissão sucessiva de duas partículas β :



Este isótopo do Polônio, ${}^{210}\text{Po}$, sofre uma emissão α , resultando, desta vez, um isótopo que não mais se desintegra:



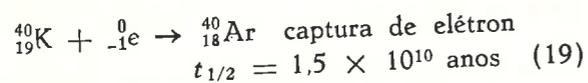
Como produto desta longa série de reações tem-se um isótopo estável do chumbo, ${}^{206}\text{Pb}$. A quantidade de ${}^{206}\text{Pb}$ presente depende de há quanto tempo o depósito de urânio vem se desintegrando desde a formação do cristal U₃O₈.

Felizmente, há uma comprovação bastante simples para a suposição de que todo o chumbo contido no U₃O₈ tenha vindo dessa longa seqüência de reações nucleares (4) a (17). Os minérios de chumbo que não contêm urânio incluem vários isótopos, entre eles o ${}^{206}\text{Pb}$ que perfaz 26% do total e o restante consiste de ${}^{204}\text{Pb}$ (1,4%), ${}^{207}\text{Pb}$ (21%) e ${}^{208}\text{Pb}$ (52%). Dois destes isótopos podem também ser formados através da desintegração radioativa de algum outro isótopo de urânio ou de tório, numa seqüência de reações análogas à indicada para o ${}^{238}\text{U}$. Dos quatro isótopos estáveis do chumbo, somente o ${}^{204}\text{Pb}$ não vem de uma transmutação radioativa. A relação entre a quantidade deste isótopo e a de ${}^{206}\text{Pb}$ nos proporciona a quantidade de ${}^{206}\text{Pb}$ em excesso sobre a ocorrência natural. Este excesso deve provir da desintegração do ${}^{238}\text{U}$. Não havendo ${}^{204}\text{Pb}$ presente, então todo o ${}^{206}\text{Pb}$ derivou do ${}^{238}\text{U}$.

Assim, a análise dos minerais de urânio, com o auxílio da espectrografia de massa, dá informações sobre a idade do mineral. Ainda que na formação do chumbo estejam envolvidos vários semi-períodos, somente o mais longo é de importância (a etapa determinante da velocidade). Combinando o conteúdo de chumbo com a meia-vida do ${}^{238}\text{U}$ chega-se a estimar a idade do mineral em um intervalo de 5 bilhões de anos.

Que aprendemos com essa estimativa? Seguramente podemos dizer que a idade da Terra não pode ser menor de 5×10^9 anos. Isto foi quando o "relógio de Urânio quebrou-se", mas o relógio poderia ser muito mais velho. Para avaliar mais essa cifra, devemos procurar outros tipos de dados.

Felizmente, há na Natureza outros elementos radioativos que fornecem bases similares para estimativas. Como um segundo exemplo, o potássio natural contém um isótopo radioativo, $^{40}_{19}\text{K}$, que se desintegra pela captura de um elétron no seu núcleo, produzindo um isótopo estável, o $^{40}_{18}\text{Ar}$:



25-2 A QUÍMICA DOS PLANETAS

Nosso sistema solar inclui o Sol, os planetas e seus satélites, os asteróides (pequenos planetas), os cometas e os meteoritos. Os planetas são geralmente divididos em duas categorias: *planetas semelhantes à Terra*: Mercúrio, Venus, Terra e Marte, e *planetas gigantes*: Júpiter, Saturno, Urano e Netuno. Pouco se sabe sobre Plutão, o mais afastado deles.

Com o início da exploração espacial podemos esperar uma vasta ampliação do nosso atual conhecimento sobre os planetas. Já estamos, nesta década, analisando amostras retiradas da Lua; as distâncias aos outros planetas são tais que bastaria viajar alguns meses para que os atingíssemos. Com isto, acumular-se-ão rapidamente novas informações.

Compare tudo isto à situação de há dez anos atrás. Lá estavam os planetas; podíamos vê-los mas não alcançá-los. E mesmo para vê-los, somente através da cortina de gases da atmosfera. Não é de se estranhar portanto que, apesar de nossa curiosidade, conheçamos tão pouco sobre nossos amigos mais próximos, embora saibamos o suficiente dos outros planetas para afirmarmos que suas superfícies diferem totalmente da superfície terrestre. As leituras sobre esses assuntos são fascinantes, embora amanhã poderão ser falsas.

Na Tabela 25-IV se estabelece uma comparação entre as massas, os raios e as densidades dos planetas e do Sol. São, provavelmente, os dados mais dignos de confiança a

Outra vez, a relação das proporções em um cristal dos dois isótopos, $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$, oferece uma chave para indicar a idade do cristal. A mica é um mineral muito bem estudado neste tipo de avaliação da idade. Estas estimativas avaliam em bilhões de anos a idade dos minerais. Valores semelhantes são obtidos pelo estudo da radioatividade natural do rubídio.

Em conclusão, a concordância entre todos esses métodos baseados na radioatividade fornece um forte apoio à idéia de que a crosta terrestre *como a conhecemos hoje*, foi formada há cerca de cinco bilhões de anos. O que havia antes é assunto de enorme interesse e de discordância completa.

respeito dos planetas, pois foram deduzidos dos movimentos orbitais do sistema solar.

Tabela 25-IV.

DADOS SOBRE O SISTEMA SOLAR

	MASSA RELATIVA	RAIO (quilômetros)	DENSIDADE (g/ml)
Sol	$3,32 \times 10^5$	695×10^3	1,41
Mercúrio	0,05	$2,5 \times 10^3$	5,1
Venus	0,81	$6,2 \times 10^3$	5,0
Terra	(1,00)	$6,371 \times 10^3$	5,52
Marte	0,11	$3,4 \times 10^3$	3,9
Júpiter	$3,18 \times 10^2$	71×10^3	1,33
Saturno	95	57×10^3	0,71
Urano	14,6	$25,8 \times 10^3$	1,27
Netuno	17,3	$22,3 \times 10^3$	2,22
Plutão	0,03 ?	$2,9 \times 10^3$	2 ?

25-2.1 Meteoritos

Temos alguns dados diretos sobre a composição da matéria sólida exterior à atmosfera terrestre. Isto se deve a ocasionais quedas de materiais sólidos, os meteoritos, que nos fornecem amostras para análises. Esses sólidos, devido ao seu rápido movimento através do ar, se aquecem adquirindo brilho. Muitos queimam-se ou vaporizam-se, mas alguns são suficientemente grandes para alcançar a superfície terrestre, podendo assim ser examinados e analisados. Conhecem-se dois tipos de meteoritos: os líticos, que têm aparência rochosa

e os metálicos, constituídos de metais. As substâncias contidas nos primeiros são muito parecidas com as da crosta terrestre, levando-se em conta que não podem arrastar consigo gases ou líquidos. Acreditamos que os do tipo metálico nos dêem indícios valiosos sobre a natureza do núcleo central da Terra. Os especialistas admitem de há muito que estes meteoritos sejam fragmentos de planetas que explodiram e que talvez fôssem semelhantes à Terra.

Seja essa hipótese verdadeira ou não, os meteoritos nos dão informações definidas. Análises isotópicas demonstram que cada elemento de um meteorito tem os mesmos isótopos nas mesmas porcentagens que os encontrados para esse elemento na Terra. A explicação aceita para esse fato é a de que os meteoritos e a Terra têm uma origem comum e que se separaram *depois* da criação dos elementos.

25-2.2 A Atmosfera dos Planetas

Através de observações espectroscópicas e de algumas deduções sutis, foram-se acumulando informações que proporcionaram uma descrição significativa da composição da atmosfera dos planetas. Embora permaneçam muitas dúvidas, essa descrição representa o ponto de partida de nossos conhecimentos no momento em que nos aventuramos, pela primeira vez, fora da atmosfera terrestre. A Tabela 25-V resume parte dessas informações — as temperaturas máximas das superfícies e as composições químicas. Naturalmente essas composições são incompletas — estão representadas as substâncias que são detectadas, mas é fora de dúvida que outros gases devem também existir.

Tabela 25-V.

AS ATMOSFERAS DOS PLANETAS

PLANETA	TEMPERATURA MÁXIMA DA SUPERFÍCIE (°C)	ALGUNS DOS GASES PRESENTES
Venus	430	CO ₂
Mercúrio	350	nenhum
Terra	60	O ₂ , N ₂ , H ₂ O, etc.
Marte	30	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O
Júpiter	-138	CH ₄ , NH ₃
Saturno	-153	CH ₄ , NH ₃
Urano	-184	CH ₄
Netuno	-200	CH ₄

Parece existir correlação entre a massa dos planetas e a massa e composição de suas atmosferas. Em geral, só os planetas de massa elevada foram capazes de reter grande parte de suas atmosferas. Provavelmente nitrogênio, hidrogênio e hélio são abundantes, embora ainda não detectados nos planetas mais pesados. A Tabela 25-V revela também uma considerável variação de temperatura na superfície dos planetas. As temperaturas mais altas dos planetas semelhantes à Terra também contribuíram para a perda de suas atmosferas.

EXERCÍCIO 25-4

Considera-se o nitrogênio um provável constituinte da atmosfera de Júpiter, embora não detectado até o momento. Raciocinando como um químico, você esperaria que o oxigênio fosse também um importante constituinte da atmosfera CH₄-NH₃ desse planeta?

A composição das atmosferas planetárias é bem constante. Isto é na verdade surpreendente, pois moléculas como as de metano, amônia e dióxido de carbono são facilmente decompostas pela radiação ultravioleta do Sol. Presumivelmente outras reações regeneram tais substâncias sensíveis à luz.

A atmosfera de Venus é formada principalmente por dióxido de carbono, em concentração muito mais alta do que a existente na Terra. É estranho não ter sido evidenciada a presença de monóxido de carbono, visto que a luz ultravioleta decompõe o CO₂ para formar CO. Acredita-se que a atmosfera de Marte, em sua maior parte, seja constituída de nitrogênio (cerca de 98%) e algum dióxido de carbono.

Testes recentes efetuados com sondas espaciais e estudos espectroscópicos da atmosfera do planeta Venus revelam quanto ainda deve ser estudado sobre os outros planetas. Estimava-se anteriormente uma temperatura ao redor de 60°C para a superfície de Venus. Estudos mais recentes indicam, entretanto, duas temperaturas bem características: -40°C e 430°C. A temperatura inferior é atribuída à luz emitida pelas nuvens de elevada altitude e a mais alta provavelmente deve ser a temperatura média da superfície.

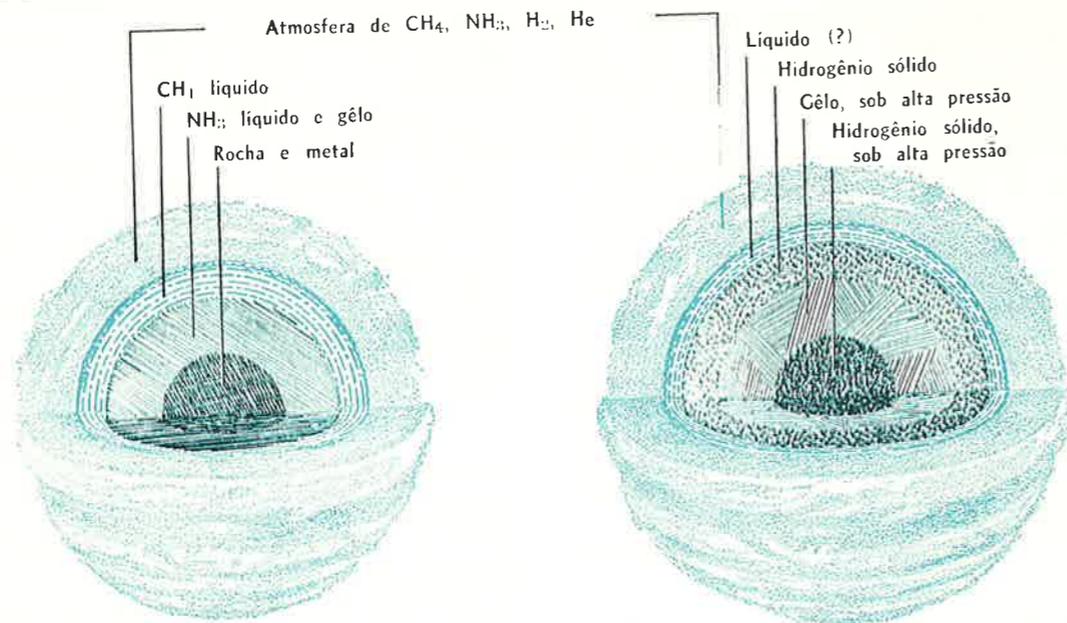


Fig. 25.2 — Duas estruturas propostas para Júpiter.

Essas últimas descobertas permitem estimar o valor 10 ± 3 atmosferas para a pressão na superfície. Esta é a pressão sentida por um mergulhador a 100 metros de profundidade, quase o limite da resistência humana. A temperatura atmosférica da superfície é em média 430°C , elevando-se em alguns locais possivelmente até 550°C (temperatura de amolecimento do vidro comum) enquanto que em outras regiões, devem soprar brisas frias a temperaturas abaixo de 350°C (ao redor do ponto de ebulição do mercúrio ou do ponto de fusão do chumbo). Compare esses extremos com o pequeno intervalo de temperatura em que o ser humano pode sobreviver. Quem já experimentou a temperatura de um deserto a 43°C ou a de um inverno a -35°C chegará à conclusão que Venus não será a meta dos turistas da Terra.

Os planetas gigantes possuem temperaturas superficiais baixas e atmosferas que se estendem por vários milhares de quilômetros. Há sobre Júpiter, o maior deles, formações de nuvens constituídas de metano e de pequena quantidade de amônia. A atmosfera de Júpiter absorve a parte extrema do vermelho e o infravermelho do espectro, correspondendo estas absorções, aos espectros de absorção da amônia e do metano. Esse fato sugere a presença desses dois gases na atmosfera de Júpiter. Acredita-se que haja também hidrogênio

e hélio, mas isto é mais difícil de ser comprovado. Estimativas da massa molecular média dos gases da atmosfera de Jupiter dão um valor próximo de 3. Sua atmosfera possui cinturões ou faixas que parecem ser indicativos de variações climáticas similares aos nossos climas equatorial, temperado e polar.

Júpiter tem uma única marca permanente, chamada Grande Mancha Vermelha. Essa mancha é ovalada, tem cerca de 50 000 quilômetros de comprimento por 11 000 de largura. Supõe-se que sua cor resulte da luz refletida das diferentes camadas atmosféricas do planeta. As teorias sobre a origem desta mancha e dos brilhantes e coloridos cinturões atmosféricos de Júpiter são imaginativas, numerosas e, em geral, discordantes.

25-2.3 A Litofera dos Planetas

Não é necessário salientar que as enormes dificuldades encontradas para esclarecer a composição da Terra indicam quão pouco se conhece sobre a composição interior dos demais planetas. Os dados disponíveis (densidade média, composição da superfície, etc.) são obtidos indiretamente e suas interpretações

<table border="1"> <tr><td>BH</td><td>MgH</td></tr> <tr><td>CH</td><td>SiH</td></tr> <tr><td>NH</td><td>CaH</td></tr> <tr><td>OH</td><td></td></tr> </table>		BH	MgH	CH	SiH	NH	CaH	OH												<table border="1"> <tr><td>OH</td><td>YO</td></tr> <tr><td>AlO</td><td>ZrO</td></tr> <tr><td>TiO</td><td></td></tr> </table>		OH	YO	AlO	ZrO	TiO	
BH	MgH																										
CH	SiH																										
NH	CaH																										
OH																											
OH	YO																										
AlO	ZrO																										
TiO																											
		<table border="1"> <tr><td>BH</td><td>CH</td><td>NH</td></tr> <tr><td></td><td>C₂</td><td>CN</td></tr> <tr><td></td><td>CN</td><td></td></tr> </table>		BH	CH	NH		C ₂	CN		CN																
BH	CH	NH																									
	C ₂	CN																									
	CN																										
MgH		AlO		SiH																							
CaH		TiO																									
		YO		ZrO																							

Fig. 25.3 — Algumas moléculas detectadas na atmosfera solar e os elementos que as constituem.

divergem bastante. Mesmo assim, apresentamos na Figura 25-2 duas hipóteses propostas para possíveis estruturas de Júpiter. Essas hipóteses provocam as mais variadas reações: *espanto* — pois os dados disponíveis são tão pouco concludentes; *desencorajamento* — visto que nosso conhecimento é tão incompleto; *expectação* — ante um futuro próximo onde algumas dúvidas serão removidas; *simpatia* — pelo astronauta que saindo de seu veículo espacial planta sua bandeira em uma mar inóspita, talvez de metano líquido.

25-2.4 O Sol

A temperatura superficial do Sol é próxima de 5500°C . Adentrando a superfície ela se eleva, superando provavelmente um milhão de graus. Nestas elevadas temperaturas, a competição entre o mínimo de energia (que favorece a formação de moléculas) e o máximo de desordem (que favorece os átomos livres) é vencida pelo fator desordem. Como consequência, espera-se somente a existência de moléculas mais simples.

25-3 AS ESTRELAS

Nosso conhecimento das estrelas e do espaço tem sido inteiramente obtido através da espectroscopia e assim o será por longo tempo. Isto não quer dizer, em absoluto, que saibamos pouco e que continuaremos sabendo pouco sobre as outras galáxias, mas apenas que nossas informações são incompletas. Mas como o homem é oportunista e inteligente, com pequenos fragmentos de informações espectroscópi-

O espectro solar é tão estudado quanto o permite nossa atmosfera. Novas informações estão chegando através dos satélites artificiais, que registram espectros obtidos acima da atmosfera terrestre. Já foram registrados os espectros de diversas moléculas diatômicas que não correspondem às moléculas comuns, quimicamente estáveis, encontradas em nossos almoxarifados — elas pertencem a um almoxarifado solar. A Figura 25-3 mostra algumas destas moléculas e a localização na tabela periódica dos elementos que as compõem.

No interior do Sol as energias térmicas são suficientes para destruir todas as moléculas e ionizar os átomos. Estes íons emitem espectros característicos sendo que dezenas de milhares de linhas já foram observadas. As linhas analisadas demonstram a presença de átomos bastante ionizados, como O^{+5} , Mn^{+12} e Fe^{+13} . Até o presente foram detectados mais de sessenta elementos no Sol, através de seus espectros de absorção e de emissão.

cas ele pode permitir-se construir uma imagem bastante razoável do Universo.

Como prova disto, considere-se que o elemento hélio foi detectado na atmosfera do Sol antes de ser encontrado na Terra! Embora o oxigênio terrestre contenha 0,2% do isótopo oxigênio-18, este também foi descoberto primeiramente num espectro solar. Duas espécies químicas, CO^+ e C_3 , foram detectadas pela

primeira vez por espectros obtidos de fotografias de cometas. Consideremos pois, brevemente, mas com respeito, o conhecimento que os astrônomos têm da química estelar.

25-3.1 Atmosferas Estelares

O nosso Sol é uma estrela relativamente fria e, como tal, contém um certo número de moléculas diatômicas (ver Figura 25-3). Há, contudo, muitas estrelas com temperaturas superficiais mais baixas e que possuem espécies químicas cujas presenças podem ser entendidas em termos de temperatura e dos princípios de equilíbrio químico. Por exemplo, à medida que diminui a temperatura das estrelas, tornam-se mais pronunciadas as linhas do espectro atribuídas ao CN e ao CH. Em temperaturas mais baixas ainda, o TiO torna-se uma espécie importante, juntamente com os hidretos MgH, SiH e AlH, e com os óxidos ZrO, ScO, YO, CrO, AlO e BO.

A consideração detalhada dos equilíbrios químicos entre essas espécies oferece evidências da presença de outras moléculas que não podem ser detectadas diretamente. As propriedades químicas dessas moléculas proporcionam uma boa base para prever-se a presença e a concentração de moléculas tão importantes como H₂, CO, O₂, N₂ e NO. Assim, a débil luz que nos chega das estrelas distantes é rica em informações e só nos resta aprender a interpretá-las.

25-3.2 Espaço Interestelar

Além das estrelas, com suas emissões de luz características, o espaço entre elas representa

parte do laboratório astronômico de espectroscopia. A luz de uma estrela longínqua percorre distâncias fantásticas até chegar aos nossos telescópios e a absorção desta luz, por menores que sejam as concentrações de átomos e moléculas contidas no espaço, é bastante importante e pode ser registrada. Os espectros de absorção têm demonstrado a presença no espaço de moléculas diatômicas, como CH, CN e CH⁺, em concentrações médias de uma molécula por 1000 litros. Provavelmente essas moléculas estão concentradas em "núvens" de uma molécula por 100 litros.

EXERCÍCIO 25-5

Calcule o volume em litros de uma esfera de 6400 quilômetros de raio (o raio da Terra). Quantos gramas de oxigênio seriam necessários para preencher este volume a uma concentração de uma molécula por 1000 litros?

Além dessas moléculas, alguns átomos estão também presentes, como se demonstra pela absorção do Ca, Na, K, Fe e outros. Existem algumas absorções não identificadas que podem ser devidas à pequenas partículas sólidas. Como essas moléculas e átomos estão nessas "nuvens" quase inexistentes e quais os outros átomos e moléculas que lá existem são temas para indagação. Mas a indagação é precisamente o prazer e a força impulsora da ciência.

GUIA DE LABORATÓRIO

EXPERIÊNCIA 28

ALGUMAS REAÇÕES DE HIDROCARBONETOS E DE ÁLCOOIS

No primeira parte desta experiência você investigará a reatividade de algumas amostras de diferentes classes de **hidrocarbonetos** — compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio. Como exemplo de hidrocarboneto saturado cíclico será usado o cicloexano, C_6H_{12} ; como exemplo de hidrocarboneto insaturado cíclico, o cicloexeno, C_6H_{10} ; e como exemplo de hidrocarbonetos aromáticos, o benzeno, C_6H_6 , e o tolueno $C_6H_5CH_3$. Você investigará a facilidade de oxidação relativa destes compostos mediante um agente oxidante forte, como o é uma solução alcalina de permanganato de potássio. Comparará, também, suas capacidades para adicionar ou substituir bromo ao serem tratados com uma solução de bromo, Br_2 , em tetracloreto de carbono.

PROCEDIMENTO

Antes de começar a experiência, examine cuidadosamente os modelos de bola-e-vareta dos vários hidrocarbonetos e álcoois mencionados na introdução. Desenhe fórmulas estruturais detalhadas para todos esses compostos. Veja, no Capítulo 18, as Figs. 18-8 e 18-12 que mostram fórmulas estruturais de compostos relacionados.

Leia as instruções que se seguem e prepare tabelas adequadas para anotar seus resultados.

Parte I. Reações de Hidrocarbonetos

(a) Rotule tubos de ensaio de 13×100 mm, limpos e secos, com os nomes dos hidrocarbonetos a serem testados: cicloexano, cicloexeno, benzeno e tolueno. Coloque cerca de 10 gotas do hidrocarboneto correspondente a cada tubo de ensaio. Prepare cerca de 4ml de solução alcalina

Na segunda parte da experiência, você investigará algumas reações dos **álcoois** — compostos de carbono e hidrogênio que contêm o grupo funcional $-OH$. Serão utilizados: metanol, CH_3OH , etanol, C_2H_5OH , e três álcoois isômeros de fórmula C_4H_9OH . Os nomes e fórmulas detalhadas destes três últimos álcoois são:

butanol-1, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$,
álcool primário

butanol-2, $CH_3CH_2CHOHCH_3$,
álcool secundário

2-metil-propanol-2, $CH_3COH(CH_3)CH_3$,
álcool terciário

0,005 M de permanganato de potássio pela adição de 2ml de $KMnO_4$ 0,01 M a 2ml de $NaOH$ 6 M. Acrescente 20 gotas (aproximadamente 1 ml) desta solução a cada um dos tubos que contêm os diferentes hidrocarbonetos. Coloque uma rólha de cortiça em cada tubo de ensaio e agite suavemente o conteúdo para obter um contacto mais íntimo entre as duas fases. Observe qualquer modificação na cor da camada aquosa depois de aproximadamente 1 minuto. Agite os tubos ocasionalmente e observe-os depois de 5 minutos.

(b) Coloque cerca de 10 gotas de cada hidrocarboneto em pequenos tubos de ensaio etiquetados. Acrescente cerca de 20 gotas (1ml) de Br_2 0,1 M em tetracloreto de carbono, a cada tubo, gota a gota. Coloque uma rólha em cada tubo e agite de vez em quando, enquanto estiver acres-

centando a solução de bromo e observe qualquer modificação de cor. Continue a adição de bromo aos hidrocarbonetos nos quais houve modificação até que persista a cor do bromo.

Parte II. Algumas Reações de Alcoois

- (a) Reação de etanol, C_2H_5OH , com soluções neutras, ácidas e básicas de permanganato de potássio.

