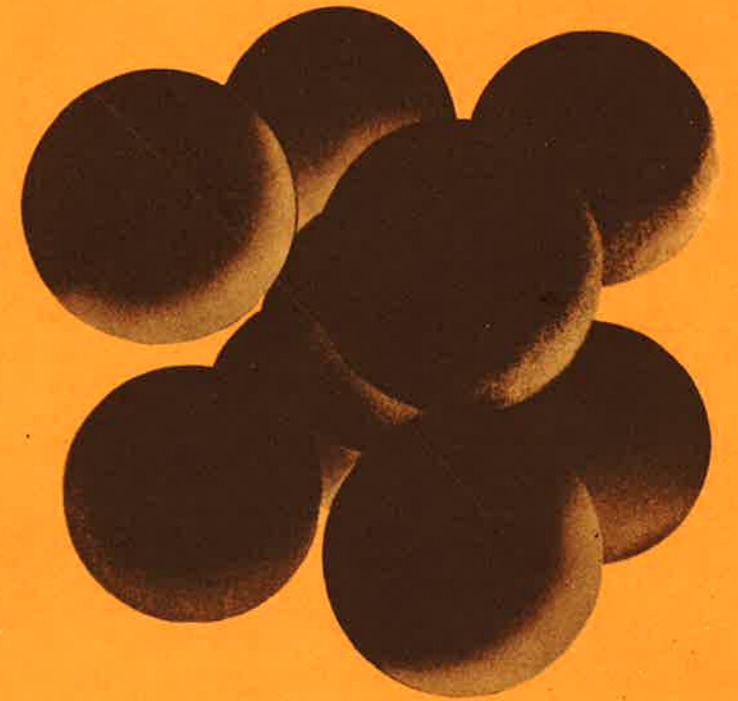


CHEMICAL BOND APPROACH COMMITTEE

Química

Parte III



OFERTA DO EDITOR
ESTE LIVRO PODERÁ SER ENCON-
TRADO NA: EDART - SÃO PAULO
LIVRARIA EDITORA LTDA,
RUA JAGUARIBE No. 47 / 49
FONE: 221-9983 - São Paulo
Exemplar de Professor

Química

Parte III

Texto organizado pelo
Chemical Bond Approach Committee

Edição preliminar
1965



CENTRO DE PUBLICAÇÕES TÉCNICAS DA ALIANÇA
MISSÃO NORTE-AMERICANA DE COOPERAÇÃO
ECONÔMICA E TÉCNICA NO BRASIL-USAID

RIO DE JANEIRO — 1965

NOTA PARA ESTA EDIÇÃO:

Esta publicação é uma tradução da obra "Chemistry" publicada em inglês pelo "Chemical Bond Approach Committee", em 1961. A presente edição foi publicada cooperativamente pela Missão Norte-Americana de Cooperação Econômica e Técnica no Brasil — USAID — em prol da Aliança para o Progresso e pela Editora Universidade de Brasília, como parte do programa do IBECC (São Paulo) desenvolvido com auxílio das Fundações Ford e Rockefeller.

Título do original: Chemistry.

Publicado por Laurence E. Strong, Earlham College, Richmond, Indiana, E.U.A. por acordo com o "Chemical Bond Approach Committee".

Direitos de impressão: 1961, pelo "Chemical Bond Approach Committee".

Parte alguma do material protegido por estes direitos pode ser reproduzida, sob qualquer forma, sem permissão escrita do editor.

Tradução autorizada (edição preliminar) com direitos reservados para o Brasil pelo IBECC-UNESCO, Seção de São Paulo.

Caixa Postal 2921, São Paulo, Brasil.

Impresso nos Estados Unidos do Brasil 1965.

Parte III

Traduzida por: Astréa M. Giesbrecht, Ernesto Giesbrecht, Dietrich Schulz, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, e Alaôr Ferreira, do IBECC-UNESCO.

Revisto por Astréa Giesbrecht e Ernesto Giesbrecht.