Coloque cerca de 2ml de $KMnO_4$ 0,01 M em cada um de três pequenos tubos de ensaio. Acrescente 2ml de água destilada ao primeiro, 2ml de H_2SO_4 6 M ao segundo, e 2ml de $NaOH$ 6 M ao terceiro. Cole a etiqueta nos tubos com os dizeres: $KMnO_4$ neutro, $KMnO_4$ ácido e $KMnO_4$ básico. A seguir acrescente a cada um 2 gotas de C_2H_5OH , agite e observe qualquer modificação de cor nas soluções de permanganato. Acrescente mais uma ou duas gotas de etanol e observe qualquer modificação que se dê após 5 minutos. Observe as diferenças nas velocidades de oxidação, como também os produtos da reação. (Nota: A cor de uma solução que contenha o íon manganato, MnO_4^{2-} , é verde; o dióxido de manganês, MnO_2 , é um precipitado marrom; e uma solução que contenha o íon manganoso, Mn^{2+} , é rosa muito claro, quase incolor.)

- (b) Reação do metanol, CH_3OH , com óxido de cobre aquecido.

Coloque 2 ml de metanol em um pequeno tubo de ensaio. Faça uma pequena bobina de fio de cobre 22, enrolando-o, em torno de um lápis. Deixe cerca de 15cm de fio, reto, para servir de cabo. Leve a pequena bobina à chama de um bico de Bunsen até ficar vermelha. Em seguida, introduza-a rapidamente no tubo de ensaio de maneira a ficar justamente acima do nível do CH_3OH . Observe a modificação na aparência da bobina. Com muito cuidado, cheire os vapores no tubo de ensaio e compare com o do metanol. A nova substância formada é o formaldeído, $HCHO$, que você pode reconhecer como o líquido usado em laboratórios de biologia, para preservar espécimens.

Optativo: um outro método para efetuar a reação acima — que demonstra a natureza exotérmica da reação — pode ser demonstrado pelo professor.

Enrola-se em torno de uma moeda de cobre (ou qualquer outra peça de tamanho análogo) algumas voltas de um fio de cobre a fim de poder mantê-la suspensa acima de uns 10ml de metanol colocados em um pequeno béquer. Apoia-se um bastão de vidro sobre a borda do béquer e prende-se nele o fio de tal maneira que a moeda fique 1cm acima da superfície do metanol. Leva-se depois a moeda a uma chama que esteja bem afastada do béquer, aquecendo-a até ficar vermelho escuro. Rápido suspende-se a moeda aquecida sobre o metanol e observa-se a interessante reação cíclica que ocorre.

- (c) Comparação de algumas reações dos três álcoois isômeros de fórmula C_4H_9OH .

- (1) Reação com sódio metálico (pode ser feita como demonstração pelo professor).

Coloque cerca de 1ml de butanol-1 em um pequeno tubo de ensaio. Sob a supervisão do professor, acrescente pequenos pedaços recém cortados de sódio metálico. Observe qualquer reação que se produza.

Repita este teste com os outros dois isômeros.

- (2) Reação com ácido clorídrico concentrado. (Nota: Este reagente é usado para comparar a facilidade com que o grupo $-OH$ do álcool $R-OH$ reage com HCl 12 M para formar H_2O e cloreto de alquila, $R-Cl$. O haleto de alquila é muito pouco solúvel na fase aquosa e sua presença é indicada por uma turvação devida à suspensão de gotículas.)

Coloque cerca de 1ml de butanol-1 em um pequeno tubo de ensaio. Acrescente aproximadamente 5ml de HCl 12 M. Arrolhe e agite o conteúdo e depois de 1

minuto verifique a presença do cloreto de aquila, pouco solúvel.

Repita este teste com os outros dois isômeros.

- (3) Reação com uma solução neutra de $KMnO_4$ 0,01 M.

Coloque cerca de 2ml de solução 0,01 M de $KMnO_4$, em um pequeno

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Examine os modelos de bola-e-vareta dos vários hidrocarbonetos testados. Quais deles contêm duplas ligações? Quais modelos (ou qual) são planos, e quais não o são? Existe alguma outra variante para a estrutura do ciclohexano?
- (a) Quais hidrocarbonetos foram facilmente oxidados pela solução alcalina de $KMnO_4$?
(b) Qual deles reagiu com a solução de bromo?
(c) Qual a relação entre a reatividade notada em (a) e (b) e a estrutura dos hidrocarbonetos?
- Escreva a equação balanceada para a reação na qual o metanol foi oxidado pelo óxido de cobre quente.
- Que diferenças foram notadas quando C_2H_5OH reduziu as soluções, neutra, ácida e básica de $KMnO_4$? Admitindo que, em todos os casos, C_2H_5OH foi oxidado a ácido acético, CH_3COOH , escreva as equações balanceadas de cada reação. Assegure-se de utilizar a semi-reação de redução que envolve o produto reduzido de manganês observado.
- Nas reações com os três isômeros de fórmula C_4H_9OH , o que cada um dos seguintes testes revelou sobre o grupo funcional $-OH$ e sua posição em cada álcool?
(a) O teste com sódio metálico.
(b) O teste com ácido clorídrico concentrado.
(c) O teste com permanganato de potássio neutro.

tubo de ensaio. Acrescente um volume igual de butanol-1, arrolhe e agite o conteúdo. Observe a cor da solução de permanganato durante um período de 5 minutos, agitando de vez em quando.

Repita este teste com os outros dois isômeros.

- Escreva uma equação balanceada para cada item da Pergunta 5 em que houve reação.
- Examine os modelos de bola-e-vareta dos três álcoois isômeros de fórmula C_4H_9OH . Observe especialmente qualquer diferença na natureza do carbono ao qual está ligado o grupo funcional $-OH$. Discuta a correlação entre os resultados resumidos na Pergunta 5 e a estrutura dos três álcoois.
- Optativo:* Considere as propriedades físicas dos três álcoois, resumidas na seguinte tabela:

Álcool	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em g/100g de água
butanol-1	-89	117,7	7,9
butanol-2	-89	100	12,5
2-metil-propanol-2	25,5	82,8	infinitamente solúvel

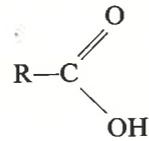
Usando os princípios discutidos no Capítulo 17, A Ligação nos Líquidos e Sólidos, discuta a correlação entre a estrutura dos três álcoois e as tendências e diferenças das propriedades físicas tabuladas.

- Optativo:* Há um quarto álcool com a fórmula C_4H_9OH . Deduza sua fórmula estrutural e dê seu nome. Como ele reagiria com:
(a) sódio metálico;
(b) HCl 12 M;
(c) $KMnO_4$ 0,01 M neutro?

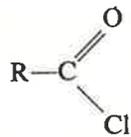
EXPERIÊNCIA 29

PREPARAÇÃO DE ALGUNS DERIVADOS DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

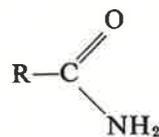
Os ácidos orgânicos podem ser representados pela fórmula estrutural



onde R representa um radical orgânico do tipo CH₃, C₂H₅ ou C₆H₅. O grupo carboxila, -COOH, é o grupo funcional comum a todos os ácidos orgânicos. Vários derivados de ácidos derivam de substituições no OH deste grupo funcional. Por exemplo:



é um cloreto de ácido



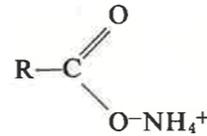
é uma amida

Nesta experiência, prepararemos dois derivados do ácido acético; um éster (acetato de etila) e uma amida (a acetamida).

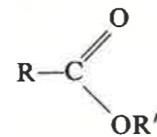
O acetato de etila será preparado pela reação entre o etanol (álcool etílico) e o ácido acético:



A preparação da acetamida requer o aquecimento do sal de amônio do ácido acético:



é o sal amoniacal do ácido



é um éster

PROCEDIMENTO

Cuidado: Use óculos de segurança durante esta experiência.

Parte I. Preparação do Acetato de Etila, CH₃COOC₂H₅

- (a) Use um tubo de ensaio de 25 × 200mm ou um erlenmeyer de 50ml provido de uma rôlha com um furo, pelo qual se insere (ultrapassando ligeiramente a base da rôlha) um tubo de vidro de 8-10mm de diâmetro e uns 60cm de comprimento, para servir de condensador. Este

tubo deve ser aberto nas duas extremidades. Veja Apêndice 3, Fig. A 3-4, Volume I.

- (b) Coloque no recipiente 5ml de etanol, 6ml de ácido acético glacial e 8-10 gotas de H₂SO₄ 18 M.
- (c) **Cuidado:** Não aqueça a mistura diretamente na chama porque os líquidos orgânicos e seus vapores são inflamáveis. Prenda o recipiente em posição vertical parcialmente imerso em um bêquer de 250ml com água até a metade e em seguida introduza a rôlha e o tubo de

condensação. Aqueça a água o suficiente para a mistura ferver moderadamente e mantenha o aquecimento mais uns 15 minutos. Deixe esfriar. Observe o odor característico do éster.

OPTATIVO: PURIFICAÇÃO DO ÉSTER

- (d) Fixe o recipiente a um condensador e aqueça em banho de água fervente até que cesse a destilação (*Nota:* se não houver um condensador padrão, improvise um a ar utilizando um tubo de vidro de 8-10mm de diâmetro e com cerca de 30cm de comprimento, tendo uma curvatura aproximada de 100° próximo a uma das extremidades. Veja Apêndice 3, (Figs. A3-1, A3-2 e A3-3, Volume I). Recolha o destilado em um tubo de ensaio de 18 × 150mm. O que resta no recipiente da reação?
- (e) Acrescente ao destilado, aos poucos, 2ml de uma solução saturada de carbonato de sódio. Se necessário, acrescente maior quantidade dessa solução até que não se perceba mais reação alguma. Qual das duas camadas é a aquosa?
- (f) Separe as camadas por decantação, ou então use um funil de separação. Jogue fora a solução aquosa. Observe as propriedades do éster. Seque-o com 0,5 g de cloreto de cálcio anidro (ou sulfato de magnésio anidro) e destile-o novamente se desejar purificá-lo ainda mais. Determine a massa de éster produzido.

Parte II. Preparação da Acetamida CH₃CONH₂

- (a) Coloque 10ml de ácido acético glacial em um tubo de ensaio de 25 × 200mm ou em um erlenmeyer de 50ml. Acrescente,

pouco a pouco, 4g de carbonato de amônio sólido (NH₄)₂CO₃, a fim de produzir o sal de amônio do ácido acético.

- (b) Depois que o desprendimento de CO₂(g) diminuir (aproximadamente 5 minutos), acrescente duas pedrinhas de ebulição para uniformizar a fervura. Fixe o tubo de ensaio da mesma maneira que na Parte Ic e insira a rôlha e o condensador a ar utilizados na Parte Ia. Aqueça durante 10 minutos, com uma pequena chama luminosa.
- (c) Prenda o tubo de ensaio a um condensador a ar (veja a nota na Parte Id). Aqueça o tubo diretamente com uma pequena chama e destile a mistura lentamente. Recolha o destilado em pequenas porções sucessivas de 1 ou 2ml cada uma, em 5 ou mais pequenos tubos de ensaio, até que o destilado comece a solidificar-se. Troque o tubo receptor e recolha a acetamida que, então, começa a destilar-se (entre 215 e 225°C). É necessário aquecer cuidadosamente o condensador para evitar que fique obstruído pelo produto sólido. Se a aparelhagem de destilação estiver suficientemente quente, a acetamida só irá solidificar-se no tubo de ensaio.

OPTATIVO: PURIFICAÇÃO DA AMIDA

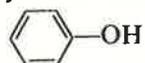
- (d) Se seu professor sugerir, purifique a acetamida por recristalização em acetona. **Cuidado:** A acetona é muito inflamável. Use um fogareiro elétrico de chapa para evaporá-la. Não utilize chama direta.
- (e) Determine o ponto de fusão da acetamida purificada, procedendo como foi indicado na Experiência 26, Fig. 26-2. Determine a massa da acetamida obtida.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

1. (a) Calcule o número de moles de C₂H₅OH e de CH₃COOH utilizados na preparação de CH₃COOC₂H₅.
- Dados:* 1 ml de C₂H₅OH pesa 0,79 g; 1ml de CH₃COOH pesa 1,05 g.

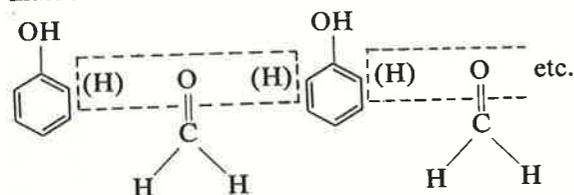
- (b) Qual dos dois reagentes está em excesso?
- (c) Se um dos reagentes fôsse inteiramente consumido, quantos moles de acetato de etila seriam produzidos? A quantos gramas de CH₃COOC₂H₅ corresponderia?

cos a partir de formaldeído, HCHO, e compostos aromáticos substituídos, como o fenol,

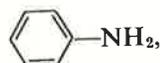


em presença de catalisadores

ácidos ou alcalinos. Tais polímeros são denominados "baquelite". A primeira etapa na reação de condensação entre o fenol e o formaldeído está indicado abaixo:



Nesta preparação, em vez de fenol, usaremos uma anina aromática chamada anilina,

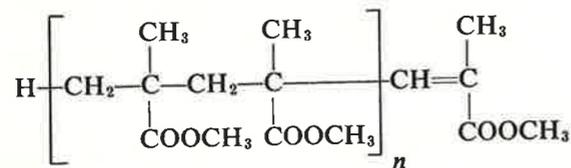


Sua reação com o formaldeído é análoga à condensação fenol-formaldeído.

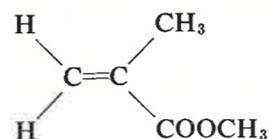
Coloque em um tubo de ensaio, 10ml de solução de formaldeído a 40% (conhecida como formol) e em outro, 10ml de solução aquosa saturada de cloreto de anilina. Verta simultaneamente as duas soluções numa pequena lata, para misturá-los. Observe se a reação é exo ou endotérmica. Examine o produto e anote as propriedades.

Parte III. Despolimerização do Polímero Metacrilato de Metila e a Subseqüente Polimerização do Monômero

Os polímeros metacrilato de metila representam a melhor aproximação até hoje obtida de um vidro orgânico e têm os nomes comerciais de "Lucite" e "Plexiglas". A estrutura do polímero é a seguinte:



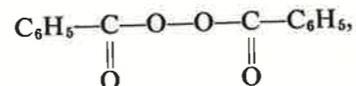
Destilando-se o polímero, pode-se facilmente despolimerizá-lo, obtendo-se o monômero metacrilato de metila:



Com a ajuda de um catalisador apropriado, esse monômero pode ser repolimerizado. *Cuidado:* Não tente realizar esta experiência sem o equipamento apropriado. Use as precauções necessárias para não inalar os vapores do monômero.

- (a) Coloque 25g de raspa de lucite ou plexiglas em um frasco de destilação de 100ml com conexões de vidro esmerilhado. Prenda um condensador adequado (de superfície dupla) e destile, usando uma pequena chama luminosa. Movimente a chama em torno das paredes do frasco. Assim que o polímero amolece, começa a sofrer uma rápida despolimerização, a cerca de 300°C. Continue a destilação até que reste apenas uma pequena quantidade de resíduo. Redestile o líquido e recolha o destilado entre 100 e 110°C. Deve-se obter cerca de 20g de metacrilato de metila. Se o monômero não vai ser usado no mesmo dia, deve ser guardado sob refrigeração.

- (b) Para repolimerizar, coloque 10ml do líquido em um pequeno recipiente de vidro pirex e acrescente, como iniciador, 0,01 a 0,02g de peróxido de benzoíla.



Cubra com um pedaço de papel alumínio preso por um elástico e coloque em banho-maria a uma temperatura pouco abaixo do ponto de ebulição, durante 30 minutos ou até que a polimerização se complete.

Deixe esfriar o polímero e faça em seu caderno uma descrição de suas propriedades.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Escreva as equações das reações envolvidas nas preparações realizadas nesta experiência, usando fórmulas estruturais para os monômeros e polímeros.
- Quais das preparações envolvem reações de condensação?
- Quais são reações de adição?
- "Nylon" é o nome genérico das amidas polímeras, incluindo aquelas formadas pela reação entre ácido adípico, HOOC-(CH₂)₄-COOH e 1,6-diaminohexano, H₂N-(CH₂)₆-NH₂. Mostre como essas moléculas polifuncionais podem se condensar e formar um polímero de cadeia longa.

EXPERIÊNCIA 30

ELETRÓLISE DO IODETO DE POTÁSSIO AQUOSO

Você sabe que, quando a água sofre eletrólise, a oxidação no anodo produz gás oxigênio enquanto que a redução no catodo produz gás hidrogênio. A eletrólise de algumas soluções aquosas de sais pode, entretanto, levar à oxidação ou redução dos íons do sal,

se esses íons forem mais facilmente oxidáveis ou redutíveis do que os da água.

Nesta experiência, você vai efetuar a eletrólise de uma solução aquosa de iodeto de potássio e, depois, identificar os produtos formados nos eletrodos.

PROCEDIMENTO

- (a) Monte o dispositivo para eletrólise como indica a Fig. 30-1. O tubo em U tem aproximadamente 150mm de altura e os eletrodos são barras de carbono. Se o tubo em U não tiver saídas laterais, use uma rólha com fenda para permitir a saída dos gases que se formam. A fonte de corrente contínua deve ter um potencial de aproximadamente 12 volts.
- (b) Encha o tubo até 1 cm das bordas com solução 0,5 M de iodeto de potássio. Faça as ligações e deixe a eletrólise se processar durante uns 15 minutos.
- (c) Observe e anote qualquer produto e mudança de cor que se dê no anodo, onde está ocorrendo a oxidação.
- (d) Observe e anote qualquer modificação no catodo, onde está ocorrendo a redução.
- (e) Observe até que ponto a cor marrom se difunde do anodo para o catodo.
- (f) Remova cuidadosamente os eletrodos. Note o cheiro no anodo de carbono.
- (g) Utilize um conta-gotas para retirar cerca de 2ml da solução do lado onde estava o catodo. Acrescente algumas gotas de indicador universal (ou de fenolftaleína) para testar a concentração dos íons hidrogênio na solução. A seguir, acrescente alguns mililitros de solução 0,1M de cloreto férrico e observe o resultado.
- (h) Com um conta-gotas, retire do outro lado (anodo) cerca de 2ml do líquido mar-

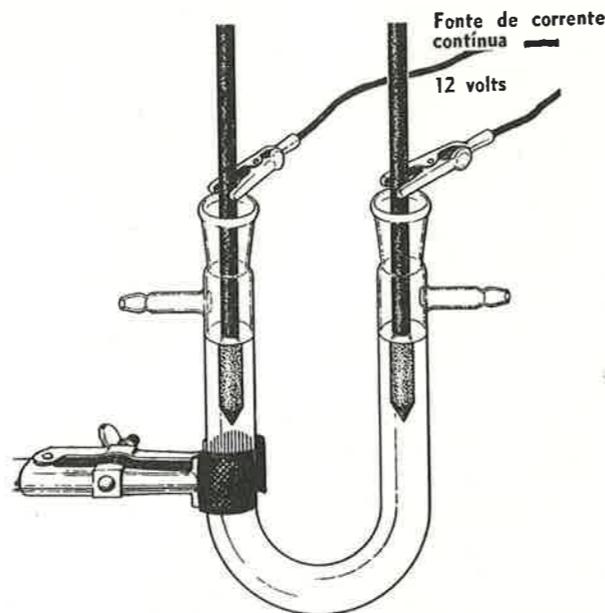


Fig. 30.1 — Aparelho para eletrólise.

rom. Acrescente 1ml de CCl_4 , arrolhe e agite o tubo de ensaio por alguns segundos. Deixe que o tetracloreto de carbono, que é mais denso, assente e observe a cor das duas camadas líquidas.

Resultados

Anote claramente todas as observações. Escreva equações para as reações observadas nos eletrodos.

PERGUNTAS

1. À medida que é produzido no anodo, o iodo forma o íon complexo marrom I_3^- com o íon iodeto da solução eletrolítica.
 - (a) Escreva a equação da reação usando setas reversíveis para indicar o equilíbrio.
 - (b) Que efeito teve sobre o equilíbrio a adição de CCl_4 ? Faça uso de suas observações sobre a cor das duas camadas para explicar o efeito.
2. (a) Qual é, aproximadamente, a concentração do íon hidrogênio em torno do catodo? E a do íon hidroxila? A equação escrita para a semi-reação no catodo explica este resultado?
 - (b) Escreva a equação para a reação entre FeCl_3 0,1 M e a amostra de solução retirada do lado do catodo.
3. Quando iodo, I_2 , reage com uma solução básica, sofre uma reação de auto-oxi-redução, formando os íons iodeto, I^- , e iodato, IO_3^- , ambos incolores. Baseando-se em seus conhecimentos sobre os produtos formados em cada eletrodo, dê uma explicação plausível para a divisão nítida de cores observada perto da parte inferior do tubo em U. Escreva a equação da reação envolvida.

EXPERIÊNCIA 31

ALGO SOBRE A QUÍMICA DO IODO

A tabela abaixo contém alguns compostos conhecidos dos halogênios, em vários estados de oxidação. Note que, em geral, esta característica se estende entre os valores -1 e $+7$, mas o flúor difere significativamente pois não tem oxiações estáveis.

Um rápido exame da tabela já sugere que as reações de oxi-redução constituem uma parte muito importante da química dos halogênios.

Estado de Oxidação	Flúor	Cloro	Bromo	Iodo
+7		HClO ₄ , ClO ₄ ⁻		H ₅ IO ₆ , IO ₄ ⁻
+5		HClO ₃ , ClO ₃ ⁻	HBrO ₃ , BrO ₃ ⁻	HIO ₃ , IO ₃ ⁻
+3		HClO ₂ , ClO ₂ ⁻		
+1		HClO, ClO ⁻	HBrO, BrO ⁻	HIO, IO ⁻
0	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
-1	HF, F ⁻	HCl, Cl ⁻	HBr, Br ⁻	HI, I ⁻

PROCEDIMENTO

Cuidado: O iodo e seus vapores produzem queimaduras e manchas na pele e na roupa. Seus vapores são venenosos e quando inalados, mesmo em pequenas quantidades, irritam as mucosas. Evite qualquer contacto desnecessário.

Use tubos de ensaio de 13×100 mm em toda esta experiência, exceto na Parte IIb.

Experiência Preliminar — O Teste Amido-Iodo

Prepare uma solução diluída de iodo colocando um ou dois pequenos cristais de iodo em cerca de 5ml de água de torneira. Aqueça ligeiramente, acrescente 3 ou 4 gotas de solução de amido e observe. Este é um teste muito sensível para o iodo molecular. Lembre-se da "reação relógio" do iodo na Experiência 14.

Embora o iodo tenha algumas características próprias, como qualquer elemento, muitas de suas reações são típicas de outros halogênios. Na Experiência 30, você preparou iodo por eletrólise e observou algumas de suas reações dentro de um tubo em U. Nesta experiência, investigaremos esta e outras reações do iodo e observaremos a influência da concentração do íon hidrogênio sobre os equilíbrios.

Observação: A cor provém de um complexo amido-iodo, atribuído à aptidão das moléculas de I₂ se encaixarem nos espaços vazios das moléculas helicoidais do amido. O encaixe é firme e a interação suficientemente forte para produzir uma cor intensa mesmo para concentrações de iodo muito baixas.

Parte I. Algumas Reações do Íon Iodeto, I⁻

- Acrescente 2ml de solução 0,1 M de nitrato de prata, AgNO₃, a igual volume de iodeto de potássio 0,1 M. Observe o resultado.
- Acrescente uma ou duas gotas de solução alvejante comercial (NaOCl 5%) à mistura de 2ml de KI 0,1 M e 5 ml de solução de amido. Observe o resultado.

Continue acrescentando a solução alvejante até produzir-se uma segunda mudança de cor. Como se explica o que se passa?

- Acrescente cerca de 5 gotas de H₂O₂ 3% à mistura de 2ml de KI 0,1 M e 5 ml de solução de amido. Observe o resultado.

Parte II. Algumas Reações do Íon Iodato, IO₃⁻

- Tome tubos de ensaio e coloque em cada um cerca de 5ml de solução saturada de KIO₃.

- A um dos tubos, acrescente 3ml de KI 0,1 M e 2ml de H₂SO₄ 6M. Decante o líquido sobrenadante. Filtre, se necessário e lave o sólido com água. Você reconhece o sólido? Faça um teste de identificação (já de seu conhecimento) para confirmar sua inferência.

- Acrescente 3ml de KI 0,1 M e 2ml de KOH 6 M ao segundo tubo de ensaio. O que você conclui sobre o papel do íon hidrogênio na reação entre os íons iodeto e iodato?

- Em um tubo de ensaio seco de 18×150 mm, coloque uma quantidade de KIO₃ sólido (aproximadamente do tamanho de uma ervilha) e o dobro dessa quantidade de meta-bissulfito de sódio, Na₂S₂O₅. Fixe o tubo em posição quase horizontal e aqueça-o lentamente com chama baixa. Não aqueça demais. Observe o produto formado.

Parte III. Reação de I₂ em uma Solução Básica

- Adicione cerca de 10 gotas de hidróxido de potássio 6 M, KOH, sobre alguns

PERGUNTAS

- Escreva as equações para as reações observadas nas Partes I(a), I(b), I(c).
- (a) Como os resultados obtidos na Parte III(d)(1) se comparam com aqueles obtidos na Parte II(b)?

cristais de iodo sólido (cerca de 0,5g). Agite suavemente o tubo de ensaio até que o sólido desapareça e a solução se torne incolor. Talvez seja preciso aquecer ligeiramente a solução e acrescentar mais algumas gotas de KOH 6 M. No item (d) você identificará o produto desta reação.

- Resfrie a solução e acidifique-a acrescentando HNO₃ 6 M (10 gotas ou pouco mais) suficiente para neutralizar a base colocada anteriormente. Observe o produto desta reação. De que produto se trata?

- Torne novamente a solução básica, acrescentando algumas gotas de KOH 6 M. Aqueça suavemente e, se necessário, junte mais algumas gotas de KOH 6 M até observar uma mudança de cor. Jogue fora a solução.

- Repita o procedimento da Parte (a). Resfrie sob água fria da torneira até que se cristalize um sólido. Decante o líquido sobrenadante e guarde-o para o item (2) abaixo.

- Seque o sólido branco aquecendo suavemente o tubo de ensaio. Deixe-o esfriar. Acrescente depois uma pequena quantidade de meta-bissulfito de sódio, Na₂S₂O₅, sólido (cerca de 0,2g). Misture cuidadosamente com um bastão e aqueça a mistura em chama baixa. Observe o resultado e compare-o com o obtido na Parte II(b). Não aspire os vapores.

- Ao líquido decantado, acrescente 5 a 10 gotas de nitrato de prata 0,1 M, AgNO₃; agite e observe o resultado. Compare o produto com aquele obtido na Parte I(a).

- Como o teste com nitrato de prata 0,1 M na Parte III(d)(2) se compara com os resultados da Parte I(a)?
- O que se conclui sobre as espécies iônicas formadas quando I₂ reage

- com KOH 6 M? (Na Parte III(a), por exemplo.)
- Escreva a equação da reação de auto-oxi-redução do iodo em solução básica. Escreva a equação inversa desta reação em solução ácida.
 - Em que estado de oxidação os halogênios ocorrem mais freqüentemente na natureza? Explique, no caso do cloro, sua resposta em termos da estrutura eletrônica dessas espécies.
 - Como você prepararia flúor elementar, F_2 ? Consulte a tabela de oxi-redução do Apêndice 9 para verificar a viabilidade do método escolhido.
 - O iodato de sódio pode ser obtido dos planaltos do Chile. Sugira um método comercial para a obtenção de iodo elementar a partir dessa fonte.

EXPERIÊNCIA 32

ALGO SÔBRE A QUÍMICA DOS ELEMENTOS DA TERCEIRA LINHA

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr

Nesta experiência observaremos algumas propriedades dos elementos da terceira linha da tabela periódica e tentaremos responder às seguintes perguntas: Há ao longo da terceira linha, alguma tendência no aspecto físico, na condutibilidade elétrica e na reatividade com a água? De que maneira variam as propriedades básicas ou ácidas dos hidróxidos no sentido da esquerda para a direita da tabela?

O professor fará demonstrações de algumas propriedades dos elementos da terceira linha. À medida que se realizam esses ensaios, responda às seguintes perguntas, partindo de suas próprias observações:

- Descreva a aparência de cada elemento da terceira linha. Quais parecem ter reagido com o ar?
- Que tendência apresentam com relação a reatividade com a água?
 - As soluções resultantes são ácidas ou básicas?
 - Ordene os elementos de acordo com sua aptidão para reduzir a água produzindo gás hidrogênio.
- Qual é a tendência na condutibilidade elétrica desses elementos?

Experiência para o Estudante

COMPARAÇÃO DA FÔRÇA RELATIVA DAS PROPRIEDADES ÁCIDAS E BÁSICAS DOS HIDRÓXIDOS DA TERCEIRA LINHA

PROCEDIMENTO

Prepare soluções aquosas aproximadamente 0,5 M dos óxidos ou hidróxidos solúveis dos elementos da terceira linha: Na, P, S, Cl. Use suspensões dos óxidos ou hidróxidos pouco solúveis de Mg, Al, Si. Utilize tubos de ensaio de 18 × 150mm e guarde as soluções para os

subseqüentes testes descritos nas etapas (a) e (b).

NaOH. Acrescente 0,2g de óxido de sódio, Na_2O , ou 0,1g de peróxido de sódio, Na_2O_2 , a 10ml de água.

$Mg(OH)_2$. Acrescente 0,2g de óxido de magnésio, MgO , a 10ml de água.

$Al(OH)_3$. Use uma suspensão recentemente preparada de $Al(OH)_3(s)$ fornecida pelo professor ou prepare um pouco de $Al(OH)_3(s)$ acrescentando gota a gota cerca de 3 ml de $NH_3(aq)$ 6 M a 7ml de solução de nitrato de alumínio 1 M. Ferva moderadamente durante 1 minuto. Deixe o precipitado assentar e depois separe e jogue fora o líquido sobrenadante. Lave o precipitado com água destilada; deixe decantar e retire a água. Acrescente cerca de 10 ml de água destilada e agite a mistura para formar uma suspensão.

$SiO_2 \cdot nH_2O$. Acrescente 0,3 g de dióxido de silício hidratado, $SiO_2 \cdot nH_2O$, a 10 ml de água.

$PO(OH)_3$. **Cuidado: Reação Violenta!** Acrescente, pouco a pouco, 0,07 g de pentóxido de fósforo, P_4O_{10} , a 10 ml de água.

$SO_2(OH)_2$. Use 10 ml de solução 0,5 M ácido sulfúrico.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Escreva uma equação para cada reação entre um elemento da terceira linha e a água, de acordo com o que observou na experiência realizada pelo professor.
- Escreva uma equação para cada reação observada entre os óxidos Na_2O , MgO , P_4O_{10} e a água.
- Escreva uma equação para cada reação observada entre um hidróxido pouco solúvel de um elemento da terceira linha e os reagentes: (a) HCl 6 M; (b) $NaOH$ 6 M.
- (a) Quais das sete soluções de hidróxidos eram ácidas? Quais eram básicas?

$ClO_3(OH)$. Use 10 ml de solução 0,5 M de ácido perclórico.

- Usando indicadores apropriados, determine aproximadamente a concentração do íon hidrogênio de cada uma das soluções aquosas ou suspensões dos hidróxidos. Podem ser usados indicadores de amplo intervalo, tais como papel Hidrion (também chamado universal) ou algumas gotas de solução de indicador universal.
- Divida em duas partes cada uma das suspensões dos hidróxidos pouco solúveis. Teste uma porção de cada com 1-2 ml de HCl 6 M acrescentados gota a gota. Agite o tubo de ensaio à medida que o ácido vai sendo adicionado. O papel Hidron ou o indicador indicam o grau de acidez. Observe qualquer modificação. Teste as porções restantes das suspensões com 1-2 ml de $NaOH$ 6 M acrescentados gota a gota, até as soluções se tornarem básicas. Agite de vez em quando o tubo de ensaio e observe qualquer modificação.

(b) Qual a relação entre o caráter básico ou ácido e a posição na terceira linha?

- Qual dos hidróxidos pouco solúveis é anfótero, isto é, se dissolve em HCl 6 M e em $NaOH$ 6 M, mostrando, assim, tanto propriedades ácidas quanto básicas?
- O que se pode deduzir a respeito da força das ligações $H-O$ nos hidróxidos que têm propriedades ácidas em comparação com aqueles que têm propriedades básicas?
- Esquematize o arranjo espacial dos átomos nos hidróxidos de enxofre, fósforo e cloro (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$).

EXPERIÊNCIA 33

AS EXPERIÊNCIAS DE 33 A 36, REPRESENTAM UMA BREVE INTRODUÇÃO À ANÁLISE QUALITATIVA.

DESENVOLVIMENTO DE UM ESQUEMA DE ANÁLISE QUALITATIVA USANDO-SE REAGENTES DESIGNADOS A, B, C

Nesta experiência você deverá descobrir as diferentes propriedades apresentadas por quatro soluções designadas I, II, III e IV, quando reagem com três reagentes rotulados A, B, C. Deverá observar quais reações produzem precipitados, modificações de cor e outras evidências de reação. Depois de anotar os resultados em uma tabela, estude-a cuidadosamente e desenvolva um método para distinguir as quatro soluções.

Considere o seguinte caso hipotético, no qual os reagentes designados como X, Y, e Z, reagem com amostras de cada uma das soluções desconhecidas I, II, III e IV.

Soluções	Reagentes		
	X	Y	Z
I	—	+ (amarelo)	+ (amarelo)
II	+ (branco)	—	+ (branco)
III	—	—	+ (azul)
IV	—	+ (branco)	—

O sinal + significa que foi observada uma certa reação e o sinal — que não houve evi-

dência de reação. Deve-se anotar também as cores dos precipitados ou as mudanças de cor das soluções. Se lhe apresentassem uma das soluções desconhecidas I, II, III ou IV, que método você delinearía para identificá-la através de suas reações com os reagentes X, Y, e Z? Quantos testes seriam envolvidos? Se uma das soluções desse resultado — (negativo) com o reagente X e + (positivo) com Y, isto seria suficiente para identificá-la? Suponha que outra solução desconhecida desse resultado + com X; isto já bastaria para identificá-la?

Este é o raciocínio seguido em um ramo da química, conhecido como *análise qualitativa*, para desenvolver esquemas de separação e identificação de substâncias presentes nas misturas. Nas Experiências 34, 35, e 36 você aplicará este método para analisar soluções que contêm certos cátions ou ânions, usando reagentes conhecidos. Nesta experiência, deliberadamente, as soluções e os reagentes não são designados por seus nomes, para que sua atenção seja focalizada no raciocínio que deve ser aplicado para desenvolver um esquema analítico a partir de resultados tabulados das propriedades diferenciadoras.

PROCEDIMENTO

- Use tubos de ensaio limpos, de 13×100 mm, lavados com água destilada. Empregue em cada teste cerca de 1 ml de cada solução ou reagente. Agite o tubo com cuidado, de maneira a misturar os conteúdos.
- Organize uma tabela semelhante à sugerida na introdução desta experiência.
- Teste as soluções I, II, III, e IV com os reagentes A, B, e C. Anote os resultados como + ou —, e assinale qual-

- quer característica dos precipitados e qualquer mudança de cor.
- (d) Estude cuidadosamente a tabela de dados e observe as reações diferenciadoras. Obtenha de seu professor uma solução desconhecida e teste-a para saber se se trata da solução I, II, III ou IV. Faça um relatório de sua análise, juntamente com um resumo das razões que a justificam.
- (e) Obtenha outra solução desconhecida constituída pela mistura de duas ou mais soluções. Estude cuidadosamente a tabela de dados para poder descobrir qual combinação de soluções está presente. Admita que as soluções I, II, III, e IV não reagem entre si. Faça os testes e relate os resultados ao professor. Resuma as razões que justificam suas conclusões.

EXPERIÊNCIA 34

SOLUBILIDADES RELATIVAS DE ALGUNS COMPOSTOS DOS METAIS DA SEGUNDA COLUNA — ANÁLISE QUALITATIVA

Os elementos da segunda coluna da tabela periódica possuem somente dois estados comuns de oxidação : 0 e +2. A química desses elementos é tão semelhante que se torna difícil sua separação. Muitos dos seus compostos são pouco solúveis, mas é possível, pela escolha do ânion apropriado, encontrar diferenças na solubilidade, permitindo separar os cátions desses metais.

Nesta experiência, você estudará o efeito da adição de reagentes que contêm ânions selecionados, a soluções que contêm os cátions dos metais da segunda coluna. Depois de um estudo sistemático das solubilidades relativas de seus carbonatos, cromatos, sulfatos, oxalatos e hidróxidos, você será capaz de realizar a análise qualitativa de uma solução desconhecida que contenha um ou mais desses cátions.

PROCEDIMENTO

Organize uma tabela na qual possa anotar os resultados obtidos quando cada solução que contém um cátion da segunda coluna é testada com cada um dos reagentes mencionados abaixo.

As soluções são:

Ba(NO ₃) ₂ 0,1 M	(fonte de Ba ⁺²)
Sr(NO ₃) ₂ 0,1 M	(para Sr ⁺²)
Ca(NO ₃) ₂ 0,1 M	(para Ca ⁺²)
Mg(NO ₃) ₂ 0,1 M	(para Mg ⁺²)

Os reagentes são:

(NH₄)₂CO₃ 2 M [que contém um pouco de NH₃(aq), fonte de CO₃⁻²]

K ₂ CrO ₄ 0,5 M	(para CrO ₄ ⁻²)
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M	(para C ₂ O ₄ ⁻²)
(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	(para SO ₄ ⁻²)
NH ₃ (aq) 6 M	(para OH ⁻)

- (a) Use tubos de ensaio limpos de 13 × 100mm. Teste 1 ml (cerca de 20 gotas) de cada uma das soluções dos nitratos metálicos, com 1 ml de cada reagente.
- (b) Nos casos em que se formarem precipitados de carbonatos, aqueça o tubo em "banho maria" fervente para ajudar a

precipitação. Resfrie e deixe o precipitado assentar. Se possível use um centrífugador. Separe o líquido sobrenadante e jogue-o fora. Acrescente ao precipitado, gota a gota, HCl 6M até dissolvê-lo. Use essas amostras para os testes de chama.

- (c) Teste de chama — um teste suplementar para confirmação: o professor lhe entregará um pedaço de fio de platina ou níquel-cromo. Limpe-o aquecendo-o ao rubro na parte mais quente da chama e a seguir, enquanto quente, mergulhe-o em cerca de 5 ml de HCl 12 M contidos em um tubo de ensaio. Aqueça o fio novamente depois de o haver mergulhado no HCl concentrado (os cloretos dos metais volatilizam-se facilmente). Traços de sódio produzem chama amarela, difícil de eliminar.

Mergulhe o fio limpo na solução teste preparada na etapa (b) e, em seguida, aqueça na chama. Observe a cor característica da chama para cada solução testada. Limpe o fio pelo método explicado acima antes de mergulhá-lo em cada nova solução. Use o teste de chama para uma solução que contenha uma mis-

tura dos cátions. Em que ordem aparecem as cores da chama?

- (d) Estude cuidadosamente a tabela de dados e ao receber uma solução desconhecida que contenha um dos cátions da segunda coluna, teste-a para saber se contém Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} ou Ba^{+2} . Faça um relatório de sua análise, incluindo os motivos que a justificam.

PERGUNTAS

- (a) Qual carbonato de metal da segunda coluna tem maior solubilidade? Quais têm solubilidades comparáveis?
- (b) Baseando-se nas diferenças acima, descreva um possível método de separação dos cátions.
- (a) Qual cromato desses metais é o menos solúvel?
- (b) De que maneira essas diferenças de solubilidade podem ser usadas na separação analítica de uma mistura que contenha soluções 0,1 M de Sr^{+2} e Ba^{+2} ?
- Com qual dos ânions o íon Mg^{+2} apresenta a mais baixa solubilidade dentre todos os cátions?

- (e) *Optativo:* Você pode receber uma solução desconhecida que contenha uma mistura de dois ou mais cátions da segunda coluna. Estude cuidadosamente a tabela de dados e responda às perguntas que se seguem. Planeje uma seqüência de testes e faça um relatório, incluindo as razões que justificam suas conclusões.

- Qual oxalato desses metais é o mais solúvel?
- As constantes do produto de solubilidade, K_{ps} , para os sulfatos dos cátions da segunda coluna são:

$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$
$SrSO_4$	$7,6 \times 10^{-7}$
$BaSO_4$	$1,5 \times 10^{-9}$

($MgSO_4$ é muito solúvel)

Se uma solução 0,002 M de $(NH_4)_2SO_4$ fôsse acrescentada a iguais volumes de soluções 0,002 M de cada um dos cátions da segunda coluna, onde apareceria um precipitado?

EXPERIÊNCIA 35

ANÁLISE QUALITATIVA DE Ag^+ , Hg_2^{+2} e Pb^{+2}

Apenas três dentre os íons metálicos mais comuns formam cloretos ligeiramente solúveis: Ag^+ , Hg_2^{+2} e Pb^{+2} . Por essa peculiaridade é possível separá-los dos outros cátions e em seguida identificá-los por meio de reações características de seus cloretos.

PROCEDIMENTO

- Use para todos os testes tubos de ensaio limpos, de 13×100 mm. Prepare amostras de $AgCl$, Hg_2Cl_2 e $PbCl_2$, acrescentando 10 gotas de HCl 6 M a 1 ml de cada uma das soluções 0,1 M de $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$ e $Pb(NO_3)_2$. Talvez seja preciso resfriar o tubo que contém os íons Pb^{+2} , para obter um precipitado. Prepare uma tabela para todas as observações.
- Comece aquecendo um béquer de 100 ml cheio de água até à metade, que servirá de "banho-maria". Deixe que os precipitados de cloretos assentem em cada tubo. Se possível, use um centrifugador. Decante e despreze o líquido sobrenadante. Acrescente cerca de 2ml de água a cada precipitado e, agitando frequentemente, aqueça até à fervura no "banho-maria", durante um ou dois minutos. Qual dos cloretos é solúvel em água quente?
- Com um conta-gotas, retire cerca de 5 gotas da solução quente onde se revelou a maior solubilidade e transfira-as para um tubo de ensaio limpo. Acrescente 5 gotas de solução 0,1 M de cromato de potássio, K_2CrO_4 , e observe o resultado.

Na primeira parte desta experiência, você se familiarizará com algumas reações usadas para identificar os íons de prata, mercúrio e chumbo em solução. A partir dessas observações, você estará apto a planejar um método para analisar uma solução desconhecida e determinar a presença ou ausência de cada íon.

- Retire os três tubos do banho-maria e resfrie-os sob água de torneira, agitando-os ocasionalmente. Deixe assentar os precipitados, decante e despreze os líquidos sobrenadantes, mas guarde os precipitados para serem utilizados em outros testes.
- Acrescente 2 ou 3ml de solução de $NH_3(aq)$ 6 M a cada um dos precipitados. Agite os tubos e observe os resultados. Acrescente cerca de 3 ml de HNO_3 6 M ao (ou aos) tubo de ensaio em que o precipitado se dissolveu e observe o resultado.
- Examine os resultados obtidos e utilize-os para desenvolver um esquema que lhe permita reconhecer a presença de um, dois ou três desses cátions numa solução desconhecida. Organize seu esquema de maneira que outro estudante possa segui-lo.
- Obtenha de seu professor uma solução desconhecida e procure verificar se contém um ou mais dos cátions testados nesta experiência. Faça um relatório de suas conclusões e as razões que a justificam.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Escreva equações para todas as reações desta experiência.
- Faça um esquema que resuma todas as

etapas que você seguiria ao analisar uma solução desconhecida contendo os três cátions, Ag^+ , Hg_2^{+2} e Pb^{+2} .

EXPERIÊNCIA 36

DESENVOLVIMENTO DE UM ESQUEMA PARA A ANÁLISE DE UMA SOLUÇÃO DESCONHECIDA QUE CONTÉM VÁRIOS ÂNIONS

Na Experiência 33 você considerou os princípios envolvidos no desenvolvimento de um esquema de análise qualitativa, utilizando um conjunto de soluções desconhecidas. Nesta experiência, por meio de reagentes selecionados, você observará e anotará algumas reações químicas características de vários íons negati-

vos: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- e I^- . A partir do estudo dessas observações, estará então apto a desenvolver um método para identificar cada um desses íons na presença de outros.

Este procedimento é análogo ao utilizado pelos químicos ao desenvolverem esquemas úteis para identificar misturas de cátions e ânions em uma dada amostra.

PROCEDIMENTO

- (a) Organize uma tabela na qual possa anotar suas observações para os resultados obtidos pela adição de cada reagente às soluções dos ânions a serem estudados. As *soluções* que contêm os ânions a serem estudados são:
- Sulfato de sódio 0,1 M, Na_2SO_4 , para íons SO_4^{2-} ;
 Carbonato de sódio 0,5 M, Na_2CO_3 , para íons CO_3^{2-} ;
 Cloreto de sódio 0,1 M, NaCl , para íons Cl^- ;
 Iodeto de sódio 0,1 M, NaI , para íons I^- .
- Os *reagentes* a serem utilizados são:
- Nitrato de bário 0,1 M, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, para íons Ba^{2+} ;
 Nitrato de prata 0,1 M, AgNO_3 , para íons Ag^+ ;
 Ácido nítrico 1,0 M, HNO_3 , para íons H^+ .
- Use tubos de ensaio limpos de $13 \times 100\text{mm}$ para todos os testes.
- (b) Teste 5-10 gotas de cada solução, separadamente, com 3-5 gotas do reagente $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M. Anote as modificações observadas. Nos tubos em que houve precipitado, acrescente 5-10 gotas

- de HNO_3 1,0 M e anote qualquer modificação observada.
- (c) Teste 5-10 gotas de cada solução, separadamente, com 3-4 gotas do reagente AgNO_3 0,1 M. Anote os resultados observados. A cada tubo de ensaio que contenha precipitado, acrescente 5-10 gotas de HNO_3 1,0 M e anote qualquer modificação observada.
- (d) Prepare novas amostras dos precipitados de prata que se formaram na etapa (c). Acrescente-lhes 5-10 gotas de amônia aquosa 6 M, $\text{NH}_3(\text{aq})$, e anote qualquer modificação observada.
- (e) Teste 5-10 gotas de cada solução, separadamente, com 3-5 gotas de HNO_3 1,0 M e anote os resultados.
- (f) Examine o conjunto de observações anotadas em sua tabela. Desenvolva um esquema adequado através do qual possa identificar a presença de um ou dois ânions numa solução. Organize o esquema de tal maneira que outro estudante possa segui-lo. Verifique sua aplicabilidade preparando e testando algumas "soluções desconhecidas" que contenham várias combinações de ânions.
- (g) Obtenha do professor uma solução desconhecida e analise-a em relação aos quatro ânions. Faça um relatório de seus resultados, incluindo as razões que justificam suas conclusões.

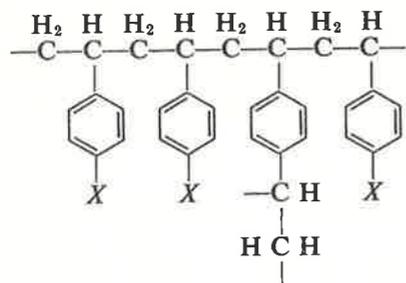
EXERCÍCIOS

1. Escreva equações iônicas reduzidas para as reações de precipitação que ocorreram quando as soluções dos ânions foram misturadas com a solução que continha íons Ba^{2+} .
2. Faça o mesmo para as reações de precipitação que ocorreram na etapa (c) com os íons Ag^+ .
3. Escreva equações para as reações que ocorreram quando os precipitados foram acidificados com HNO_3 1,0 M.
4. Escreva equações para as reações que ocorreram quando os precipitados de prata reagiram com amônia aquosa, formando o íon complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

EXPERIÊNCIA 37

SEPARAÇÃO DE ALGUNS ÍONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO POR MEIO DE UMA RESINA DE TROCA ANIÔNICA

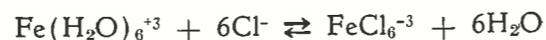
As resinas de troca iônica são polímeros de elevada massa molecular ou então resinas que contêm um esqueleto de átomos de carbono e hidrogênio ligados covalentemente. Têm centros de elevada carga positiva ou negativa ligados à cadeia. Vemos abaixo, parte de uma estrutura típica de uma resina polimera:



Cêrca de um anel em cada dez está ligado a duas outras cadeias do polímero de maneira a dar-lhe uma estrutura tri-dimensional. Os grupos designados por —X determinam o tipo da resina. Se forem grupos —COOH ou —SO₃H, os cátions tomarão o lugar dos hidrogênios. Esse é o tipo usado no amolecimento da água quando íons indesejáveis, como Ca⁺² e Mg⁺², são trocados por H⁺.

Se os grupos —X representarem agrupamentos de amônio substituídos, como por exemplo —N(CH₃)₃⁺Cl⁻, os ânions serão trocados por íons cloretos. Nesta experiência você usará uma resina deste último tipo, trocadora de ânions, pois os íons metálicos estarão sob a

forma de cloretos complexos tais como: FeCl₆⁻³ e CoCl₄⁻. Por exemplo, quando um sal que contém o íon férrico hidratado é dissolvido em HCl 9 M, forma-se um íon complexo:



Os ânions complexos serão trocados pelos íons cloreto da resina. Se a concentração do íon cloreto for então diminuída, usando-se HCl 5 M e, finalmente, HCl 1 M, os cloro-complexos terão o seu equilíbrio alterado e acabarão por formar os cátions metálicos hidratados que não são tão fortemente retidos pela resina e podem ser retirados da coluna (eluídos). O cloro-complexo menos estável será eluído mesmo com alta concentração de íons cloreto (HCl 9 M), enquanto que o complexo mais estável só será eluído quando a concentração do íon cloreto tiver sido reduzida para a do HCl 1 M.

Foram escolhidos os íons de três metais de transição intimamente relacionados — ferro, cobalto, e níquel — justamente porque seus cloretos em solução têm cores características e podem assim ser facilmente distinguidos à medida que são lavados (retirados) da resina. Você receberá uma solução teste que contém sais de ferro, cobalto e níquel dissolvidos em HCl 12 M.