ÍNDICE

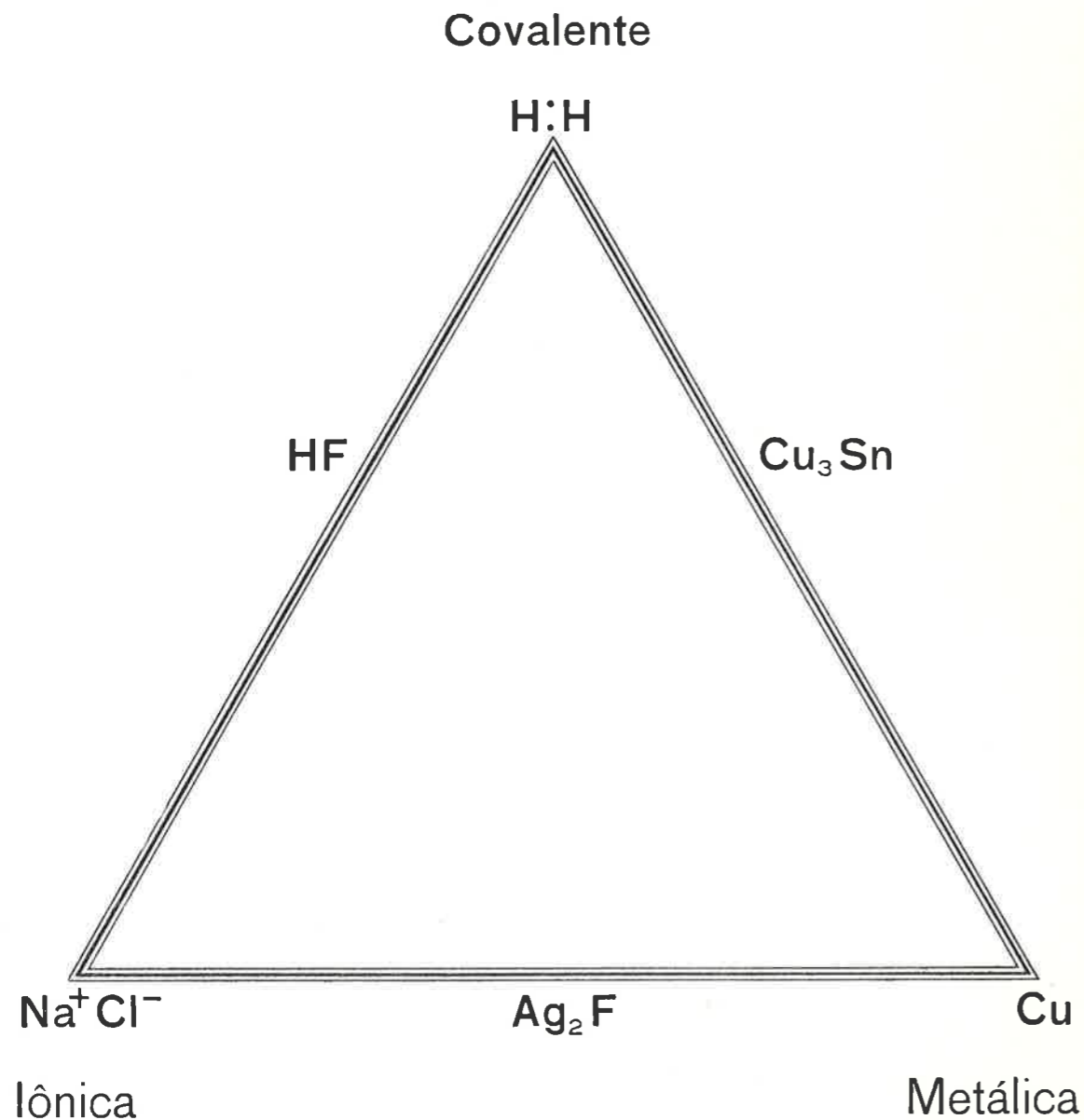
Cap. XII	– Ligações covalentes polares	257
Cap. XIII	– Reatividade Química e Concentração	275
Cap. XIV	– Ácidos e Bases	288
Cap. XV	– Água	303
Cap. XVI	– A Química do Grupo OH: Alcoois	317
Cap. XVII	– Haletos Covalentes e Oxihaleto	326
Cap. XVIII	– Química do Grupo OH: Ácidos	335
Cap. XIX	– O Sistema dos Compostos de Nitrogênio	346
	Apêndices	355