Após a separação dos íons da coluna de troca aniônica, você testará as amostras eluídas a fim de determinar a eficiência da separação.

guir as cores características dos ânions conforme vão saindo da coluna. A solução contida na coluna é de HCl 2 M. Conserve-a até estar preparado para adi-

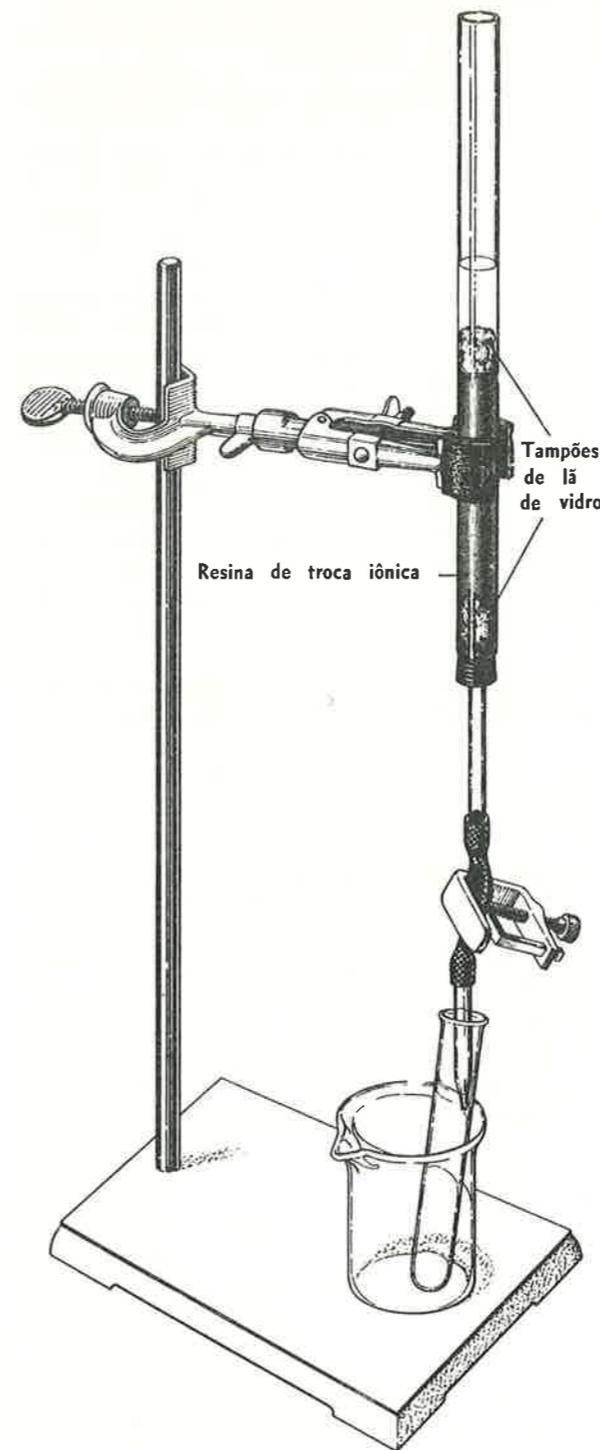


Fig. 37.1 — Coluna de troca iônica.

cionar outra solução. Não deixe a coluna secar pois isso pode levar a um fluxo irregular (canalização) e a uma diminuição da eficiência da separação. Acrescente logo a solução seguinte ou feche a pinça assim que o nível do líquido no tubo atingir o tampão de lã de vidro da parte superior da coluna.

- Obtenha cêrca de 50 ml de solução de HCl 9 M. A partir dela prepare 45 ml HCl 1 M, diluindo 5 ml de HCl 9 M com 40 ml de água destilada. Prepare 30 ml de HCl 5 M misturando 15 ml de HCl 9 M com 15 ml de HCl 1 M. Guarde estas soluções em béquers limpos e etiquetados, para serem usadas quando necessário. Obtenha cêrca de 2 ml da solução teste contendo os três íons a serem separados.
- Abra a pinça para escorrer a solução de HCl 2 M, contida na coluna, até atingir o nível superior do tampão de lã de vidro. Acrescente HCl 9 M até encher o tubo. Ajuste a pinça de maneira que o fluxo seja de aproximadamente 2,5 ml por minuto.
- Quando o HCl 9 M tiver descido até a parte superior do tampão de lã de vidro, feche a pinça e acrescente os 2 ml da solução teste colorida. Em seguida gradue o fluxo de líquido para o mesmo valor anterior.
- Quando o nível alcançar novamente o tampão, acrescente 5 ml de HCl 9 M. Colete 5 ml do eluído (solução que passa através da coluna). Acrescente mais 5 ml de HCl 9 M e colete 5 ml do eluído em outro tubo de ensaio. Repita esse procedimento com outros 5 ml de HCl 9 M. Rotule e-1, e-2, e-3, respectivamente cada tubo de ensaio. Observe a cor do líquido em cada tubo.
- Repita a etapa (e), usando quatro porções de 5 ml de HCl 5 M em vez de HCl 9 M. Colete 5 ml de cada eluído em quatro tubos de ensaio designados f-1, f-2, f-3 e f-4.
- Repita a etapa (e), usando quatro ou cinco porções de 5 ml de HCl 1 M. Colete cêrca de 5 ml de cada eluído em tubos de ensaio designados g-1, g-2, etc.
- Depois da última porção de 5 ml de HCl 1 M descer até o tampão do alto

PROCEDIMENTO

- Obtenha uma coluna de troca iônica e coloque-a na posição indicada pela Fig. 37-1. Prenda um pedaço de papel branco com fita adesiva de maneira a distin-

da coluna, acrescente 10 ml de água destilada para lavar a resina. Dilua 4 ml de HCl 9 M em 14 ml de água para preparar um pouco de solução de HCl 2 M. Acrescente esta solução à coluna, ficando assim pronta para ser novamente usada por outro estudante. Feche a pinça quando o nível do ácido estiver cerca de 2 cm acima da parte superior do tampão.

- (i) Identifique as diferentes soluções coloridas comparando-as com as soluções de cloreto de ferro, de cobalto e de níquel em ácido clorídrico que o professor lhe mostrará.
- (j) Teste separadamente uma gota de cada amostra eluída com cada um dos reagentes, para determinar a eficiência da separação. Coloque as gotas sobre uma placa de vidro que deve estar sobre um pedaço de papel branco.

- (1) Acrescente uma gota de solução de KSCN 0,1 M. Uma coloração vermelho-sangue devida à formação

PERGUNTAS

- Um dos íons metálicos foi eluído com HCl 9 M. Ele o seria também com HCl 5 M ou 1 M. Qual poderia ser? Dê uma razão para essa facilidade de eluição em termos da estabilidade de seus ânions cloro-complexos.
- A cor de alguns íons na coluna difere

do íon $\text{Fe}(\text{SCN})^{+2}$ indica a presença do íon Fe^{+3} .

- (2) Coloque na placa de vidro outra gota de cada eluído. Alcalinize-as acrescentando algumas gotas de solução de NH_3 15 M. *Cuidado:* A solução se aquece durante a neutralização. Use tornassol para certificar-se da basicidade e, então, acrescente uma gota do reagente dimetilglioxima. Um precipitado vermelho brilhante indica a presença de níquel.
- (3) Coloque nova gota de cada eluído sobre a placa de vidro. Para testar cada uma delas, acrescente uma gota de solução de NH_4SCN a 10% em acetona. O aparecimento de cor azul, devido à formação dos íons $\text{Co}(\text{SCN})_4^{-2}$, indica a presença de íons Co^{+2} .

Anote claramente todas as observações, em forma de tabelas sempre que for conveniente.

da cor do eluído final. Explique isto em termos da composição dos íons complexos.

- Quais as condições que favorecem a liberação dos íons da coluna?
- Levando-se em conta que a resina usada é do tipo de troca aniônica, qual dos íons metálicos nesta experiência forma o ânion cloro-complexo mais estável?

EXPERIÊNCIA 38

INVESTIGAÇÃO SOBRE A CORROSÃO DO FERRO

A corrosão do aço, por si só, ocasiona anualmente enormes prejuízos financeiros para todos os países. Quais os fatores responsáveis por essa perda? O que se pode fazer para reduzi-la?

"Corrosão" é um termo genérico aplicado aos processos pelos quais os metais não combinados são transformados em óxidos ou outros

compostos. Isto provoca a deterioração gradativa dos metais. Embora a química da corrosão do ferro não esteja ainda completamente esclarecida, é certo que envolve uma oxidação por meio de algum agente oxidante. Nesta experiência, investigaremos alguns fatores envolvidos na corrosão e tentaremos correlacioná-los por meio de algumas generalizações.

PROCEDIMENTO

Parte I. Reações do Ferro com Vários Reagentes Aquosos

- (a) Tome cinco tubos de ensaio e em cada um coloque um prego limpo e polido. Faça-os escorregarem cuidadosamente ao longo das paredes para evitar quebrar o fundo dos tubos.
- (b) Em cada tubo de ensaio coloque um dos reagentes abaixo, de maneira a apenas cobrir os pregos. O professor lhe dirá qual grupo de reagentes usar. Todas as soluções são 0,1 M.

Grupo A	Grupo B	Grupo C
NaOH	KOH	Na_3PO_4
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
NaCl	KNO_3	NaSCN
HCl	HNO_3	H_2SO_4
Água destilada	Água destilada	Água destilada

- (c) Determine aproximadamente a concentração de íons hidrogênio de cada solução usando papel de tornassol, papel universal, ou outras soluções indicadoras. Basta anotar se a solução é ácida, básica ou neutra. Passe para a Parte II, pois os itens (d), (e), e (f), ficam para o dia seguinte.

- (d) Deixe os pregos mergulhados nas soluções durante toda a noite. Observe e anote qualquer modificação que tenha ocorrido. Compare seus resultados com os dos colegas que usaram outros grupos de reagentes. Organize uma tabela com seus resultados e os deles.
- (e) Acrescente a cada solução 1 ou 2 gotas de ferricianeto de potássio 0,1 M, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, que contém os íons K^+ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$. Observe qualquer modificação.
- (f) Acrescente 1 gota de ferricianeto de potássio 0,1 M a cerca de 1 ml de solução de sulfato ferroso. Compare este resultado com o obtido quando o ferricianeto de potássio foi acrescentado às várias soluções que continham os pregos. Que conclusões podem ser tiradas a partir dos resultados da etapa (e)?

Parte II. Reações que Envolvem Pares Metálicos — Dois metais em contacto

- (a) Prepare cerca de 200 ml de solução de agar-agar, procedendo da seguinte maneira: aqueça cerca de 200 ml de água destilada até começar a ferver. Retire o bico de Bunsen e acrescente, com agita-

ção, 2 g de agar-agar pulverizados. Continue aquecendo e agitando até que o agar se tenha dispersado.

- (b) Acrescente à solução de agar-agar cerca de 10 gotas de ferricianeto de potássio 0,1 M e 5 gotas de fenolftaleína 0,1%. Misture muito bem.
- (c) Enquanto a solução estiver esfriando, prepare quatro pregos limpos e polidos como indica a Fig. 38-1. Coloque um deles em um lado de uma placa de petri

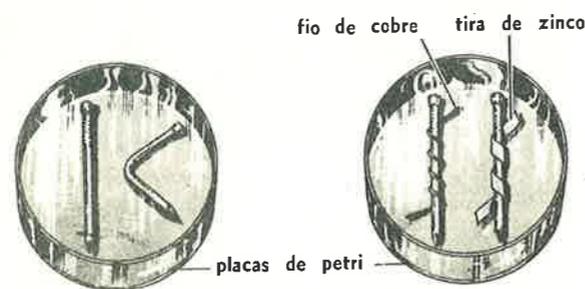


Fig. 38.1 — Estudo da corrosão do ferro.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Mencione os reagentes da Parte I para os quais não houve sinal de corrosão.
- Mencione os reagentes da Parte I para os quais houve sinal de corrosão.
- Há evidência de alguma regularidade? Que evidência? Como você explica essa regularidade?
- O que você observou em relação às reações na cabeça, na ponta e na região encurvada em comparação com o resto do prego? Explique isto em função do tratamento mecânico do prego durante sua manufatura.
- Porque um prego pode permanecer muitos dias na prateleira de uma casa de ferragens sem se enferrujar, ao passo que colocado em água se enferruja rapidamente?
- O íon ferroso reage com ferricianeto de potássio formando um precipitado colorido. Escreva a equação da reação.
- Que cor, na Parte II, indica a localização de uma reação de oxidação? Onde se deu a redução? Explique a formação de cada coloração.
- Escreva as equações de oxidação e redução para cada um dos casos na Parte II em que observou uma reação.
- Consulte a tabela de potenciais padrão do Apêndice 9 e sugira outro metal que se oxide mais facilmente do que o ferro, protegendo-o da corrosão. Teste sua previsão por meio de uma experiência.
- De que maneira uma camada de zinco sobre o ferro (ferro galvanizado) o protege da corrosão?
- Por vezes colocam-se barras de magnésio em aquecedores de água. Por que?

ou de um béquer pequeno. Com o auxílio de alicates, dobre um segundo prego e coloque-o do outro lado da placa. Enrole um fio de cobre limpo em volta de um terceiro prego; retire o prego e estire a espiral de cobre de maneira que, ao introduzi-lo novamente, fique em contacto íntimo com o fio; coloque este prego em outra placa de petri. Repita o mesmo processo usando uma fita de zinco enrolada em outro prego. Se não dispuser de uma fita de zinco, use um pedaço de zinco e faça o prego atravessá-lo pelo menos em dois lugares. Coloque-o na segunda placa de petri. Cuidado para que os pregos não se toquem.

- (d) Quando a solução de agar-agar estiver morna, mas ainda fluida, derrame-a cuidadosamente nas placas de petri até que os pregos estejam cobertos por uma camada de cerca de 0,5 cm de espessura.
- (e) Faça observações durante o tempo que resta de aula. Guarde as placas em seu armário e observe-as novamente no dia seguinte.

EXPERIÊNCIA 39

PREPARAÇÃO DE UM SAL COMPLEXO E DE UM SAL DUPLO

Muitos sais em soluções aquosas, cristalizam-se formando hidratos. Por exemplo: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. As unidades constituintes dos cristais são cátions hidratados, tais como $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$ e $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})^{-2}$, no caso do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Muitos metais de transição formam íons complexos estáveis, nos quais o íon metálico está ligado a moléculas (ou íons) diferentes da água; por exemplo: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$. Os sais que contêm íons desse tipo são chamados compostos de coordenação ou sais complexos; por exemplo: cloreto de hexamin-cobalto(III), $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, e hexacianoferrato de potássio(III), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. As unidades constituintes desses sólidos cristalinos estão indicadas na Fig. 39-1.

Os sais duplos se formam quando dois sais cristalizam-se juntos em proporções moleculares simples. Têm sua própria forma cristalina, não necessariamente igual à de qualquer dos componentes. Os alúmens são sais duplos de fórmula geral $\text{M}^+\text{M}^{+3}(\text{SO}_4^{-2})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; um exemplo comum é o alúmen de potássio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Uma outra classe tem fórmula $\text{M}^{+2}\text{M}_2^{+}(\text{SO}_4^{-2})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; um exemplo comum é o sulfato de ferro e amônio, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os sais duplos em solução exibem as propriedades de cada íon (geralmente hidratados) presente nos sais componentes.

Os exemplos de sais duplos e complexos são extremamente numerosos. Nesta experiência você vai preparar uma amostra de cada tipo.

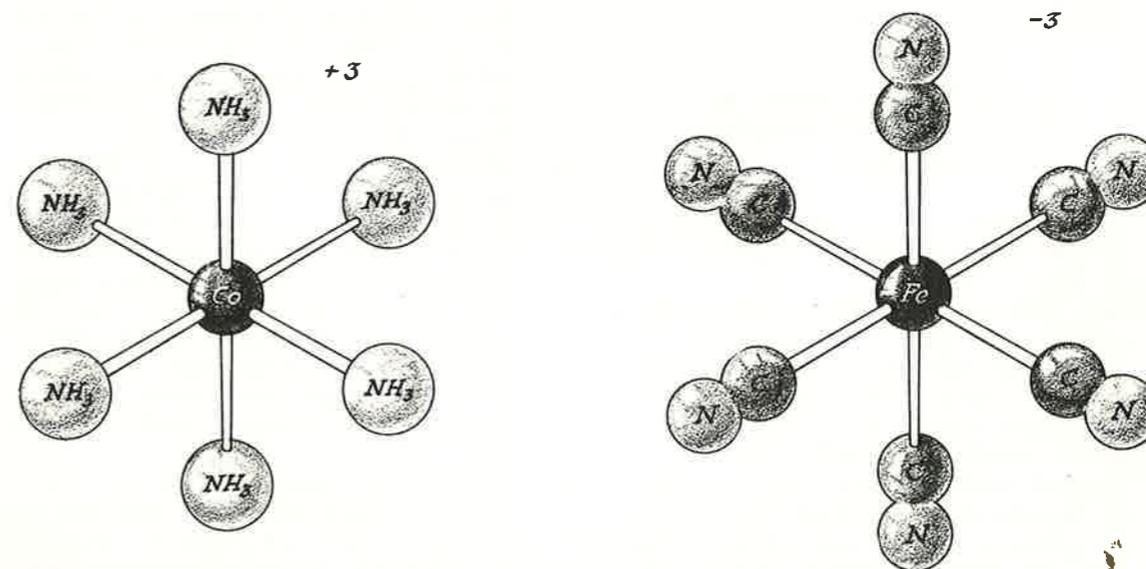


Fig. 39.1 — Estrutura de alguns íons complexos.

PROCEDIMENTO

Parte I. Preparação de Um Sal Duplo: Sulfato de Amônio e Cobre,
 $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Dissolva 0,02 mol de sulfato cúprico penta-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249,5 g/mol), e 0,02 mol de sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (132 g/mol), em 10 ml de água. Aqueça moderadamente até que os sais se dissolvam.
- Deixe a solução esfriar lentamente à temperatura ambiente, até que se formem cristais. Obtem-se cristais maiores esperando até o dia seguinte. Enquanto a cristalização se processa, passe para a Parte II.
- Resfrie mais a mistura em um banho de água fria e depois decante cuidadosamente a solução, deixando os cristais.
- Seque os cristais sobre papel de filtro, usando um papel absorvente como secante. Examine-os cuidadosamente e descreva-os no seu caderno de laboratório. Eles pertencem ao sistema monoclinico.
- Determine a massa dos cristais secos. Considere o número de moles de reagentes usados e os moles de produto formado. Calcule o rendimento porcentual obtido.

Parte II. Um Sal Complexo: Sulfato de Tetramin-cobre (II) Monohidrato,
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Junte a uma pequena cápsula 8 ml de solução aquosa de amônia 15 M e 5 ml de água destilada.
- Pese 0,02 mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249,5 g/mol). Pulverize-o, se necessário, utilizando um almofariz e pistilo. Acrescente os cristais pulverizados à solução de amônia e mexa até dissolver todo o sulfato cúprico penta-hidratado.
- Despeje cuidadosamente pelas paredes da cápsula, 8 ml de álcool etílico a fim de cobrir a solução com álcool. Não mexa ou agite a mistura. Cubra com um vidro de relógio e deixe-a até o dia seguinte.

- No dia seguinte, mexa vagarosa e cuidadosamente para favorecer a precipitação completa. Deixe os cristais assentarem. Decante e jogue fora o líquido sobrenadante. Transfira os cristais para um filtro lavando-os com porções de 3 a 5 ml de uma mistura de partes iguais de $\text{NH}_3(\text{aq})$ 15 M e álcool etílico.
- Finalmente, lave os cristais sobre o funil com 5 ml de álcool etílico. Adapte o terminal de um aspirador à haste do funil para retirar o líquido dos cristais. Faça a sucção com cuidado para não rasgar o papel de filtro. Repita a operação de lavagem e secagem.
- Remova o papel de filtro e abra-o sobre um papel absorvente.
- Determine a massa dos cristais secos. Você obteve 0,02 mol do sal complexo? Quantos moles de NH_3 foram usados?

Parte III. Comparação de Algumas Propriedades de Um Sal Simples, de Um Sal Duplo e de Um Sal Complexo

- Coloque uma pequena quantidade (cerca de 1 ml) de cristais de sulfato cúprico anidro em um pequeno tubo de ensaio seco. Observe a mudança de cor que ocorre quando se acrescentam 2 ou 3 ml de água. A seguir acrescente solução de amônia 6 M, em gotas, até perfazer 5 ml. Anote suas observações.
- Dissolva em cerca de 5 ml de água, pequena quantidade do sal duplo preparado na Parte I, usando para isto um tubo de ensaio grande. Prepare uma solução semelhante usando o sal complexo preparado na Parte II. Compare as cores das soluções. Que espécies iônicas são as responsáveis por essas cores? Dilua cada solução com aproximadamente 20 ml de água e anote qualquer modificação de cor.
- Coloque em pequenos tubos de ensaio, pequenas quantidades de cada um dos sais secos que você preparou. Aqueça-os lentamente e observe qualquer modificação de cor. Identifique o gás que se desprende de cada amostra.

PERGUNTAS

- Explique as sucessivas mudanças de cor observadas na Parte III(a), em termos da estrutura do ion que contém o cobre.
- Quais as espécies iônicas presentes quando o sal duplo sulfato de amônio e cobre se dissolve na água?
- Quais as espécies iônicas presentes quando o sal complexo sulfato de tetramin-cobre (II) se dissolve em pequena quantidade de água? Dê uma explicação razoável para as modificações observadas quando se acrescentou mais água.
- Explique as modificações observadas quando os sais foram aquecidos.
- A partir da evidência obtida nesta experiência, faça uma lista das espécies iônicas que constituem as unidades fundamentais dos cristais de:
 - sulfato cúprico anidro,
 - sulfato cúprico penta-hidratado,
 - sulfato de amônio e cobre hexahidratado,
 - sulfato de tetramin-cobre(II) monohidratado.
- Por que se esperava um rendimento de 0,02 mol para cada sal preparado?

EXPERIÊNCIA 40

PREPARAÇÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO

Os metais de transição, em seus compostos, podem se apresentar em diversos estados de oxidação. Nas experiências 40 e 41, você estudará algo sobre a química de oxi-redução do cromo, enquanto prepara alguns dos compostos mais comuns desse elemento. Observe, na tabela abaixo, a cor e a fórmula das espécies

iônicas do cromo com vários números de oxidação, presentes em soluções ácidas e básicas. Utilize a tabela para acompanhar as reações que ocorrem na preparação do dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, a partir do acetato de cromo (III), $Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$.

NÚMERO DE OXIDAÇÃO DO CROMO	ESPÉCIES IÔNICAS PRESENTES	
	Solução ácida	Solução básica
+6	$Cr_2O_7^{2-}$ (alaranjado)	CrO_4^{2-} (amarelo)
+3	$Cr(H_2O)_6^{3+}$ (violeta)	$Cr(H_2O)_2(OH)_4^-$ (verde)
0	Cr metal	

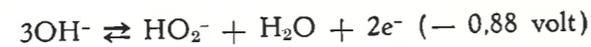
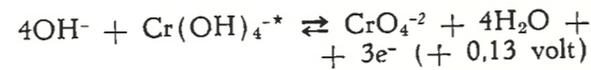
O peróxido de hidrogênio é um oxidante adequado em solução básica. Como H_2O_2 é um ácido fraco, o íon HO_2^- ou o íon peróxido, O_2^{2-} , são espécies iônicas formadas em soluções básicas.

NÚMERO DE OXIDAÇÃO DO OXIGÊNIO	ESPÉCIES IÔNICAS OU MOLECULARES PRESENTES	
	Solução ácida	Solução básica
0	O_2	O_2
-1	H_2O_2	O_2^{2-} ou HO_2^-
-2	H_2O	OH^-

Os valores de E^0 para as semi-reações em solução básica são:

PROCEDIMENTO

(a) Pese 0,01 mol de acetato de cromo(III) (acetato crômico), $Cr(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ (247,2 g/mol). Coloque em um béquer pequeno e dissolva em cerca de 20 ml de água destilada. Aqueça ligeiramente para acelerar a dissolução.



Antes de iniciar a preparação, estabeleça as equações das reações envolvidas a fim de calcular o número de moles dos reagentes necessários em cada etapa da preparação. Anote esses valores em seu caderno antes de ir para o laboratório.

Etapa 1. Transformação do $Cr(H_2O)_6^{3+}$ em $Cr(H_2O)_2(OH)_4^-$ com um excesso de base forte.

Etapa 2. Oxidação de $Cr(H_2O)_2(OH)_4^-$ a CrO_4^{2-} pelo íon peróxido em solução básica.

Etapa 3. Transformação de CrO_4^{2-} em $Cr_2O_7^{2-}$ por acidificação com CH_3COOH .

(b) Coloque 25 ml de solução 6 M de KOH em um erlenmeyer de 250 ml e acrescente

* $Cr(OH)_4^-$ é uma fórmula simplificada para o íon $Cr(H_2O)_2(OH)_4^-$, na qual não está representada a hidratação.

vagarosamente a solução de acetato de cromo(III). Agite para misturar as soluções e ter certeza de que todo o hidróxido de cromo(III) formado se dissolveu no excesso de base presente.

(c) Consulte a equação balanceada para a Etapa 2 e verifique o número de moles de peróxido de hidrogênio necessários para oxidar 0,01 mol do íon cromo(III). Calcule o volume de peróxido de hidrogênio comercial (a 3% em peso) necessário para obter esse número de moles. Acrescente um excesso de cerca de três vezes o volume calculado, coloque duas ou três pedrinhas de ebulição e aqueça o frasco até a fervura. Se a solução não ficar amarela depois de ferver durante 1 ou 2 minutos, acrescente aproximadamente 10 ml de solução de peróxido de hidrogênio e ferva novamente. Repita o procedimento, se for necessário, mas evite uma quantidade excessiva de H_2O_2 .

(d) Depois que a solução ficar amarela, ferva-a suavemente até reduzi-la a cerca de 30 ml. Qualquer excesso de peróxido de hidrogênio se decomporá durante a fervura.

(e) Deixe a solução esfriar durante alguns minutos. Acidifique-a acrescentando ácido acético glacial 18 M, CH_3COOH , gôta a gôta, até que a solução se torne alaranjada. O íon dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, em solução é alaranjado. Acrescente mais 1 ml de CH_3COOH 18 M.

(f) Ferva a solução e evapore-a até reduzi-la a cerca de 25 ml. Resfrie-a em banho de gelo para cristalizar o $K_2Cr_2O_7$.

(g) Filtre e lave o sólido com duas porções de 5 ml de álcool etílico. Seque e determine a massa dos cristais. Compare a quantidade obtida com a calculada teoricamente a partir das equações.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Escreva as equações para as reações envolvidas em cada etapa da preparação de $K_2Cr_2O_7$. Indique também seus cálculos para a quantidade de H_2O_2 necessário e para o rendimento esperado de $K_2Cr_2O_7$.
- Quais as espécies iônicas da solução ácida final antes de ser resfriada? Que equilíbrios ocorrem?
- Considerando os seguintes dados de solubilidade, você espera que sua amostra de $K_2Cr_2O_7$ seja relativamente pura? Por que?

Temperatura (°C)	Solubilidade em g/100g de água	
	KCH_3COO	$K_2Cr_2O_7$
0	217	5
20	256	12
40	323	26
60	350	43
80	380	61
100	—	80

4. Compare os valores de E^0 das semi-reações para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em solução básica e em solução ácida. Veja na introdução desta experiência o primeiro destes valores e, no Apêndice 9, o último. Qual oxidação é potencialmente mais espontânea?

5. Considere a semi-reação de oxidação de H_2O_2 para a qual $E = -0,68 \text{ V}$ (Apêndice 9). Sugira uma razão para explicar porque na etapa (d) foi necessário decompor o excesso de H_2O_2 antes de acidular a solução para transformar o CrO_4^{2-} em $Cr_2O_7^{2-}$.

6. A conversão de íon cromato em dicromato é uma reação de oxidação? Explique.

EXPERIÊNCIA 41

PREPARAÇÃO DE ALÚMEN DE CROMO

Na experiência anterior, você preparou dicromato de potássio a partir do acetato de cromo(III), por oxidação em solução básica. Nesta, você vai fazer reverter o processo e reduzir o dicromato de potássio com dióxido de enxofre em solução ácida, produzindo um sal de cromo(III) chamado alúmen de cromo. Estude a tabela dada na experiência 40, que mostra os vários números de oxidação para o cromo e observe as mudanças de cor e as espécies iônicas envolvidas. Relembre também, da Experiência 39, que o alúmen de cromo, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, é um sal duplo, resultante da cristalização das espécies iônicas $Cr(H_2O)_6^{+3}$, $K(H_2O)_6^+$ e SO_4^{-2} na mesma rede cristalina.

Consulte o Apêndice 9 para os valores de E^0 das semi-reações que envolvem a redução de Cr(VI) a Cr(III) e da semi-reação de oxidação SO_2 a SO_4^{-2} , ambas em solução ácida. Antes de ir para o laboratório, balanceie a equação desta reação de oxi-redução e anote-a em seu caderno.

PROCEDIMENTO

- A 60 ml de H_2SO_4 3 M acrescente 0,05 mol de $K_2Cr_2O_7$ (294,2 g/mol) previamente pesado. Aqueça para dissolver e depois deixe esfriar até a temperatura ambiente.
- Monte o gerador de dióxido de enxofre indicado na Fig. 41-1. Prenda o frasco com um anel e coloque-o sobre um tripé com tela de amianto de maneira a poder usar um bico de Bunsen para aquecê-lo se fôr necessário.

Quantos moles de SO_2 são necessários para reduzir 0,05 mol de $K_2Cr_2O_7$? Veja a equação anteriormente balanceada. Quantos moles de $Na_2S_2O_5$ devem ser usados para produzir essa quantidade de

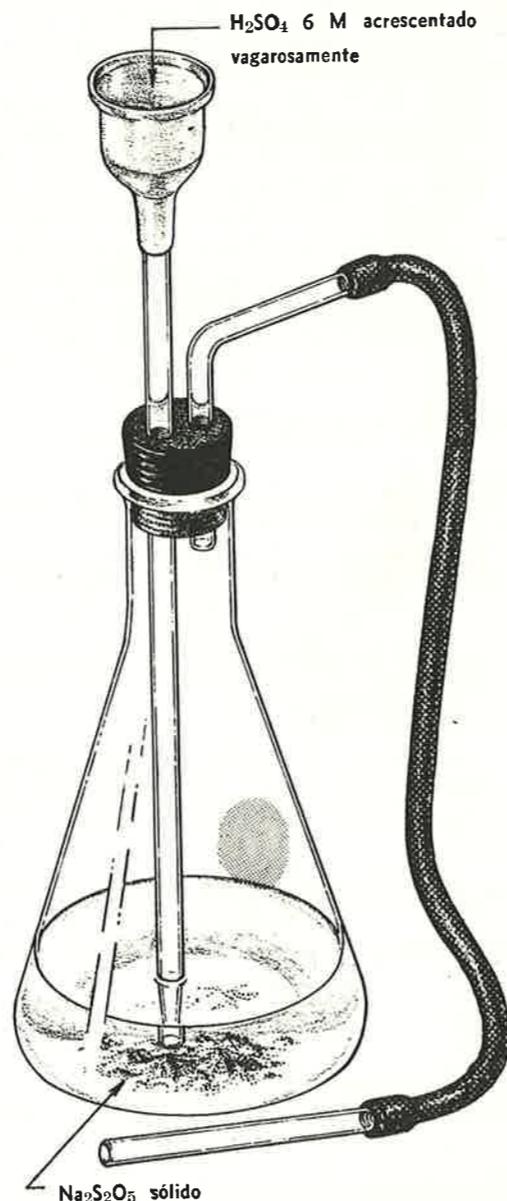


Fig. 41.1 — Gerador de dióxido de enxofre.

SO_2 através da reação com H_2SO_4 6 M? Transforme esse número de moles em gramas de $Na_2S_2O_5$ e use no gerador aproximadamente o dobro dessa quantidade.

- Acrescente cerca de 50 ml de água da torneira ao $Na_2S_2O_5$ sólido no gerador. Adapte um tubo de vidro de 10 cm de comprimento à borracha do frasco gerador e introduza-o no erlenmeyer de 125 ml.
- Resfrie a solução de $K_2Cr_2O_7$ até aproximadamente $25^{\circ}C$ antes de começar a produção de SO_2 . Cuidado: Use um banho de gelo, sempre que necessário, para manter a solução de $K_2Cr_2O_7$ abaixo de $40^{\circ}C$ durante toda a redução do dicromato. Isto é necessário para evitar reações laterais que complicam o processo. Trabalhe em uma capela, se possível.
- Acrescente muito vagarosamente ao gerador porções de 10 ml de H_2SO_4 6 M, na medida do necessário, para produzir

um fluxo constante de SO_2 . De vez em quando aqueça o gerador com chama baixa.

- Deixe que a reação continue até que a solução passe de alaranjado a verde-azulado escuro. Agite a solução periodicamente, controlando a temperatura cuidadosamente. Para verificar a cor da solução, coloque uma gota sobre um papel de filtro e observe o círculo colorido produzido quando a solução se difunde. A redução está completa quando não se observa mais nenhuma cor alaranjada antes da mancha secar. (O tempo aproximado para a reação é de 30 minutos.)
- Despeje a solução sobre uma cápsula de evaporação. Cubra-a e deixe-a ficar até que se tenham formado os cristais de alúmen de cromo. Se a cristalização se processar lentamente durante vários dias, formar-se-ão cristais maiores. Filtre e deixe secar.
- Determine a massa dos cristais e calcule o rendimento porcentual obtido.

PERGUNTAS E EXERCÍCIOS

- Escreva as equações das reações envolvidas na experiência, conforme se pediu na introdução. Inclua a reação para a produção de dióxido de enxofre.
- Sob que condições você poderia obter cristais grandes de alúmen de cromo?
- Examine um dos maiores cristais obtidos. Observe todas as características de sua

simetria geométrica e represente-o por um desenho.

- Quais são as unidades constituintes do cristal de alúmen de cromo? Desenhe uma fórmula estrutural tri-dimensional para cada uma das espécies iônicas envolvidas.
- Indique os cálculos das quantidades necessárias de reagentes e do rendimento teórico esperado.

APÊNDICES

APÊNDICE 6

NOMES, FÓRMULAS E CARGAS DE ALGUNS DOS ÍONS MAIS COMUNS

ÍONS POSITIVOS (CÁTIONS)		ÍONS NEGATIVOS (ÂNIONS)	
alumínio	Al ⁺³	acetato	CH ₃ COO
amônio	NH ₄ ⁺	brometo	Br ⁻
bário	Ba ⁺²	Carbonato	CO ₃ ⁻²
cálcio	Ca ⁺²	hidrogenocarbonato ou bicarbonato	HCO ₃ ⁻
cromo (II), cromoso	Cr ⁺²	clorato	ClO ₃ ⁻
cromo (III), crômico	Cr ⁺³	cloreto	Cl ⁻
cobalto (II), cobaltoso	Co ⁺²	clorito	ClO ₂ ⁻
cobre (I),* cuproso	Cu ⁺	cromato	CrO ₄ ⁻²
cobre (II), cúprico	Cu ⁺²	dicromato	Cr ₂ O ₇ ⁻²
hidrogênio, hidroxônio	H ⁺ , H ₃ O ⁺	fluoreto	F ⁻
ferro (II),* ferroso	Fe ⁺²	hidróxido	OH ⁻
ferro (III), férrico	Fe ⁺³	hipoclorito	ClO ⁻
chumbo	Pb ⁺²	iodeto	I ⁻
lítio	Li ⁺	nitrito	NO ₂ ⁻
magnésio	Mg ⁺²	nitrato	NO ₃ ⁻
manganês (II), manganoso	Mn ⁺²	oxalato	C ₂ O ₄ ⁻²
mercúrio (I),* mercuroso	Hg ₂ ⁺²	hidrogenooxalato ou bioxalato	HC ₂ O ₄ ⁻
mercúrio (II), mercúrico	Hg ⁺²	perclorato	ClO ₄ ⁻
potássio	K ⁺	permanganato	MnO ₄ ⁻
prata	Ag ⁺	fosfato	PO ₄ ⁻³
sódio	Na ⁺	monohidrogenofosfato	HPO ₄ ⁻²
estrôncio	Sr ⁺²	dihidrogenofosfato	H ₂ PO ₄ ⁻
estanho (II),* estanoso	Sn ⁺²	sulfato	SO ₄ ⁻²
estanho (IV), estânico	Sn ⁺⁴	hidrogenossulfato ou bissulfato	HSO ₄ ⁻
zinco	Zn ⁺²	sulfeto	S ⁻²
		hidrogenossulfeto ou bissulfeto	HS ⁻
		Sulfito	SO ₃ ⁻²
		hidrogenossulfito ou bissulfito	HSO ₃ ⁻

* As soluções aquosas são facilmente oxidadas pelo ar.

Nota: Nos compostos iônicos o número relativo de íons positivos e negativos é tal que a soma de suas cargas elétricas é zero.

APÊNDICE 7

SOLUBILIDADE EM ÁGUA DE ALGUNS COMPOSTOS INORGÂNICOS MAIS COMUNS

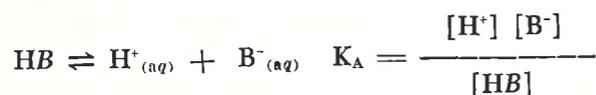
ÊSTE ÂNIONS	FORMAM COMPOSTOS SOLÚVEIS (solubilidade maior do que 0,1 M)	FORMAM COMPOSTOS (solubilidade menor do que 0,1 M)	
ÂNIONS	COM ÊSTES CÁTIONS	COM ÊSTES ÂNIONS	
NO ₃ ⁻ ,	nitrato	a maioria dos cátions	nenhum
CH ₃ COO ⁻ ,	acetato	a maioria dos cátions	Ag ⁺
Cl ⁻ ,	cloreto	a maioria dos cátions	Ag ⁺ , Pb ⁺² , Hg ₂ ⁺² , Cu ⁺
Br ⁻ ,	brometo	a maioria dos cátions	Ag ⁺ , Pb ⁺² , Hg ₂ ⁺² , Cu ⁺
I ⁻ ,	iodeto	a maioria dos cátions	Ag ⁺ , Pb ⁺² , Hg ₂ ⁺² , Cu ⁺
SO ₄ ⁻² ,	sulfato	a maioria dos cátions	Ba ⁺² , Sr ⁺² , Pb ⁺² , Ag ⁺ , Ca ⁺²
CrO ₄ ⁻² ,	cromato	a maioria dos cátions	Ba ⁺² , Sr ⁺² , Pb ⁺² , Ag ⁺ ,
S ⁻² ,	sulfeto	NH ₄ ⁺ , cátions das Colunas I e II	a maioria dos outros cátions
OH ⁻ ,	hidróxido	NH ₄ ⁺ , cátions da coluna I, Ba ⁺² e Sr ⁺² da Coluna II	a maioria dos outros cátions
CO ₃ ⁻² ,	carbonato	NH ₄ ⁺ e os cátions da Coluna I, exceto Li ⁺	a maioria dos outros cátions
PO ₄ ⁻³ ,	fosfato		
CÁTIONS	FORMAM COMPOSTOS SOLÚVEIS (Solubilidade maior do 0,1 M)	FORMAM COMPOSTOS POUCO SOLÚVEIS (Solubilidade menor do que 0,1 M)	
CÁTIONS	COM ÊSTES ÂNIONS	COM ÊSTES ÂNIONS	
Na ⁺ , K ⁺ , outros cátions da Coluna I, NH ₄ ⁺ , H ⁺ (aq)	a maioria dos ânions a maioria dos ânions	ânions não muito comuns ânions não muito comuns	

APÊNDICE 8

FÔRÇA RELATIVA DOS ÁCIDOS.

EM SOLUÇÕES AQUOSAS À TEMPERATURA AMBIENTE.

Todos os íons estão hidratados.



ÁCIDO	FÔRÇA	REAÇÃO	
ácido perclórico	Muito forte	$HClO \rightarrow H^+ + ClO_4^-$	muito grande
ácido iodídrico	↓	$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$	muito grande
ácido bromídrico	↓	$HI \rightarrow H^+ + I^-$	muito grande
ácido clorídrico	↓	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$	muito grande
ácido nítrico	↓	$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$	muito grande
ácido sulfúrico	Muito forte	$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$	grande
ácido oxálico	↓	$HOOC-COOH \rightarrow H^+ + HOOC-COO^-$	$5,4 \times 10^{-2}$
ácido sulfuroso ($SO_2 + H_2O$)	↓	$H_2SO_3 \rightarrow H^+ + HSO_3^-$	$1,7 \times 10^{-2}$
Íon hidrogenossulfato	forte	$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	$1,3 \times 10^{-2}$
ácido fosfórico	↓	$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	$7,1 \times 10^{-3}$
Íon férrico	↓	$Fe(H_2O)_6^{+3} \rightarrow H^+ + Fe(H_2O)_5(OH)^{+2}$	$6,0 \times 10^{-3}$
telureto de hidrogênio	↓	$H_2Te \rightarrow H^+ + HTe^-$	$2,3 \times 10^{-3}$
ácido fluorídrico	fraco	$HF \rightarrow H^+ + F^-$	$6,7 \times 10^{-4}$
ácido nitroso	↓	$HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_2^-$	$5,1 \times 10^{-4}$
seleneto de hidrogênio	↓	$H_2Se \rightarrow H^+ + HSe^-$	$1,7 \times 10^{-4}$
Íon crômico	↓	$Cr(H_2O)_6^{+3} \rightarrow H^+ + Cr(H_2O)_5(OH)^{+2}$	$1,5 \times 10^{-4}$
ácido benzóico	↓	$C_6H_5COOH \rightarrow H^+ + C_6H_5COO^-$	$6,6 \times 10^{-5}$
Íon hidrogenoxalato	↓	$HOOC-COO^- \rightarrow H^+ + OOC-COO^{2-}$	$5,4 \times 10^{-5}$
ácido acético	fraco	$CH_3COOH \rightarrow H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Íon alumínio	↓	$Al(H_2O)_6^{+3} \rightarrow H^+ + Al(H_2O)_5(OH)^{+2}$	$1,4 \times 10^{-5}$
ácido carbônico ($CO_2 + H_2O$)	↓	$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$	$4,4 \times 10^{-7}$
sulfeto de hidrogênio	↓	$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$	$1,0 \times 10^{-7}$
Íon dihidrogenofosfato	↓	$H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,3 \times 10^{-8}$
Íon hidrogenossulfito	↓	$HSO_3^- \rightarrow H^+ + SO_3^{2-}$	$6,2 \times 10^{-8}$
Íon amônio	↓	$NH_4^+ \rightarrow H^+ + NH_3$	$5,7 \times 10^{-10}$
Íon hidrogenocarbonato	↓	$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$	$4,7 \times 10^{-11}$
Íon hidrogenotelureto	↓	$HTe^- \rightarrow H^+ + Te^{2-}$	$1,0 \times 10^{-5}$
peróxido de hidrogênio	muito fraco	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$	$2,4 \times 10^{-12}$
Íon monohidrogeno fosfato	↓	$HPO_4^{2-} \rightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	$4,4 \times 10^{-13}$
Íon hidrogenossulfeto	↓	$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$	$1,3 \times 10^{-13}$
água	↓	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad [H^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$	$< 10^{-36}$
Íon hidróxido	↓	$OH^- \rightarrow H^+ + O^{2-}$	$< 10^{-36}$
amônia	muito fraco	$NH_3 \rightarrow H^+ + NH_2^-$	muito pequena

APÊNDICE 9

POTENCIAIS NORMAIS DE OXIDAÇÃO PARA ALGUMAS SEMI-REAÇÕES.

Concentrações iônicas 1 M EM Água a 25°C.

Todos íons estão hidratados.

	Semi-Reação	E° (volts)	
Agentes redutores muito fortes	$Li \rightarrow e^- + Li^+$	3.00	Agentes oxidantes muito fracos
	$Rb \rightarrow e^- + Rb^+$	2.92	
	$K \rightarrow e^- + K^+$	2.92	
	$Cs \rightarrow e^- + Cs^+$	2.92	
	$Ba \rightarrow 2e^- + Ba^{+2}$	2.90	
	$Sr \rightarrow 2e^- + Sr^{+2}$	2.89	
	$Ca \rightarrow 2e^- + Ca^{+2}$	2.87	
	$Na \rightarrow e^- + Na^+$	2.71	
	$Mg \rightarrow 2e^- + Mg^{+2}$	2.37	
	$Al \rightarrow 3e^- + Al^{+3}$	1.66	
	$Mn \rightarrow 2e^- + Mn^{+2}$	1.18	
	$H_2(g) + 2OH^- \rightarrow 2e^- + 2H_2O$	0.83	
	$Zn \rightarrow 2e^- + Zn^{+2}$	0.76	
	$Cr \rightarrow 3e^- + Cr^{+3}$	0.74	
	$H_2Te \rightarrow 2e^- + Te + 2H^+$	0.72	
	$2Ag + S^{2-} \rightarrow 2e^- + Ag_2S$	0.69	
	$Fe \rightarrow 2e^- + Fe^{+2}$	0.44	
	$H_2(g) \rightarrow 2e^- + 2H^+ (10^{-7} M)$	0.414	
	$Cr^{+2} \rightarrow e^- + Cr^{+3}$	0.41	
	$H_2Se \rightarrow 2e^- + Se + 2H^+$	0.40	
$Co \rightarrow 2e^- + Co^{+2}$	0.28		
$Ni \rightarrow 2e^- + Ni^{+2}$	0.25		
$Sn \rightarrow 2e^- + Sn^{+2}$	0.14		
$Pb \rightarrow 2e^- + Pb^{+2}$	0.13		
$H_2(g) \rightarrow 2e^- + 2H^+$	0.00		
$H_2S(g) \rightarrow 2e^- + S + 2H^+$	-0.14		
$Sn^{+2} \rightarrow 2e^- + Sn^{+4}$	-0.15		
$Cu^+ \rightarrow e^- + Cu^{+2}$	-0.15		
$SO_2(g) + 2H_2O \rightarrow 2e^- + SO_4^{2-} + 4H^+$	-0.17		
$Cu \rightarrow 2e^- + Cu^{+2}$	-0.34		
$Cu \rightarrow e^- + Cu^+$	-0.52		
$2I^- \rightarrow 2e^- + I_2$	-0.53		
$H_2O_2 \rightarrow 2e^- + O_2(g) + 2H^+$	-0.68		
$Fe^{+2} \rightarrow e^- + Fe^{+3}$	-0.77		
$NO_2(g) + H_2O \rightarrow e^- + NO_3^- + 2H^+$	-0.78		
$Hg(l) \rightarrow 2e^- + Hg^{+2}$	-0.78		
$Hg(l) \rightarrow e^- + \frac{1}{2}Hg_2^{+2}$	-0.79		
$Ag \rightarrow e^- + Ag^+$	-0.80		
$H_2O \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ (10^{-7} M)$	-0.815		
$NO(g) + 2H_2O \rightarrow 3e^- + NO_3^- + 4H^+$	-0.96		
$Au + 4Cl^- \rightarrow 3e^- + AuCl_4^-$	-1.00		
$2Br^- \rightarrow 2e^- + Br_2(l)$	-1.06		
$H_2O \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+$	-1.23		
$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow 2e^- + MnO_2 + 4H^+$	-1.28		
$2Cr^{+3} + 7H_2O \rightarrow 6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	-1.33		
$2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2(g)$	-1.36		
$Au \rightarrow 3e^- + Au^{+3}$	-1.50		
$Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow 5e^- + MnO_4^- + 8H^+$	-1.52		
$2H_2O \rightarrow 2e^- + H_2O_2 + 2H^+$	-1.77		
$2F^- \rightarrow 2e^- + F_2(g)$	-2.87		

Fôrça redutora crescente

Fôrça oxidante crescente

Agentes redutores muito fracos

Agentes oxidantes muito fortes

Índice

LIVRO — TEXTO

- Abundância de elementos na crosta terrestre, 573
Acetaldeído, estrutura, 463
Acetamida, 469
Acetanilida, 475
Acetato de metila, 469
Acetato de sódio e uranila, 257
Acetileno, 49
Acetona
 estrutura, 466
 solubilidade do etano em, 402
Ácido
 acético
 estrutura, 464
 na bioquímica, 561
 adípico, 478
 benzóico, 279
 butenóico, propriedades, 397
 butírico, 470
 caprílico, 470
 cítrico, 561
 clórico, 490
 clorídrico, 45
 cloroacético, 480
 cloroso, 490
 esteárico, 557
 fluorídrico, armazenamento, 493
 fórmico, 284, 464
 decomposição catalítica, 143
 fosfórico, 503
 K_A, 278
 fosforoso, 503
 fumárico, 561
 estrutura, 405
 propriedades, 397
 glicérico, 559
 glutâmico, 478
 hipocloroso, estrutura, 490
 hipofosforoso, 503
 maléico
 estrutura, 405
 propriedades, 397
 mirístico, 557
 nitríco, preparação, 48, 319
 nitroso, K_A, 278
 octanóico, 470
 palmitico, 557
Ácido (cont.)
 para-aminobenzóico, 566
 para-ftálico, 478
 perclórico, 490
 pirúvico, 558
 propionico, 470
 salicílico, 477
 silícico, 506
 sulfúrico
 como agente oxidante, 316
 concentração, 316
 densidade, 316
 fabricação, 312
 processo das câmaras de chumbo, 314
 processo de contacto, 314
 sulfuroso, K_A, 278
Ácido-Base
 indicadores, 277
 reações, 275
 teoria de Brønsted-Lowry, 281
 tipos de definições, 282
 titulações, 275
Ácidos, 270
 aquosos, 266
 cálculos de equilíbrio, 279
 carboxílicos, 464, 465, 557
 derivados de ácidos orgânicos, 468
 fôrça, 277
 fôrça relativa, 279, *ver também* Apêndice 8
 fracos, 277, 280
 introdução experimental, 270
 nomenclatura de alguns ácidos orgânicos, 470
 nomes dos ácidos mais comuns, 270
 propriedades, 270
 resumo, 272
Aço, 534
 aquecimento de palhinha de, 7
 escória, 535
 variedades, 534, 535, 536
Actinídios, 546
Actínio
 configuração eletrônica, 547
 número de oxidação, 546
Açúcares, 554
 hidrólise, 557
 ligações de hidrogênio, 556
 propriedades, 556
Aditividade dos calores de reação, lei, 115
Adsorção, 144
Afinidade eletrônica, 368
Agente oxidante, 302
Agente redutor, 302
Água
 calor de fusão, 72
 calor molar de vaporização, 69
 como ácido, 281
 como base, 281
 como eletrólito fraco, 267
 concentração na expressão de equilíbrio, 241
 condutibilidade elétrica de soluções aquosas, 81
 decomposição, 43, 120
 densidade, 241
 do mar, composição, 571, 572
 dura, 515
 eletrólise, 43, 120
 formação, 42, 121
 fórmula de Dalton, 338
 H⁺ e OH⁻, 268
 modelo de molécula, 32
 mudança de fase líquido-gás, 69
 pressão de vapor, 70
 reação com metais alcalinos, 99
 soluções aquosas, 81, 82
 solubilidade de sólidos iônicos, 259
Alanina, 478
Alaranjado de metila, 475
Alcanos, 472
 nomenclatura, 469
Alcatrão, 453
Alcool
 butílico, 469
 etilico, *ver* Etanol
 metílico, 463, 469
 octílico, 469
 propílico, 469

Alcoois, **461**
nomenclatura, 469
oxidação, 467
Aldeídos, **463**
Algarismos significativos, **9, 12**
ver também Incerteza na ciência
Alnico, **537**
Alquila, agrupamento, **467**
Alto forno, **535**
Alúmen de cromo e potássio, **524**
Alumens, **534**
Alumínio
agente redutor, **498**
calor de vaporização, **496**
compostos, **106**
energia de hidratação, **499**
energias de ionização, **357, 505**
hidróxido, **502**
metálico, sólido, **496**
ocorrência, **504**
ponto de ebulição, **496**
preparação, **326, 504**
propriedades, **105**
Americício
configuração eletrônica, **547**
números de oxidação, **546**
Amidas, **469**
nomenclatura, **470**
Amido, **557**
estrutura, **563**
teste de iodo, **489**
Aminas, **467**
nomenclatura, **469**
Aminoácidos, **478, 479, 564**
Amônia
complexos, **523, 525, 526, 539**
complexos com Ag^+ , **240, 526**
comportamento de P-V, **19, 20, 53, 63**
e cloreto de hidrogênio, **25**
modelo, **22**
ponto de ebulição, **67**
preparação, **237**
processo Haber, **237**
solubilidade, **21**
uma base, **271**
volume molar, **64, 67**
Ampère, **329**
Análises colorimétricas, **238, ver também** Exp. 15
Analogias
bolas de bilhar, **6, 19**
bolas de golfe, **242**
coletor de lixo, **321**
colisão de veículos, **132, 136**
criança perdida, **3**
passo da montanha, **138**
tiro ao alvo, **349**
travessão entalhado, **344**
veículo na estrada, **242**
Anfótero, **502**
complexos, **527**

ANGSTROM, A. J., **346**
Anilina, **475**
Anions, **257, 293**
Anodo, **294**
Anticongelante, **75**
Antimônio, **32**
Antracita, **452**
Apresentação qualitativa de dados, **14**
Apresentação quantitativa de dados, **14**
Aq (notação), **82**
Aquoso, **82**
Ar
como fonte de elementos, **574**
composição, **570**
conteúdo de oxigênio, **315**
Argônio, **94**
calor de vaporização, **109, 505**
emprego, **109**
energia de ionização, **356**
ocorrência, **504**
ponto de ebulição, **396, 505**
ponto de fusão, **396**
preparação, **505**
propriedades, **105**
Arquitetura molecular, **379**
ARRHENIUS, SVANTE, **285**
Arsênio, energia de ionização, **541**
Asbestos, **398**
Aspectos qualitativos do equilíbrio, **229**
Aspectos quantitativos do equilíbrio, **238**
Aspirina, **477**
Astatínio
número de oxidação, **546**
propriedades, **100**
Astronauta
necessidades energéticas, **318**
Atividades da ciência, **1**
Atmosfera, **569**
composição, **569**
estelar, **580**
propriedades, **569**
solar, **579**
unidade de pressão, **57**
Átomo
estrutura, **89**
evidência química para a existência, **322**
definição, **22**
massa e carga de suas partes, **90**
modelo nuclear, **89**
número por molécula, **27**
tamanho, **91**
Átomo de hidrogênio, **341**
calor de reação na formação, **362**
diagrama de níveis de energia, **346, 352**
e mecânica quântica, **347**
e tabela periódica, **351**
espectro, **341, 343**
luz emitida, **342**

Átomo de hidrogênio (cont.)
níveis de energia, **347**
números quânticos, **348**
orbitais, **349**
Átomos, **22**
conservação, **43**
de carbono alfa, **479**
medida das dimensões, **333**
natureza elétrica, **324**
Átomos de muitos elétrons
diagrama de níveis de energia, **354**
níveis de energia, **353**
Auto oxidação, **492**
AVOGADRO, AMADEO
hipótese, **26, 54**
hipótese e teoria cinética, **62**
número, **34**
Azo-corantes **475**

Bactérias, **566**
Balanceamento de reações, **45**
de oxidação, **304, 306**
por número de oxidação, **306**
por semi-reação, **304**
BALMER, J. J., **346**
Balmer, séries, **346**
Bário
calor de vaporização, **394**
configuração eletrônica, **509**
energias de ionização, **510**
hidróxido, K_{ps} , **514**
ocorrência, **516**
propriedades, **512**
química, **512**
tamanho atômico, **510**
Barita, **516**
Barômetro, **56**
padrão, **57**
Barreira de energia potencial, **138**
Bases, **272**
aquosas, **266**
introdução experimental, **270**
mais comuns, **272**
propriedades, **270, 271**
Baterias
chumbo, **537, 538**
Édison, **537, 538**
Bauxita, **504**
Benzeno
derivados, **474**
modificação do grupo funcional, **475**
reações de substituição, **474, 475**
representação, **474**
Benzoato de sódio, **279**
Berila, **516**
Berílio
capacidade de ligação, **374**
calor de vaporização, **505**
configuração eletrônica, **509**

Berílio (cont.)
energias de ionização, **510**
estrutura, **512**
ocorrência, **516**
ponto de ebulição, **505**
preparação, **516**
propriedades, **512**
química, **513**
tamanho atômico, **510**
Berquílio, números de oxidação, **546**
BERZELIUS, JONS, **32**
Bessemer, conversor, **535**
Bicarbonato, ion, **271**
Bicoordenação, **526**
Bioquímica, **553**
Bismuto, números de oxidação, **546**
Bivalente, **370**
Blenda, **540**
BOHR, NIELS, **347**
Bolas de bilhar (analogia), **6, 19**
colisão e conservação de energia, **119**
e energia cinética, **118**
Bolas de golfe, analogia, **242**
Boro
calor de vaporização, **505**
capacidade de ligação, **373**
energias de ionização, **361**
ponto de ebulição, **505**
Bromato, ion, **491**
Brometo de deutério
espectro infravermelho, **337**
Brometo de etila, **459**
reações, **461**
Brometo de hidrogênio
espectro infravermelho, **337**
ponto de ebulição, **404**
Brometo de metila, **462**
Bromo
configuração eletrônica, **484**
configuração eletrônica por pontos (representação), **484**
côr, **483**
energia de ionização, **541**
ponto de ebulição, **396**
ponto de fusão, **396**
preparação, **487, 492**
propriedades, **100, 486**
raio covalente, **485**
raio de van der Waals, **485**
raio iônico, **486**
representação orbital, **484**
volume atômico, **541**
Brönsted, Lowry, teoria, **281**
Butano, **469**
iso-butano, propriedades, **472**
propriedades, **472**
Butanol-1, **469**
Butilamina-1, **469**
Butiramida, **470**
Butirato de metila, **470**

Cal viva, manufatura, **230**
Cálcio
calor de vaporização, **394**
configuração eletrônica, **359, 509**
energias de ionização, **510**
ocorrência, **516**
propriedades, **512**
química, **513**
tamanho atômico, **510**
volume atômico, **541**
Calcopirita, **539**
Calcosina, **49**
Cálculos
baseados em equações químicas, **46**
da concentração de H^+ , **279**
massa-massa, **312**
massa-volume (gases), **313**
massa-volume de líquidos, **316**
volume de gás-volume de gás, **314**
volume-volume de líquidos, **317**
Calda bordaleza, **539**
Califórnia
número de oxidação, **546**
Calor de combustão
diamante, **127**
grafite, **127**
hidrazina, **50**
hidrogênio, **43**
medida, **115**
metano, **128**
Calor de dissolução, **254**
 Cl_2 em H_2O , **255**
 I_2 em álcool etílico, **254**
 I_2 em benzeno, **254**
 I_2 em CCl_4 , **254**
 N_2O em H_2O , **254**
 O_2 em H_2 , **254**
Calor de formação, **118**
Calor de fusão, **72**
tabela para substâncias puras, **72**
Calor de reação, **140**
aditividade, **114**
da oxidação de HCl, **248**
da oxidação de dióxido de enxofre, **248**
entre elementos, tabela, **116**
medida, **115**
previsão, **116**
Calor de reação na formação de ácido sulfúrico, **116**
água, **116**
amônia, **116**
átomos de bromo, **379**
átomos de cloro, **378**
átomos de flúor, **379**
átomos de hidrogênio, **362**
átomos de lítio, **379**
átomos de sódio, **378**
cloreto de hidrogênio, **247**
 $CO + H_2$, **112**
dióxido de carbono, **116**
dióxido de enxofre, **116**
etano, **116**

Calor de combustão na formação de (cont.)
iodeto de hidrogênio, **116**
 $Li + Br$, **379**
 $Li + F$, **379**
monóxido de carbono, **116**
 $Na + Cl$, **378**
 NO , **116**
 NO_2 , **116**
óxido de ferro (III), **249**
 P_4O_{10} , **146**
propano, **116**
Calor de vaporização, **69, ver também** Calor molar de vaporização
Calor e reações químicas, **112**
Calor molar
de combustão, *ver* Calor de combustão
de fusão, **72, tabela, 72**
Calor molar de vaporização, **69**
água, **69**
cloreto de sódio, **70**
cloro, **70**
cobre, **70**
gases inertes, **109**
metais, **394**
metais alcalino-terrosos, **512**
neônio, **70**
sódio, **70**
substâncias puras, tabela, **70**
Caloria, **10**
Calorimetria, **115**
Calorímetro, **115**
Campo magnético, **328**
Caprilamida, **470**
Caprilato de metila, **470**
Caráter iônico, **376**
Carboidratos, **554**
Carbonato de cálcio, **515**
Carbonato de sódio
preparação, **317**
uma base, **271**
Carbonila, agrupamento, **466**
Carbono alfa (α), **479**
calor de vaporização, **505**
compostos reativos, **372**
configuração eletrônica, **353**
energia de ionização, **356**
estrutura e composição de compostos, **454**
fonte de compostos, **452**
ligação, **372**
ponto de ebulição, **505**
raio covalente, **496**
Carboxila, agrupamento, **465**
Carga
conservação, **83**
do elétron, **329**
efeito da separação, **401**
elétrica, **78**
positiva, **330, 331**
Carga elétrica, **78**
detecção, **78**
efeito da distância, **79**

Carga elétrica (cont.)
interações, 78
na matéria, 80
negativa, 80
positiva, 80
produção, 78
tipos, 78
Carga/massa, relação para o elétron, 328
Carga negativa, 80, *ver também* Elétron
Carga positiva, 80, *ver também* Próton
Carvão, 452
Catalisadores
ação, 141
e enferrujamento, 536
e equilíbrio, 235
enzimas, 144
exemplos de, 143
na decomposição do ácido fórmico, 143
na fabricação do H₂SO₄, 314
Catálise, 141
Cátions, 257, 294
Catodo, 294
Célula Knudsen, 67
Células eletroquímicas, 286, 293
e o princípio de Le Chatelier, 300
funcionamento, 293
química das, 286
semi-célula padrão, 297
Células secas, 286, 534
Celulose, 557
estrutura, 563
Cério
fonte, 545
propriedades, 544
Cerita, 545
Certeza, ausência de, 12
Césio, 97
calor de vaporização, 394
propriedades, 97
química, 98
Cetonas, 465
CHARLES, JACQUES, 60
Charles, lei de, 61
Chumbo
bateria de, 537, 538
números de oxidação, 546
processo das câmaras de chumbo, H₂SO₄, 314
Cicloexano, propriedades, 472
Ciclopentano, 471
Ciclopenteno, 473
Ciência, 2, 15
atividades, 1
comunicação de informações, 12
resumo, 15
Cinética química, 129
Clorato, ion, 491
Cloreto de hidrogênio
calor de oxidação, 248
Cloreto de hidrogênio (cont.)
calor de reação na formação, 247
em mistura com amônia, 25
modelo, 22
ponto de ebulição, 67
relação P-V, 20
volume molar, 64, 67
Cloreto de sódio
calor de fusão, 72
cristais, 401
eletrolise, 487
ponto de fusão, 72
rede cristalina, 84
semelhança com os gases nobres, 96
Cloretos
de elementos do terceiro período, 106
dos metais alcalinos, 98
química, 102
Cloro
agente oxidante, 500
calor de fusão, 72
calor de reação para formar átomos, 378
calor de vaporização, 505
compostos, 106
configuração eletrônica, 484
côr, 483
emprego, 109
energia de ionização, 356
estrutura, 497
números de oxidação, 489
ocorrência, 504
oxiácidos, 490, 502
ponto de ebulição, 396, 505
ponto de fusão, 396
preparação, 487, 505
propriedades, 100, 105, 486
raio covalente, 485
raio de van der Waals, 485
raio iônico, 486
volume molar, 64, 67
Clorobenzeno, 476
Clorofila, 563
estrutura, 528
Clorometano
solubilidade em acetona, 402
solubilidade em CCl₄, 402
CNTP, 57
Cobalto
configuração eletrônica, 520
minério de, 542
números de oxidação, 522
propriedades, 531, 537
raio atômico, 530
Cobre
calor de fusão, 72
condutibilidade das ligas, 399, 400
configuração eletrônica, 520
nativo, 539
números de oxidação, 522
ocorrência, 539
Cobre (cont.)
propriedades, 531, 539
raio atômico, 530
Colchetes, notação para concentração, 238
Coletor de lixo, analogia, 321
Colisão, *ver* Teoria das colisões
Colisão elástica, 6
Colisão de carros, analogia, 132, 136
Combustão de
metano, 44
parafina, 47
uma vela, 209
Complexo ativado, 139
Complexos, ions, 523
ácidos fracos, 527
anfóteros, 527
formação, 545
geometria, 524
importância, 526
isômeros, 527
ligações, 526
lineares, 526
na natureza, 527
octaédricos, 524
planos-quadrados, 526
tetraédricos, 525
Compostos, 30
ligações nos, 395
Compostos aromáticos, 475
Compostos orgânicos, 453
Comprimento de onda da luz, 334
relação com a frequência, 339
Comunicação de informações científicas, 12
Concentração
da água nas expressões de equilíbrio, 241
de sólidos nas expressões de equilíbrio, 240, 241
e E°, 299
e equilíbrio, 236
efeito na velocidade das reações, 131, 134
e o princípio de Le Chatelier, 236
molar, 75
pH, 277
Condições normais de temperatura e pressão (C.N.T.P.), 57
Condutibilidade elétrica
de sólidos, 83
em soluções aquosas, 81
nos metais, 84
Configuração eletrônica, 352
dos actídeos, 547
dos alcalino-terrosos, 508
dos elementos de transição, 520
dos halogênios, 483
dos lantanídeos, 547
Conservação
de átomos, 43
de carga, 83, 304
de massa, 43
Conservação de energia
em reações químicas, 120
em uma tira de borracha, 119
lei, 118, 121, 294
na colisão de bolas de bilhar, 118
Constante de equilíbrio, 238
para a água, 267
tabela, 240
tabela (ácidos), 278, *ver também* Apêndice 8
Constante de Planck, 342
Contador Geiger, 328
Conteúdo de calor, 114, 120
de uma substância, 113
variação durante a reação, 114
Coordenada de reação, 139
Coque, 453, 535
Côr, 530
Corrente elétrica, 81
Corrosão, 536
COULOMB, 329
Coulomb, forças, 548
COULSON, C. A., 340
Covalente, *ver* Ligação covalente
CRAWFORD, BRUCE, JR., 362
Criolita, 524
Criptônio, 94
calor de vaporização, 109
energia de ionização, 541
ponto de ebulição, 396
ponto de fusão, 396
volume atômico, 541
Cristais
arranio, 85
iônicos, 85, 400
metálicos, 393
moleculares, 84, 391
Cristalização, 74
e equilíbrio, 231
fracionada, 545
Cromato, ion
estrutura, 533
Cromatografia, 545
Cromo
configuração eletrônica, 520
número de oxidação, 522
propriedades, 531, 532
raio, 530
Cúrio, número de oxidação, 546

Decomposição
de ácido fórmico, 143
de água, 43, 120
Definição (*procurar o assunto a que se refere*)
conceitual, 282
experiência, 2
operacional, 282
Delta H (ΔH), 114
Delta H[±] (ΔH^{\pm}), 141
Densidade, 30
Densímetro, 538
Descarga elétrica, 327
Desintegração alfa (α), 549, 575
Desintegração beta (β), 549
Desordem, efeito no equilíbrio, 245, 253, 579
na dissolução, 402
Desproporcionamento, 492
Destilação, 73
Deutério, 93, 128, 551
Diamante, estrutura, 391, 496
Diatômico, 32
Diborano, 374
Dicloroetileno, isômeros, 385
propriedades, 397
Dicloreto de enxofre, 106
Dicromato, ion, 533
Difluoreto de berílio, dipolo no, 382
Difração
de raios-X, 336
diagramas, 336
Dióxido de carbono, 29
volume molar, 55, 64
Dióxido de enxofre
formação, 312, 500
oxidação, 312, 500
ponto de ebulição, 67
volume molar, 64, 67
Dióxido de manganês, 534
Dióxido de nitrogênio como catalisador, 314
Dipolo, 377
BF₃, 382
BeF₂, 382
CF₄, 382
de ligação iônica, 377
e energia de ligação, 378
e forma molecular, 382
e propriedades dos solventes, 402
F₂O, 383
LiF, 382
molecular, 382
soma geométrica, 382
Dispersão de partículas alfa, 333
Disprósio, propriedades, 544
Dissacáridos, 555
Dissociação, 266, 493
tabela para ácidos, *ver* Apêndice 8
Dissulfeto de carbono, espectro infravermelho, 337
DÖBERAINER, J. W., 107
Dolomita, 516
d, orbital, 350
d s p², ligação, 526
d² s p³, ligação, 526
"Dacron", 478
DALTON, JOHN, 12, 41, 324
teoria atômica, 324
DA VINCI, LEONARDO, 1
DEBYE, PETER Jr., 451

Dupla ligação, 383
Duplas setas, uso, 233
Dureza de metais e ligas, 400
E = mc², 126, 550
E°, 294
e equilíbrio, 302
tabela, *ver* Apêndice 9
e/m, 328, 330
Edison, bateria de, 537, 538
EINSTEIN, ALBERT, 126
Eiústênio, número de oxidação, 546
Elementos, 31
abundância na crosta terrestre, 573
alcalinos, *ver* Metais alcalinos
alcalino-terrosos, *ver* Metais alcalino-terrosos
conhecidos na antiguidade, 31, 573
denominação, 31, 32
descoberta, 31
disponibilidade, 573
metálicos, 392
no Sol, 579
nos oceanos, 572
que formam cristais moleculares, 390
que formam sólidos covalentes, 391
símbolos, veja Contra-capas
Elementos do segundo período, capacidade de ligação, 369
Elementos do terceiro período, 104
compostos, 105
propriedades físicas, 105
propriedades, tabela, 105
Elementos de transição, 359, 518
configuração eletrônica, 520
ions complexos, 523
números de oxidação, 522
propriedades, 521, 529
raio atômico, 530
reatividades, 521
tabela, 531
Eletricidade, unidade fundamental 329
Eletrodos, 294
Eletrolise, 307, 308
aparelhagem, 43
células, 325
da água, 43, 120
Eletrolitos, 256, 266
fortes, 266
fracos, 267
Eletrometro, 78
Elétron, 79
afinidade, 368
afinidade do átomo de flúor, 368
captura, 549
carga, 329
competição por, 292

Elétron (cont.)
 comportamento nos metais, 393
 de valência, 357
 e energia de ionização, 357
 deflexão, 327
 e forças de van der Waals, 395
 evidência da existência, 324
 facilidade para perder, 294
 massa do, 90, 329
 "mar" de, 393
p, 350
 promoção de, 373
 relação carga/massa, 328
s, 349
 transferência de, 288, 289
 "vendo", 327

Energia
 armazenada, 113
 em organismos vivos, 560
 em uma molécula, 122
 no núcleo, 124
 das ligações de hidrogênio, 404
 da luz, 341
 de ativação, 138, 140, 500
 de ligação nuclear, 126, 550
 de movimento, *ver* Energia cinética
 de posição, *ver* Energia potencial
 efeito no equilíbrio, 253, 254
 lei da conservação, 118, 120, 294
 mudanças durante o aquecimento, 124
 molecular, 123
 nuclear, 123, 124, 550
 química, 123

Energia cinética, 56, 118
 analogia das bolas de bilhar, 6, 118
 de uma partícula em movimento, 62
 distribuição, 135, 136
 relação com a temperatura, 61, 137

Energia de ionização, 355
 e elétrons de valência, 357
 e número atômico, 356
 e tabela periódica, 355
 halogênios, 484
 medida, 356
 metais alcalino-terrosos, 510
 sucessiva, 357
 tabela, 356
 tendências, 356

Energia limiar, 136
 e velocidade de reação, 137

Energia potencial, 119
 barreira, 138
 diagramas, 140, 143, 144, 145, 462

Enferrujamento, 48, 88, 536

Enxôfre
 calor de vaporização, 505
 cloreto, 106
 compostos, 106
 energia de ionização, 356

Enxôfre (cont.)
 estrutura, 497
 ocorrência, 504
 oxiácidos, 502
 oxidação, 312, 500
 ponto de ebulição, 505
 preparação, 505
 propriedades, 105
 química, 499

Enzimas, 144, 559, 564

Equação iônica representativa, 195

Equações químicas, 44
 balanceamento, 45
 cálculos baseados em, 46, 312
 notação, 44
 símbolos usados em, 44, 233

Equilíbrio, 70, 229, 231, 245
 açúcares, 555
 alteração, 235
 aspectos qualitativos, 229
 aspectos quantitativos, 238
 cálculos, 238, 261, 279
 constante de, 238; tabelas, 240
 e cristalização, 231
 e E° , 302
 e mudanças macroscópicas, 231, 234
 e o Princípio de Le Chatelier, 236
 e reações químicas, 232
 e solubilidade, 231, 250
 e velocidade, 242
 efeito de catalisador, 235
 da concentração, 235
 da desordem, 253, 579
 da energia, 253
 da temperatura, 70, 235, 254
 estabelecimento do, 235
 estado de, 229, 234
 fatores que determinam, 242, 245
 lei, 239, 260
 líquido-gás, 69
 natureza dinâmica, 231, 251
 processos microscópicos, 234
 reconhecimento, 229
 térmico, 59
 uso de duplas setas, 233
ver também Constante de equilíbrio

Érbio, propriedades, 544

Erros experimentais, *ver* Incerteza na ciência

Escala de pH (Sørensen), 277

Escândio
 calor de vaporização, 394
 configuração eletrônica, 520
 número de oxidação, 522
 propriedades, 531
 raio atômico, 530
 volume atômico, 541

Esmeralda, 516

Espaço interestelar, 580

Espécies reagentes predominantes, 83

Espectro
 da luz, 335
 de linha, 343
 de massa do neônio, 330
 do hidrogênio atômico, 341, 343
 do tungstênio aquecido, 343

Espectro infravermelho, 336
 de CCl_4 , CS_2 , 337, 338
 de HBr, DBr, 337

Espectrógrafo
 de massa, 330, 575
 simples, 335

Espectroscopia, 274
 infravermelho, 336
 microondas, 336
 raio-X, 336

Espontaneidade
 de reações endotérmicas, 244
 de reações exotérmicas, 244
 de reações químicas, 300

Estabilidade
 de configurações, 372
 origem das ligações, 362
 química, 31

Estado
 estacionário, 230, 347
 padrão, 297

Estados estacionários (Bohr), 347

Estalactites, formação, 515

Estanho
 catalisador no enferrujamento, 536
 empregos, 537

Estearato do sódio, 558

Estequiometria, 311
 cálculos, 311

Ésteres, 468

Estireno, 476

Estrélas, 579

Estroncionita, 516

Estrôncio
 calor de vaporização, 394
 configuração eletrônica, 509
 energias de ionização, 510
 hidróxido de, K_{PS} , 514
 ocorrência, 516
 propriedades, 512
 química, 513
 tamanho atômico, 510

Estrutura molecular
 determinação experimental, 455

Etano, 454
 propriedades, 472
 solubilidade em acetona; em CCl_4 , 402

Etanol, 454
 determinação da fórmula estrutural, 457
 ponto de ebulição, 460

Etila, grupo, 460

Etilacetamida (N-etil-acetamida), 469

Etilamina, 469

Etileno, 477

Etileno (cont.)
 dupla ligação no, 384
 reatividade química, 385

Etileno glicol, 456

Európio, propriedades, 544

EYRING, HENRY, 129, 229

Experiência, 2

Experiência da gota de óleo, 329

Extinção da cal, 513

f , orbitais, 350

Fábula da criança perdida na floresta, 3

Fase, 73

Fases, 5
 condensadas, 29, 71, 81
 propriedades elétricas, 81

FARADAY, MICHAEL, 324

Fenacetina, 476

Fenol, 476

Fenômenos elétricos, 77

Fermentação, 558

Férmio, número de oxidação, 546

Ferro
 bruto, 535
 complexo com oxalato, 526
 configuração eletrônica, 520
 enferrujamento, 48, 88, 536
 fabricação, 535
 fundido, 535
 galvanizado, 536, 540
 números de oxidação, 522
 ocorrência, 535
 propriedades, 531, 534
 raio atômico, 530

Ferro-manganês, 534

Fissão nuclear, 125, 551

Flúor
 afinidade eletrônica, 368
 algumas observações, 492
 calor de reação na formação de átomos, 379
 calor de vaporização, 505
 configuração eletrônica, 353
 caráter iônico das ligações, 377
 complexo, 524
 cor, 483
 energia de ionização, 356
 ligação, 366
 ponto de ebulição, 505
 ponto de fusão, 396
 preparação, 487
 propriedades, 486
 raio covalente, 485
 raio iônico, 486
 raio de van der Waals, 485
 representação eletrônica por pontos, 484
 representação orbital, 484

Fluorcarbonetos, 493

Fluorescência, 327, 540

Fluoretos
 capacidade de ligação, 381
 do segundo período, 375
 forma, 379, 380
 orbitais, 381
 tipos de ligação, 377
 tipos de ligação no segundo período, 375

Fluoreto de hidrogênio
 ligação, 368
 ponto de ebulição, 404
 ponto de fusão, 103

Fluoreto de lítio
 calor de reação na formação de átomos, 379
 dipolo, 382
 ligação no estado gasoso, 375

Fôrça do Coulomb, 548

Fôrça elétrica, 79, 80

Fôrças de van der Waals, 390
 elementos que as usam para formar cristais moleculares, 390
 e forma molecular, 396
 e número de elétrons, 395
 e substâncias moleculares, 395
 e tamanho molecular, 396

Forma de molécula de
 BF_3 , 380
 BeF_2 , 381
 CF_4 , 380
 CH_4 , 380
 F_2O , 379
 H_2O , 379
 NF_3 , 380
 NH_3 , 380
 e ponto de fusão, 397
 e forças de van der Waals, 396

Formamida, 470

Formaldeído, 463

Formiato de metila, 470

Fórmula
 empírica, 84, 454, 455
 estrutural, 33, 454, 457
 molecular, 32, 454, 456
 determinação, 456
 química, 32

Forno de arco elétrico, 536

Fosfatos, 499

Fósforo
 branco, 496, 497, 500
 calor de vaporização, 505
 compostos, 106
 energia de ionização, 356
 estrutura, 497
 negro, 496
 ponto de ebulição, 505
 ponto de fusão, 505
 preparação, 505, 507
 propriedades, 105
 química, 499
 ocorrência, 504
 oxiácidos, 502, 503

Fóton, 342

Fotossíntese, 341, 562

Frâncio, 97

"Freon", 493

Frequência da luz, 334
 relação com comprimento de onda, 339

Frutose, 555

Fundamental
 propriedade, 81
 unidade de eletricidade, 329

Fusão
 calor molar, 72
 do gelo, 72
 dos sólidos, generalização, 4
 Fusão nuclear, 126, 551

Gadolinio, propriedades, 544

Gadolinita, 545

Galena, 504

Gálio
 energia de ionização, 541
 raio atômico, 530

Gás
 cálculo volume-volume, 314
 causa da pressão, 58
 e teoria cinética, 52, 56
 elementos encontrados sob a forma de, 68
 equilíbrio líquido-gás, 69
 ideal, *ver* Gás perfeito
 massa molecular, 35, 54
 medida da pressão, 56
 medida do volume, 26
 modelo, 19, 24
 moléculas nos, 362
 mudança de fases líquido-gás, 69
 pressão, 56
 propriedades, 21
 resumo, 64
 solubilidade, 21, 254
 variação do volume com a temperatura, 60, 61
 volume molar, 52, 53, 55, 64

Gás d'água, 112
 efeitos térmicos na preparação, 113

Gás de carvão, 453

Gás ideal, 64
ver também Gás perfeito

Gás natural, 49, 453

Gás perfeito, 63
 volume molar, 64

Gases inertes, 93
 estabilidade da estrutura, 96
 compostos de, 94
 modelos atômicos, 102
 população eletrônica, 96, 351
 propriedades, tabela, 94, 96

Gases nobres, *ver* Gases inertes
Gasolina, 50, 67, 131, 472
GAY-LUSSAC, JOSEPH L., 52
Gêlo
 estrutura, 72, 404
 fusão, 72
 ligações no, 404
Generalização, 4, 240
 confiança em uma, 63
 fusão de sólidos, 4
Geometria
 de íons complexos, 524
 molecular, 379, 385
Germânio, energia de ionização, 541
Gesso, 516
Gliceraldeído, 559
Glicerol, 557
Glicina, 478
Glicose, 554
Grafite
 combustão, 49
 estrutura, 391
Goldschmidt, reação de, 532
Gorduras, 557
Grupos funcionais, 461, 466

h (constante de Planck), 342
H e ΔH , 114
[H⁺], cálculo, 279, *ver também* Hidrogênio, íon
HABER, FRITZ, 238
Haber, processo, 145, 237
Háfnio, número de oxidação, 546
HALDANE J. B. S., 568
Haletos
 íons, 101
 química dos, 102
Haletos de hidrogênio, 404
HALL C. M., 504
Halogênios
 confirmações eletrônicas, 483
 côr, 483
 energias de ionização, 484
 energias de ligação, 486
 energias requeridas para reações, 488
 estados de oxidação positivos, 489
 ligações covalentes, 100
 modelos atômicos, 102
 oxiácidos, 489
 preparação, 487
 propriedades, 99, tabela, 100, 483, 486
 química, 101
 raios covalentes, 485
 reações e compostos, 487
 redução, 488
 tamanho dos átomos e íons, 485
 toxidez, 483

Hélio, 94
 calor de vaporização, 109
 energia de ionização, 356
 fonte, 94
 interação entre átomos, 365
 no Sol, 579
 ponto de ebulição, 66
 volume molar, 64
Hematita, 535
Hemina, estrutura, 528
Hess, lei de, 115
Heterogêneo, 73
 sistemas e velocidade de reação, 132
Hexafluoreto de urânio, 37
n-Hexano, propriedades, 472
Hibernação, 1
Hidratação, 402
Hidratos de carbono, 554
Hidrazina, 49, 50, 318
Hidretos dos elementos do terceiro período, 105
 pontos de ebulição, 404
Hidrocarbonetos, 471
 insaturados, 473
 saturados, 457, 471
Hidrogenação, 538
Hidrogênio, 103
 cálculo da concentração iônica, 279
 calor de combustão, 42
 calor molar de combustão, 43
 caráter iônico das ligações, 378
 competição pelo íon H em ácidos fracos, 280
 diagrama de níveis de energia, 346, 352
 energia de ionização, 356
 energia de ionização aparente, 378
 espectro, 341, 343
 forças repulsivas em H₂, 363
 íon (aquoso), 274
 íon, como catalisador, 143
 íon e ácidos fracos, 280
 íon, forma hidratada, 274
 íon, natureza, 272
 isótopos, 92, 128, 551
 ligação, 362
 ponte de, *ver* Ligações de hidrogênio
 ponto de ebulição, 66
 ponto de congelamento, 66
 produção, 65
 propriedades, tabela, 103
 queima, 26, 44
 química, 103
 reação nuclear entre os isótopos, 551
 solubilidade, 21
 volume molar, 64
Hidrólise
 de açúcares, 558

Hidrólise (cont.)
 de amido, 558
 de gorduras, 558
Hidrônio, íon, 274
 cálculo da concentração, 279
 concentração e pH, 277
 modelo, 273
Hidroquinona, 476
Hidrosfera, 569
 composição, 571
Hidróxido, íon, 110, 266
Hidróxido de cálcio, 65, 514
Hidróxido de magnésio, 501
 K_{PS}, 514
Hidróxido de sódio, 459, 501
Hidróxido dos metais alcalino-terrosos
 calor de formação, 513
 K_{PS}, 514
Hidróxidos do terceiro período, 501, 502
Hidroxiila, 460
Hidroxilamina, 339
HILDEBRAND, JOEL H., 250
Hipobromito, íon, 554
Hipoclorito, íon, 492
Hipoclorito de sódio, 491
Hipótese de Avogadro, 26, 54
Hólmio, propriedades, 544
Homogêneo, 73
 sistemas e velocidade de reação, 132

Idade da Terra, 574
Ilmenita, 532
Incerteza na ciência, 8
 como indicar, 12
 e quantidades derivadas, 10
 em medidas, 9
 erros experimentais, *ver* Apêndice 4
Indicadores
 ácido-base, 277
 tornassol, 22, 276
Informações
 acúmulo de, 15
 organização de, 16
Infravermelho, 335
 análise quantitativa, 337
 espectro de CCl₄, CS₂, 338
 espectro de HBr, DBr, 337
 espectroscopia, 336
Iodato íon, 491
Iodeto de etila, 467
Iodeto de hidrogênio, ponto de ebulição, 404
Iodimetria, 489, 489
Iodo
 configuração eletrônica, 484
 côr, 483
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396

Iodo (cont.)
 preparação, 318, 487
 propriedades, 100, 486
 raio covalente, 485
 raio de van der Waals, 485
 raio iônico, 486
 solubilidade em CCl₄, 253
 solubilidade em etanol, 250, 253
Íon, 81
 formação, 89
 hidrogênio (aquoso), 272
 nomes, fórmulas e cargas dos mais comuns, *ver* Apêndice 6
 resinas trocadoras de, 545, *ver também* Exp. 37
Íons negativos, 90, 294
Íons positivos, 89, 294
 relação carga/massa, 331
 "vendo", 330
Ionização
 lítio, 355
 magnésio, 358
 sódio, 358
Iridio, números de oxidação, 546
Iso (prefixo), 472
Isobutano, propriedades, 472
Isomeria *cis* e *trans*, 386, 525
Isômeros
 cis e *trans*, 386, 525
 de C₂H₆O, 458
 de íons complexos, 525
 estruturais, 458
Isótopos, 93
 e espectrógrafo de massa, 331
 e número de massa, 92
 tabela de ocorrência e outros dados, 92
Itérbio, propriedades, 544
Ítrio, calor de vaporização, 394

Júpiter (planeta), dados, 576

K
 magnitude, 241
 tabela, 240
K (ácido) (*K_A*)
 determinação, 279
 valores, 278, *ver também* Apêndice 8
K (água), 267
 variação com a temperatura, 268
 valores a várias temperaturas, 268
kcal, 43
K_{PS}, 261
 tabela, 261

Kelvin, escala de temperatura, 61
Knudsen, célula, 67
Kroll, processo, 499

Laboratório, 2
Lama anódica, 539
Lantanídios, 520, 543
 configurações eletrônicas, 547
 contração lantanídea, 545
 números de oxidação, 546
 ocorrência e preparação, 545
 propriedades, 544
Lantânio
 calor de vaporização, 394
 fonte, 545
 propriedades, 544
Latão, 400
LATIMER, WENDELL, M., 286
LE CHATELIER, HENRY, L., 236
Le Chatelier, princípio, *ver* Princípio de Le Chatelier
Lei, 15, 121, 122
 da aditividade dos calores de reação, 114
 da combinação volumétrica, 324
 da composição definida, 322
 da conservação da carga, 83
 da conservação da energia, 118, 121
 da conservação da massa, 43
 da natureza, 122
 das oitavas, 107
 das proporções múltiplas simples, 323
 de Avogadro, 26, 54
 de Boyle, 18
 de Charles, 61
 de Hess, 115
 do equilíbrio, deduzida das velocidades de reações opostas, 242
 do equilíbrio químico, 239, 260
Lêvedo, 558
LEWIS, G. N., 51, 229
Ligação
 capacidade de ligação e forma molecular, 381
 comprimento, 363, 384
 contraste entre covalente e iônica, 376
 covalente e sólidos de ligações covalentes, 391, 399
 de hidrogênio, *ver* Ligações de hidrogênio
 *dsp*², 526
 d²sp³, 526
 dupla, 383
 em sólidos e líquidos, 389
 energia de, 123
 energias e dipolos elétricos, 378
 energias nos halogênios, 486
 estabilidade, 362

Ligação (cont.)
 estabilidade e força dos ácidos, 273, 274
 identificação no infravermelho, 337
 na molécula de oxigênio, 384
 no flúor, 366
 no fluoreto de lítio gasoso, 375
 nos compostos de flúor, 377
 nos íons complexos, 526
 origem da estabilidade, 362
 *p*², 379
 *p*³, 380
 química, 33, 37, 38, 362
 razões para formação, 362
 representação eletrônica por pontos, 366
 representação orbital, 366
 rompimento e velocidade, 130
 sp, 381
 *sp*², 381
 *sp*³, 381
 tetraédrica, 381
 tipos, 375
 superposição, 365
Ligação, capacidade de
 no berílio, 374
 no boro, 373
 no carbono, 372
 no lítio, 374
 no nitrogênio, 371
 nos elementos do segundo período, 369
Ligação covalente, 362, 365, 376
 elementos que formam sólidos de, 391
 e sólidos de ligação covalente, 391, 399
 nos halogênios, 100
 versus iônica, 376
Ligação iônica, 376
 dipolo, 377
 nos haletos dos metais alcalinos, 99
 versus covalente, 376
Ligação metálica, 392
Ligações de hidrogênio, 403, 460, 492
 açúcares, 556
 e proteínas, 564
 energia, 404
 importância, 406
 inter e intra moleculares, 405
 natureza, 405
 representação, 404
Ligas, 399
 alnico, 537
 de cobre, 74, 400
 de níquel, 537
 de ouro, 74
 dureza e tenacidade, 400
 e ligações covalentes, 394
 metálicas, 399
Limiar de energia, 136
 e velocidade de reação, 137

Líquido, 29, 68
cálculo de volumes, 317
equilíbrio com gás, 69
mudança de fase para gás, 69
mudança de fase para sólido, 5, 71
LISTER, 477
Lítio, 97
calor de reação na formação de átomos, 379
calor de vaporização, 505
capacidade de ligação, 374
energia de ionização, 356
ionização, 355
ponto de ebulição, 505
propriedades, 97
Litosfera, 569
composição, 572
propriedades, 572
Lucite, 478
Lutécio, propriedades, 544
Luz, 334
emitida por átomos de hidrogênio, 342
emitida por átomos de tungstênio aquecido, 343
espectro, 335
frequência, 334
uma forma de energia, 341
Luz ultravioleta, 335
absorção na atmosfera, 570
LYMAN, T., 346

M (símbolo para concentração molar), 75
Macroscópicas
equilíbrio e mudanças, 230, 234
propriedades, 122
Magnésio
agente redutor, 498
calor de vaporização, 496
compostos, 106
configuração eletrônica, 509
energia de hidratação, 499
energias de ionização, 357, 505, 510
formação de complexos, 527
ionização, 358
metálico, sólido, 496
ocorrência, 504, 516
ponto de ebulição, 496
preparação, 504
propriedades, 105, 512
química, 512
tamanho atômico, 510, 511
Magnetita, 535
Manganês
configuração eletrônica, 520
números de oxidação, 522

Manganês (cont.)
propriedades, 531, 534
raio atômico, 530
Manômetro, 56
Manto, 572
"Mar de elétrons", 393
Margarina, 538
Marte (planeta), dados, 576
Massa
conservação, 43
do elétron, 90, 329
dos átomos e suas partes, 90
variação em processos nucleares, 126
Massa atômica, 34, 34
tabela, *ver* Contra-capas
Massa-energia, relação, 126
Massa molecular, 34, 34
cálculo, 34
correlação com o ponto de ebulição, 396
determinação, 456
Matéria
natureza elétrica, 77, 80
propriedade fundamental, 81
Mc MILLAN, EDWIN M., 552
Mecânica quântica, 347, 348
e átomo de hidrogênio, 347
Mecanismo de reação, 133, 133,
CH₃Br + OH⁻, 462
decomposição do ácido fórmico, 144, 145
oxidação de HBr, 133
Meia vida, 548
MENDELEEV, DIMITRI, 107, 111
Mendelévio, número de oxidação, 546
Mercúrio, números de oxidação, 546
Mercúrio (planeta), 576
Metabolismo oxidativo, 560
Metais
calores de vaporização, 394
comportamento dos elétrons, 393
condutibilidade, 84
dureza e tenacidade, 400
explicação das propriedades, 394
localização na tabela periódica, 393
propriedades características, 84, 392
Metais alcalinos, 97, 98
ligações iônicas, 99
modelos atômicos, 102
propriedades, tabela, 97
química, 98
reação com água, 99
reação com cloro, 98
volume atômico, 97
Metais alcalino-terrosos
configuração eletrônica, 509
energias de ionização, 510
ocorrência, 515
preparação, 516
propriedades, 508, 512

Metais alcalino terrosos (cont.)
propriedades químicas, 512
raios atômicos, 510
solubilidade, 513
Metais de transição, 359
ver Elementos de transição
Metálicas
ligas, 399
ligações, 392
substâncias, 84
Metálicos
elementos, 392
raios, 511
Metano
fórmula estrutural, 463
propriedades, 472
queima, 44
solubilidade em CCl₄, em acetona, 402
volume molar, 64
Metanol, fórmula estrutural, 463
Meteoritos, 535, 576
Metila
alaranjado de, 475
acetato de, 469
agrupamento, 461
brometo de, 461
butirato de, 470
caprilato de, 470
formiato de, 470
octanoato de, 470
propionato de, 470
salicilato de, 477
N-Metil acetamida, 479
Metilamina, 469
Metilamônio, ion, 479
MEYER, LOTHAR, 107
Mica, 398
Microondas, espectroscopia, 336
MILLIKAN, ROBERT, 329
experiência da gota de óleo, 329
Minerais, 504, 516
Minérios, 574
Miristato de sódio, 558
Miscibilidade, 264
Modelo
atômico de Thomson, 332
átomo nuclear, 89
científico, 19
gases, 24
partícula, 19
pressão dos gases, 19
próton-elétron, 79
teoria atômica, 36
teoria cinética dos gases, 55
sistema, 7
Modelos para
água, 32
átomos de halogênios, 102
átomos de gases inertes, 102
átomos de metais alcalinos, 102
representações de moléculas, 33
Mol, 34, 34, 35
em cálculos, 46, 312

Mol (cont.)
volume de um mol, *ver* Volume molar
Molaridade, 75
Moléculas, 22, 362
energia, 123
ver Elementos de transição
massas, 23
massas relativas, 26
medida das dimensões, 333
modelos, 22
número de átomos, 27
polares, 377
representação, 33
Monel (metal), 538
Monazita, 545
Monômero, 477
Monossacáridos, 555
Monovalente, 367
Monóxido de carbono
absorção, 339
envenenamento, 529
ponto de ebulição, 67
volume molar, 55, 64, 67
MORGAN, G. T., 311
Movimento, tipos de, 123
Movimento de rotação, 123
e espectroscopia de microondas, 336
Movimento de translação, 123
Movimento de vibração, 123
e infravermelho, 336
Mudança de fase, 5
líquido-gás, 69
sólido-líquido, 4, 71

NEWLANDS, J. A. R., 88, 107
NEWTON, ISAAC, 18
Níquel
configuração eletrônica, 520
ligas, 537
números de oxidação, 522
propriedades, 531, 537
raio atômico, 530
Níquel tetracarbonila, 542
Níquel-cromo, 533
Nitração, 475
Nitrobenzeno, 475
Nitrogênio
calor de vaporização, 505
capacidade de ligação, 371
configuração eletrônica, 353
densidade, 52
energia de ionização, 356
ponto de congelamento, 66
ponto de ebulição, 66, 505
preparação de compostos, 37, 237
reação com hidrogênio, 237
volume molar, 53, 55, 64
Níveis de energia, 347
analogia do travessão entalhado, 344
de átomos de muitos elétrons, 353, 354
do átomo de hidrogênio, 346, 347, 352
Nomenclatura,
compostos orgânicos, 470
dos íons mais comuns, *ver* Apêndice 6
Novocaina, 476
Nucleares
cargas, 89
combustíveis, 37, 545
energias, 124, 550
estabilidade, 548
fissões, 125, 551
fôrças, 90
fusões, 126, 551
modelos atômicos, 89
reações, 124, 575
transformações, 125
Núcleo
energia armazenada, 124
raio, 91, 339
"vendo", 332
Núcleo radioativo, 545
Núcleo da terra, 572
Núcleon, 125, 548
Número atômico, 91, 91
e tabela periódica, 92
tabela, *ver* Contra-capas
Número de coordenação, 524
Número de massa, 92, 93
Números de oxidação, 302, 303
regras para atribuição, 306
uso no balanceamento de reações de oxidação-redução, 306
Números quânticos, 348
e átomo de hidrogênio, 348

Números quânticos (cont.)
e orbitais, 349
principal, 348
"Nylon", 478

Observação, 2, 15
Oceano, composição, 572
n-Octadecano, propriedades, 472
Octanamida, 470
Octano, 50, 469
propriedades, 472
Octanoato de metila, 470
Octanol-1, 469
Octilamina-1, 469
OH, reação entre duas moléculas, 370
Óleo de Wintergreen, 477
Orbitais
atômicos, 350, 351
d, 350
e forma molecular, 381
e número quântico principal, 349
f, 350
p, 350
s, 349
superposição, 365
Osmio, números de oxidação, 546
OSTWALD W., 68
Ouro
ligas de, 74
números de oxidação, 546
"Ouro dos bobos", 535
Oxiácidos
do cloro, 489, 490
do enxofre, 502
do fósforo, 502, 503
Oxidação, 289
de álcoois, 467
de alimentos, 558
de amônia, 117
de cloreto de hidrogênio, 248
de compostos orgânicos, 463
de dióxido de enxofre, 312, 500
de enxofre, 312, 500
Oxidos
básicos, 513
dos elementos do terceiro período, 106
Óxido de cromo III, 533
Óxido de ferro III
calor de formação, 249
Óxido de flúor
dipolo no, 383
forma molecular, 379
Óxido de magnésio
calor de formação, 506
Óxido nítrico
como catalisador, 314
reação com oxigênio, 26
solubilidade, 21
Óxido de tório, fonte, 545

Óxidos de enxofre, 312, 500
 Óxidos dos metais alcalino-terrosos
 calor de reação com água, 513
 Oxigênio
 abundância na crosta terrestre, 573
 calor de vaporização, 505
 capacidade de ligação, 369
 configuração eletrônica, 353
 comportamento pressão-volume, 19
 compostos de flúor e, 371
 comprimento da ligação, 384
 dupla ligação no, 384
 energia de ionização, 356
 isótopos, 93
 ligação na molécula, 384
 massa dos átomos, 34
 molécula, 28
 ponto de congelamento, 66
 ponto de ebulição, 66, 505
 preparação, a partir de $KClO_3$, 50
 reação com óxido nítrico, 27
 solubilidade, 21
 volume molar, 55, 64
 Oxi-redução, *ver em* Reações auto, 492
 balanceamento por meio de número de oxidação, 306
 balanceamento por meio de semi-reações, 304
 Ozônio, 571

p, elétrons, 350
p, orbitais, 350
 p^2 , ligação, 379
 p^3 , ligação, 380
para-Diclorobenzeno, 9
 Parafina, 46
 Partícula alfa (α), 549
 dispersão, 333
 Partícula beta (β), 549
 Partículas fundamentais, tabela, 91
 Passo da montanha, analogia, 139
 PAULING, LINUS, C., 388, 389
 Pechblenda, 516, 574
 Pedra calcária, 516, 535
iso-Pentano, 471
n-Pentano, 397, 471
 propriedades, 397
 Pentóxido de divanádio, 314, 532
 Pepsina, 144
 Perclorato mercúrico, 325
 Perclorato mercurioso, 325
 Perfluoretano, 493
 Perfluoretileno, 493
 "Perguntando Por que", 5, 8, 16, 242
 Permanganato de potássio, 305
 Permanganato, ion
 oxidação de Fe^{+2} , 130

Permanganato, ion (cont.)
 oxidação de H_2S , 305
 oxidação do ion oxalato, 130
 Peróxido de hidrogênio, ligações, 371, 384
 Petróleo, 453
 pH, 277
 Pilha atômica, tipo de reação, 125
 Piratas de ferro, 49, 535
 Pixe, 453
 Planck, constante de, 342
 Planetas
 atmosfera dos, 577
 litosfera dos, 578
 química dos, 576
 Plásticos, 477
 Platina
 ação catalítica, 314
 dióxido, 318
 números de oxidação, 546
 "Plexiglas", 478
 Plutão (laneta), dados, 576
 Plutônio
 configuração eletrônica, 547
 números de oxidação, 546
 Polietileno, 478
 Poliestireno, 476
 Polimerização, 477
 de adição, 477
 de condensação, 477
 Polímeros, 477, 563, 564
 Polissacarídeos, 557
 Polônio, números de oxidação, 546
 Ponte salina, 286
 Pontes de hidrogênio, *ver* Ligações de hidrogênio
 Ponto de congelamento, abaixamento, 456, 524
 Ponto de ebulição, 70
 de substâncias puras, tabela, 70
 elevação, 456
 normal, 71
 Ponto de fusão de
 água, 72
 cloreto de sódio, 72
 elementos do terceiro período, 105
 elementos de transição, 531
 gases inertes, 94
 halogênios, 486
 metais alcalinos, 97
 metais alcalino-terrosos, 512
para-diclorobenzeno, 9
 Potássio, 97
 calor de vaporização, 394
 configuração eletrônica, 359
 energia de ionização, 356
 propriedades, 97
 química, 98
 raio atômico, 530
 volume atômico, 541
 Potenciais de oxidação, 298, *ver* Apêndice 9
 Potenciais de semi-células
 efeito da concentração, 300

Potenciais de semi-células (cont.)
 medida, 297
 padrão, 297
 tabela, 298, *ver* Apêndice 9
 Potenciais padrão, 296
 e equilíbrio, 302
 tabela, *ver* Apêndice 9
 Praseodímio
 propriedades, 544
 fonte, 545
 Prata
 complexo com amônia, 526
 nitrato, 82
 Precipitação
 como meio de separação, 263
 de soluções aquosas, 83
 e equilíbrio, 231
 previsão, 262
 velocidade, 251
 Preparação de
 ácido nítrico, 48, 319
 ácido sulfúrico, 312, 500
 alumínio, 326, 504
 amônia, 145, 237
 cal viva, 230
 carbonato de sódio, 317
 compostos de nitrogênio, 37, 38, 237
 fósforo, 507
 hélio, 94
 hidrogênio, 65
 iodo, 318
 magnésio, 504
 metanol, 247
 sódio, 326
 titânio, 499
 urânio, 37
 Pressão, 58
 atmosférica, 56
 causa da, 58
 de gases, 56
 de vapor, 69, 70, 232
 e princípio de Le Chatelier, 236
 e velocidade de reação, 132
 e volume, *ver* Relação pressão-volume
 medida da, 56
 padrão, 57
 parcial, 58, 70, 232, 570
 Previsões
 baseadas nos valores de E^0 , 300
 de calores de reações, 116
 de condições de equilíbrio, 236
 de formação de precipitados, 262
 Princípio de
 Le Chatelier, *ver em seguida* Pauli, 355
 Princípio de Le Chatelier, 236, 236, 268, 275, 468, 491
 e células eletroquímicas, 300
 e concentração, 236
 e equilíbrio, 236
 e pressão, 236
 e temperatura, 237

Procaina, 476
 Promécio, propriedades, 544
 "Promover" elétron, 373
 Propano, 469
 propriedades, 472
 Propanol-1, 466
 Propanol-2, 466
 Propila, agrupamento, 461
 Propilamina-1, 469
 Propileno, 473
 Propionamida, 470
 Propionato de metila, 470
 Propriedade fundamental, 81
 Propriedades macroscópicas, 122
 Protactínio
 configuração eletrônica, 547
 números de oxidação, 546
 Proteção catódica, 536
 Proteínas, 479, 564
 estrutura helicoidal, 565
 ligações de hidrogênio em, 564
 Próton, 79
 competição por, 280
 doadores de, 527
 e número atômico, 91
 formação, 330
 massa do, 90, 125
 relação com o número atômico, 91
 teoria da transferência em ácidos, 281
 transferência de, 281
 Ptialina, 144
 PULLMAN, ALBERT, 553
 PULLMAN, BERNARD, 553
 Purificação, 73

Quantidade de movimento, 62
 Quantidades derivadas, 10
 Quarto período da tabela periódica, 359, 518
 Querosene, 319
 Quilocaloria, 43
 Quimioterapia, 566

Rádio
 configuração eletrônica, 509
 ocorrência, 516
 Radônio, 94
 calor de vaporização, 109
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396
 Radioatividade, 548, 574, 575
 raios, 549
 Raios
 covalentes, 485
 da dupla ligação no oxigênio, 384

Raios (cont.)
 de van der Waals, 485, 511
 dos halogênios, 485
 iônicos, 486, 511
 metálicos, 511
 nos óxidos alcalino-terrosos, 511
 Raios-X, 336
 imagens de difração, 336
 Raciocínio indutivo, 3
 RANDALL, M., 229
 Reação de Goldschmidt, 532
 Reação reduzida, 288
 Reação térmica, 127
 Reação total, 288
 Reações, 41, 134
 ácido-base, 275
 balanceamento, 45, 304, 306
 conservação de energia em, 120
 decomposição do carbonato de cálcio, 231
 de equilíbrio, 232
 de semi-células, 288
 de substituição no benzeno, 475
 efeito do calor em, 112
 em cadeia, 551
 endotérmicas, 43, 141
 equações, 44
 exotérmicas, 43, 140
 mecanismo, 133
 nucleares, 125, 126, 551
 oxi-redução, 289, 304
 previsão baseada em E^0 , 300
 princípios das reações químicas, 41
 redox, 289
 Reagente, 42
 Reagentes predominantes, 83
 Reativo, 372
 Rede cristalina, 84
 Redox, 289
 Redução, 289
 Regra, 15
 Regularidades, procura de, 3
 RHEICHENBACH, HANS, 321
 Relação carga/massa para o elétron, 328
 Relação pressão-volume, 14, 19
 para a amônia, tabelas, 20, 54, 63
 para o cloreto de hidrogênio, tabela, 20
 para o oxigênio, 14, 15, 19
 para outros gases, 20
 Relatividade, teoria da, 126
 Rênio, números de oxidação, 546
 Representação eletrônica por pontos da ligação química, 366
 Resinas de troca iônica, 545, *ver* Exp. 37
 Resistência à tração dos metais, 400
 ROBINSON, SIR ROBERT, 452, 482
 Rotação molecular, 336
 Rubídio, 97
 calor de vaporização, 394

Rubídio (cont.)
 energia de ionização, 541
 propriedades, 97
 RÜTHERFORD, ERNEST, 332
 Rutherford
 átomo nuclear, 333
 experiência, 332
 Rutílio, 532

s, elétrons, 349
s, orbitais, 349
 Sacarose, 556
 Salicilato de metila, 477
 Samário, propriedades, 544
 fonte, 545
 Saponificação, 558
 "Saran", 478
 Saturno (planeta), dados, 576
 SEABORG, GLENN T., 552
 Segunda coluna da tabela periódica, 508
 Segundo período da tabela periódica, capacidade de ligação, 369
 Seleneto de hidrogênio, ponto de ebulição, 404
 Selênio, energia de ionização, 541
 Semi-célula padrão, 297
 Semi-reações, 288
 balanceamento, 304, 306
 potenciais, *ver* Apêndice 9
 Separação de cargas, efeitos, 401
 Separações
 por cristalização, 545
 por destilação, 73
 por precipitação, 263
 Séries de Balmer, 346
 Sétima coluna da tabela periódica, 483
 Sétimo período da tabela periódica, 543
 ocorrência, 545
 Sexto período da tabela periódica, 543
 ocorrência, 545
 Silica, 399
 dissolução em HF, 493
 Silicatos, 398
 Silício
 calor de vaporização, 505
 compostos, 106
 energia de ionização, 356
 estrutura cristalina, 496
 ocorrência, 504
 oxiácidos, 502
 ponto de ebulição, 505
 ponto de fusão, 505
 preparação, 504
 propriedades, 105
 química, 499
 Símbolos químicos, 31, *ver* Contracapas

Sistema, 73
 aberto e fechado, 230
 homogêneo e heterogêneo, 132
"Smog", 131
Sódio, 97
 agente redutor, 498
 calor de fusão, 72
 calor de vaporização, 496
 como refrigerante em usinas nucleares, 86
 compostos, 106
 configuração eletrônica, 353
 energia de hidratação, 499
 energias de ionização, 357, 505
 ionização, 358
 metálico sólido, 496
 ocorrência, 504
 ponto de ebulição, 496
 preparação, 326, 487, 504
 propriedades, 97, 105
Sol, dados, 124, 576, 579
Sólidos, 29, 68
 átomos nos, 29
 concentração na expressão de equilíbrio, 241
 condutibilidade elétrica, 83
 de ligações covalentes, *ver em seguida*
 fusão de, 4, 72
 iônicos, *ver* Sólidos iônicos
 ligação nos sólidos e líquidos, 389
 metálicos, 84
 moleculares, *ver* Sólidos de ligações covalentes
 mudança de fase sólido-líquido, 4, 71
 soluções, 74
Sólidos de ligações covalentes, 105, 390, 395
 bidimensional, 399
 diamante e grafite, 391
 e ligações covalentes, 391, 399
 tridimensional, 399
 unidimensional, 399
Sólidos iônicos, 82, 84, 400
 condutibilidade elétrica, 83
 estabilidade, 400
 propriedades, 401
 solubilidade em água, 82
Solubilidade, 76, 76, 231, 250
 baixa, 76
 brometos, 258
 carbonatos, 260
 cloretos, 258
 compostos alcalinos, 257
 compostos alcalino-terrosos, 513
 compostos de amônio, 257
 compostos hidrogenados, 257
 compostos mais comuns, tabela, 259
 desprezível, 76
 dipolos moleculares e, 402
 eletrolitos em água, 402
 equilíbrio de, 231, 251

Solubilidade (cont.)
 extensão, 76
 fatores que fixam, 253
 fosfatos, 260
 gases, 21, 254
 hidróxidos, 259, 260
 iodetos, 258
 iôdo em álcool etílico, 250
 natureza dinâmica, 251
 produto de, 261
 produtos de, tabela, 261
 qualitativa, 257
 quantitativa, 260
 sólidos iônicos em água, 82
 sulfatos, 258
 sulfetos, 258
 sulfitos, 260
 tabela de, 259
Solução de limpeza, 534
Soluções, 72, 73
 aquosas, *ver em seguida*, Soluções aquosas
 calor de, 253
 e substâncias puras, 73
 gasosas, 74
 líquidas, 75
 modo de expressar, 75
 saturadas, 76
 sólidas, 74
 variação nas propriedades, 76
Soluções aquosas, 82, 256
 condutibilidade elétrica, 81
 de ácidos, 266
 de bases, 266
 de eletrólitos, 81, 402
 reações de precipitação em, 83
Sóluto, 75
Solúvel, 76
Solvente, 75
 ionizante, 256
 propriedades e dipolo, 402
Sorbitol, 555
Sørensen, escala de pH, 277
sp, ligação, 381
sp², ligação, 381
sp³, ligação, 381
STOCK, ALFRED E., 517
Sublimação, 263
Substância, 30
 pura, 30, 68, 73
Substâncias metálicas, 84
Substâncias moleculares e forças de van der Waals, 395
Substrato, 565
Suco gástrico, 144
Sulfanilamida, 566
Sulfatos dos metais alcalino-terrosos, K_{PS}, 514
Sulfeto de hidrogênio, ponto de ebulição, 404
Supercondutividade, 61
Superfluidez, 81
Superposição e ligação química, 365

t 1/2, 575
Δt, 10
Tabela periódica, 88 355 *ver* Contra-capas
 desenvolvimento histórico, 107
 e energia de ionização, 355
 e número atômico, 92
 e o átomo de hidrogênio, 351
 número de elementos em cada período, 360
 quarto período, 359, 518
 segunda coluna, 508
 sétima coluna, 483
 sétimo período, 545
 sexto período, 543
Tálio
 números de oxidação, 546
Tamanho molecular e forças de van der Waals, 396
Tântalo, número de oxidação, 546
Terceiro período da tabela periódica, 495
"Teflon", 478
Telureto de hidrogênio, ponto de ebulição, 404
Temperatura
 absoluta, 60
 escala Kelvin, 61
 centígrada, 60, 61
 conversão a °K, 61
 do centro da Terra, 572
 do Sol, 124, 579
 e energia cinética, 59, 137
 e Princípio de Le Chatelier, 237
 efeito sobre a velocidade, 134, sobre K (água), 268; sobre o equilíbrio, 70, 235, 254, 255; sobre o volume dos gases, 60, 61
 padrão, 57
 zero absoluto, 61
Teoria, 4, 15, 18
 Brønsted e Lowry, 281
 emprego, 29
Teoria atômica, 18, 23, 29, 322
 como um modelo, 19
 de John Dalton, 324
 evidência química, 322
 resumo, 36
Teoria cinética, 52, 55, 56
 e hipótese de Avogadro, 62
 resumo, 64
Teoria da relatividade, 126
Teoria das colisões, 131, 132
 e mecanismo, 133, 462
 efeito da concentração, 131
 efeito da temperatura, 134
Térbio, propriedades, 544
Terceiro período da tabela periódica, 495
Térmita, reação 127

Termômetros, 59
Terra,
 crosta, 573
 idade, 574
 núcleo, 572
 partes, 569, 570
 química, 569
Terras raras, 360, *ver também* Lantanídeos
Tetrabrometo de carbono
 comprimento de ligação, 485
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396
Tetracloreto de carbono
 comprimento da ligação, 485
 emprego, 86
 envenenamento, 86
 espectro infravermelho, 337, 338
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396
 solubilidade do etano em, 402
Tetraédrico, 273
 arranjo de água ao redor de Li⁺ e H⁺, 273
 complexo, 525
Tetrafluoreto de carbono
 comprimento da ligação, 485
 dipolo no, 382
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396
Tetraiodeto de carbono
 comprimento da ligação, 485
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396
Tetrationato, ion, 494
Trivalentes, 373
THOMSON, J. J., 332
Thomson, modelo atômico, 332
Tinta invisível, 537
Tiosulfato, ion, 494
Tiro ao alvo, analogia, 349
Titânio
 configuração eletrônica, 520
 números de oxidação, 522
 produção, 499
 propriedades, 531
 raio atômico, 530
Titulações
 ácido-base, 275
 definição, 276
Tório
 configuração eletrônica, 547
 número de oxidação, 546
 óxido de, 545
Tornassol, 22, 276
 côr em ácidos, 270
 côr em bases, 271
Trabalho, 118
Trajetória, 349
Trans, isômeros, 386, 525
Transformação química, 41

Translação, movimento de, 123
Transição, elementos, *ver* Elementos de transição
Travessão entalhado, analogia, 344
Trifluoreto de boro, dipolo, 382
Tri-hidróxido de cromo, 527, 533
Trióxido de cromo, 533
Trióxido de enxofre
 formação, 312, 500
 hidratação, 312
Trítio, 128, 551
Trivalente, 372
Tubo de televisão, 540
Tubos de descarga, 327, 343
Túlio, propriedades, 544
Turfa, 452
Tungstênio
 aquecido, espectro, 343
 carbeto, 338
 números de oxidação, 546
Ultravioleta, *ver* Luz ultravioleta
Unidade fundamental de eletricidade, 329
Urânio
 compostos de, 310
 configuração eletrônica, 547
 números de oxidação, 546
 preparação, 37
Urânio (planeta), dados, 576
Uréia, 566
Usinas nucleares
 combustíveis para, 37, 545
Ustulação, 49

Valência, 374
Van der Waals, *ver* Forças de van der Waals e Raios de van der Waals
Vanádio
 configuração eletrônica, 520
 números de oxidação, 522
 pentóxido, como catalisador, 314
 propriedades, 531, 532
 raio atômico, 530
Vanilina, 476
Vapor saturado, 232
Vaporização, *ver* Calor molar de vaporização
Vela, descrição da queima, 209
Velocidade
 de dissolução, 251
 de precipitação, 251
 de reações, 129
 de reações opostas, 233, 235, 242

Velocidade (cont.)
 efeito da concentração, 131, 134
 etapa determinante, 133
Velocidade de átomos e moléculas
 distribuição, 135, 136
 medida, 136
Velocidade de reações, 129
 fatores que afetam, 130
Venus (planeta), dados, 576
Vibração
 e infravermelho, 336
 molecular, 336
 movimento de, 123
Voltagem, 294
Volume, 52
 relação com a pressão, 13, 19
 relação com a temperatura, 60, 61
 ver também Volume atômico
 ver também Volume molar
Volume atômico, 94, 97, 98
 elementos do terceiro período, 105
 gases inertes, 94
 halogênios, 100
 metais alcalinos, 97
Volume molar, 53
 dos gases (comparação), 53, 54, 64
 tabela, 64, 67

WAAL, F. T., 112
WERNER, ALFRED, 524
Wintergreen, óleo de, 477
WOLLASTON, W. H., 346
WOODWARD, ROBERT BURNS, 567

Xenônio, 94
 calor de vaporização, 109
 ponto de ebulição, 396
 ponto de fusão, 396

Z (número atômico), 520
Zero absoluto, 61
Zinco
 blenda de, 540
 complexo com amônia, 526
 configuração eletrônica, 520
 galvanização, 536
 número de oxidação, 522
 oxidação, 289, 291
 propriedades, 531, 540
 raio atômico, 530

GUIA DE LABORATÓRIO

Instruções para o trabalho de laboratório, 151

Relatórios, 151

Equipamento de laboratório, 152

- Experiência
1. Observação científica e descrição, 154
 2. Comportamento de sólidos sob aquecimento, 155
 3. A temperatura de fusão de uma substância pura, 157
 4. A combustão de uma vela, 161
4A. Outras investigações sobre uma vela acesa (optativa), 163
 5. Efeitos térmicos, 166
 6. As massas de volumes iguais de gases, 171
 7. Comportamento do cobre sólido imerso em uma solução aquosa de nitrato de prata, 176
 8. Relações de massa que acompanham as transformações químicas, 179
8A. Relações de massa que acompanham as transformações químicas — II (optativa), 183
8B. A fórmula de um hidrato (optativa), 185
 9. Investigação quantitativa da reação de um metal com ácido clorídrico, 186
 10. Investigação dos volumes de soluções de concentração conhecida que reagem entre si, 191
 11. Reações entre ions em solução aquosa, 194
 12. Estudo das reações, 196
 13. Calor de reação, 199
 14. Estudo das velocidades de reação, 201
14A. Estudo das velocidades de reação II (optativa), 203
 15. Equilíbrio químico, 411
 16. Determinação da constante do produto de solubilidade do acetato de prata, AgCH_3COO , 414
 17. O calor de reação de algumas reações ácido-básicas, 416
 18. Determinação da concentração do ion hidrogênio por meio de indicadores, 418

19. Aplicação do princípio de Le Chatelier a algumas reações químicas reversíveis, 421
20. Introdução à oxidação-redução, 423
21. Células eletroquímicas, 425
22. Reações entre ions em solução, 428
23. Titulação quantitativa, 430
24. Construção de um modelo lógico, 434
25. Relação entre os moles de cobre, prata e de elétrons envolvidos na eletrólise, 435
26. Investigação de algumas propriedades de um par de isômeros cis-trans, 436
27. A disposição de átomos e ions nos cristais, 441
28. Algumas reações de hidrocarbonetos e de álcoois, 583
29. Preparação de alguns derivados de ácidos orgânicos, 586
29A. Preparação de alguns polímeros (optativa), 589
30. Eletrólise do iodeto de potássio aquoso, 592
31. Algo sobre a química do iodo, 594
32. Algo sobre a química dos elementos da terceira linha, 597
33. Desenvolvimento de um esquema de análise qualitativa usando-se reagentes designados A, B, C, 599
34. Solubilidades relativas de alguns compostos dos metais da segunda coluna — Análise qualitativa, 601
35. Análise qualitativa de Ag^+ , Hg_2^{+2} , e Pb^{+2} , 603
36. Desenvolvimento de um esquema para a análise de uma solução desconhecida que contém vários ânions, 604
37. Separação de alguns ions de metais de transição por meio de uma resina de troca aniônica, 606
38. Investigação sobre a corrosão do ferro, 609
Preparação de um sal complexo e de um sal duplo, 611
40. Preparação de dicromato de potássio, 614
41. Preparação de alúmen de cromo, 616

APÊNDICES

- Apêndice
1. Descrição de uma vela acesa, 209
 2. Acendendo e ajustando um bico de gás, 211
 3. Trabalhando com vidro, 213
 4. Erros experimentais, 215
 5. Recapitulação da matemática utilizada neste curso, 220
 6. Nomes, fórmulas e cargas de alguns dos ions mais comuns, 226, 447, 620

7. Autores deste livro, 227
7. Solubilidade em água de alguns compostos inorgânicos mais comuns, 448, 621
8. Força relativa dos ácidos em soluções aquosas à temperatura ambiente, 449, 622
9. Potenciais normais de oxidação para algumas semi-reações, 450, 623



COMPOSTO E IMPRESSO EM 1971, NAS OFICINAS DA
EMPRESA GRÁFICA DA REVISTA DOS TRIBUNAIS S.A.,
RUA CONDE DE SARZEDAS, 38, SÃO PAULO, BRASIL.

Pesos atômicos internacionais

Os mais recentes valores recomendados pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, 1961.

Os nomes entre parênteses referem-se a elementos radioativos; é geralmente dado o número de massa (não o peso atômico) do isótopo com meia vida mais longa.

NOME	SÍMBOLO	NÚMERO ATÔMICO	PÊSO ATÔMICO	NOME	SÍMBOLO	NÚMERO ATÔMICO	PÊSO ATÔMICO
ACTÍNIO	Ac	89	(227)	LANTÂNIO	La	57	138,9
ALUMÍNIO	Al	13	27,0	LÍCIO	Li	3	6,94
AMERICÍO	Am	95	(243)	LUTÉCIO	Lu	71	175,0
ANTIMÓNIO	Sb	51	121,8	MAGNÉSIO	Mg	12	24,3
ARGÓNIO	Ar	18	39,9	MANGANÊS	Mn	25	54,9
ARSÊNIO	As	33	74,9	MENDELEVIO	Md	101	(256)
ASTATO	At	85	(210)	MERCÚRIO	Hg	80	200,6
BÁRIO	Ba	56	137,3	MOLIBDÊNIO	Mo	42	95,9
BERÍLIO	Be	4	9,01	NEODÍMIO	Nd	60	144,2
BERQUÉLIO	Bk	97	245	NEÓNIO	Ne	10	20,2
BISMUTO	Bi	83	209,0	NETÚNIO	Np	93	(237)
BORO	B	5	10,8	NIÓBIO	Nb	41	92,9
BROMO	Br	35	79,9	NIQUEL	Ni	28	58,7
CÁDMIO	Cd	48	112,4	NITROGÊNIO	N	7	14,01
CÁLCIO	Ca	20	40,1	ÓSMIO	Os	76	190,2
CALIFÓRNIO	Cf	98	(251)	OURO	Au	79	197,0
CARBONO	C	6	12,01	OXIGÊNIO	O	8	16,00
CÉRIO	Ce	58	140,1	PALÁDIO	Pd	46	106,4
CÉSIO	Cs	55	132,9	PLATINA	Pt	78	195,1
CHUMBO	Pb	82	207,2	PLUTÔNIO	Pu	94	(242)
CLORO	Cl	17	35,5	POLÔNIO	Po	84	210
COBALTO	Co	27	58,9	POTÁSSIO	K	19	39,1
COBRE	Cu	29	63,5	PRASEODÍMIO	Pr	59	140,9
CRÍPTÓNIO	Kr	36	83,8	PRATA	Ag	47	107,9
CROMO	Cr	24	52,0	PROMÉCIO	Pm	61	(147)
CURIO	Cm	96	(247)	PROTACTÍNIO	Pa	91	(231)
DISPRÓSIO	Dy	66	162,5	RÁDIO	Ra	88	(226)
EINSTÊNIO	Es	99	(254)	RADÓNIO	Rn	86	(222)
ENXÓFRE	S	16	32,1	RÊNIO	Re	75	186,2
ÉRBIO	Er	68	167,3	RHÓDIO	Rh	45	102,9
ESCÂNDIO	Sc	21	45,0	RUBÍDIO	Rb	37	85,5
ESTANHO	Sn	50	118,7	RUTÊNIO	Ru	44	101,1
ESTRÔNCIO	Sr	38	87,6	SAMÁRIO	Sm	62	150,4
EURÓPIO	Eu	63	152,0	SELÊNIO	Se	34	79,0
FÉRMIO	Fm	100	(253)	SILÍCIO	Si	14	28,1
FERRO	Fe	26	55,8	SÓDIO	Na	11	23,0
FLÚOR	F	9	19,0	TÁLIO	Tl	81	204,4
FÓSFORO	P	15	31,0	TANTALO	Ta	73	180,9
FRÂNCIO	Fr	87	(223)	TECNÉCIO	Tc	43	(99)
GADOLÍNIO	Gd	64	157,3	TELÚRIO	Te	52	127,6
GÁLIO	Ga	31	69,7	TÉRBIO	Tb	65	158,9
GERMÂNIO	Ge	32	72,6	TITÂNIO	Ti	22	47,9
HAFNIO	Hf	72	178,5	TÓRIO	Th	90	232,0
HÉLIO	He	2	4,00	TÚLIO	Tm	69	168,9
HIDROGÊNIO	H	1	1,008	TUNGSTÊNIO	W	74	183,9
HÓLMIO	Ho	67	164,9	URÂNIO	U	92	238,0
ÍNDIO	In	49	114,8	VANÁDIO	V	23	50,9
ÍODO	I	53	126,9	XENÔNIO	Xe	54	131,3
IRÍDIO	Ir	77	192,2	ZINCO	Zn	30	65,4
ITÉRBIO	Yb	70	173,0	ZIRCÔNIO	Zr	40	91,2
ÍTRIO	Y	39	88,9				