GUIA DE LABORATÓRIO

Experiências 25 (II), 26 (II), 27 (II), 28 (II)	377
Experiências 29 (II), 30 (II), 31 (II)	378
Experiências 32 (II), 33 (II)	379
Experiências 34 (III), 35 (III), 36 (III)	380
Experiências 37 (III), 38 (III), 39 (III), 40 (III), 41 (III)	381
Questões referentes às experiências	382
Tabela periódica (pela distribuição dos orbitais)	386
Índice geral	387

LIGAÇÕES COVALENTES POLARES

CAPÍTULO 12



Agora, que desenvolvemos processos sistemáticos de raciocínio sobre as propriedades de uma série de substâncias, será bom examinarmos uma seqüência de compostos para vermos como estas idéias funcionam. Para selecionar tal seqüência de compostos usamos a tabela periódica. Selecionando os compostos de acordo com os grupos ou de acordo com os períodos, sempre poderemos esperar semelhanças ou variações baseadas nas propriedades. No caso mais simples, procuramos uma relação uniforme entre as propriedades e a posição na tabela periódica.

Para pôrmos à prova a nossa idéia de que os compostos são constituídos de átomos unidos por três tipos de ligações — iônica, covalente e metálica — examinemos uma série de compostos formados por elementos dos primeiros dois períodos da tabela periódica — aqueles de número atômico de um a dez. Para simplificarmos consideremos apenas os compostos de cada um destes elementos com o hidrogênio, os quais são chamados de hidretos.

12 — 1. Hidretos do segundo período.

Mesmo limitando-nos aos hidretos dos elementos do segundo período, estes seriam tão numerosos que apenas as tabelas de todas as suas propriedades ocupariam um livro de bom tamanho. Por isto, restringiremos nosso exame inicial, para cada elemento, ao hidreto que contenha a maior porcentagem em peso de hidrogênio. Para o carbono, que é o elemento que possui maior número de hidretos, consideramos o metano (CH_4), com 25% de hidrogênio em peso. Os outros hidretos são encontrados na parte inferior do gráfico da Fig. 12 — 1. Nesta, os pontos de fusão e de ebulição estão representados gráficamente em função do número atômico do átomo central do hidreto. Note-se que tanto o hélio

quanto o neônio não formam qualquer composto estável com o hidrogênio, mas suas propriedades foram incluídas para efeito de discussão.

12 — 2. Propriedade dos hidretos dos elementos de 1 a 10.

Que podemos dizer acerca destes dados? Para os valores mais baixos do gráfico, não há problemas. O hélio e o neônio foram discutidos anteriormente como sendo substâncias estáveis, inertes, cujos átomos possuem estruturas altamente simétricas, as quais não interagem suficientemente para permitir a existência de formas líquidas ou sólidas a não ser em temperaturas muito baixas. As moléculas de hidrogênio são apenas um pouco menos simétricas do que os átomos de hélio, sendo as interações moleculares tão pequenas, que os pontos de fusão e ebulição do hidrogênio são quase tão baixos quanto os do hélio.

Os valores mais baixos próximos destes, no gráfico, são os do metano. Usando a linguagem das nuvens eletrônicas, podemos dizer que a parte externa desta molécula consiste de um arranjo tetraédrico de nuvens de dois elétrons, cada qual contendo um próton. As interações entre as moléculas de metano são um pouco maiores do que entre átomos de neônio, e os pontos de fusão e ebulição do metano são mais elevados do que os do neônio.

Entre o He e o CH_4 , encontramos uma temperatura de fusão elevada para o hidreto de lítio (+ 680° C). Quando um composto de baixo peso molecular apresenta um ponto de fusão tão alto, admitimos a existência de ligações iônicas. Hidreto de lítio sólido é não-condutor. Apesar do hidreto de lítio se decompor no ponto de fusão, esta decomposição é tão lenta que verificamos que o material fundido conduz a eletricidade.

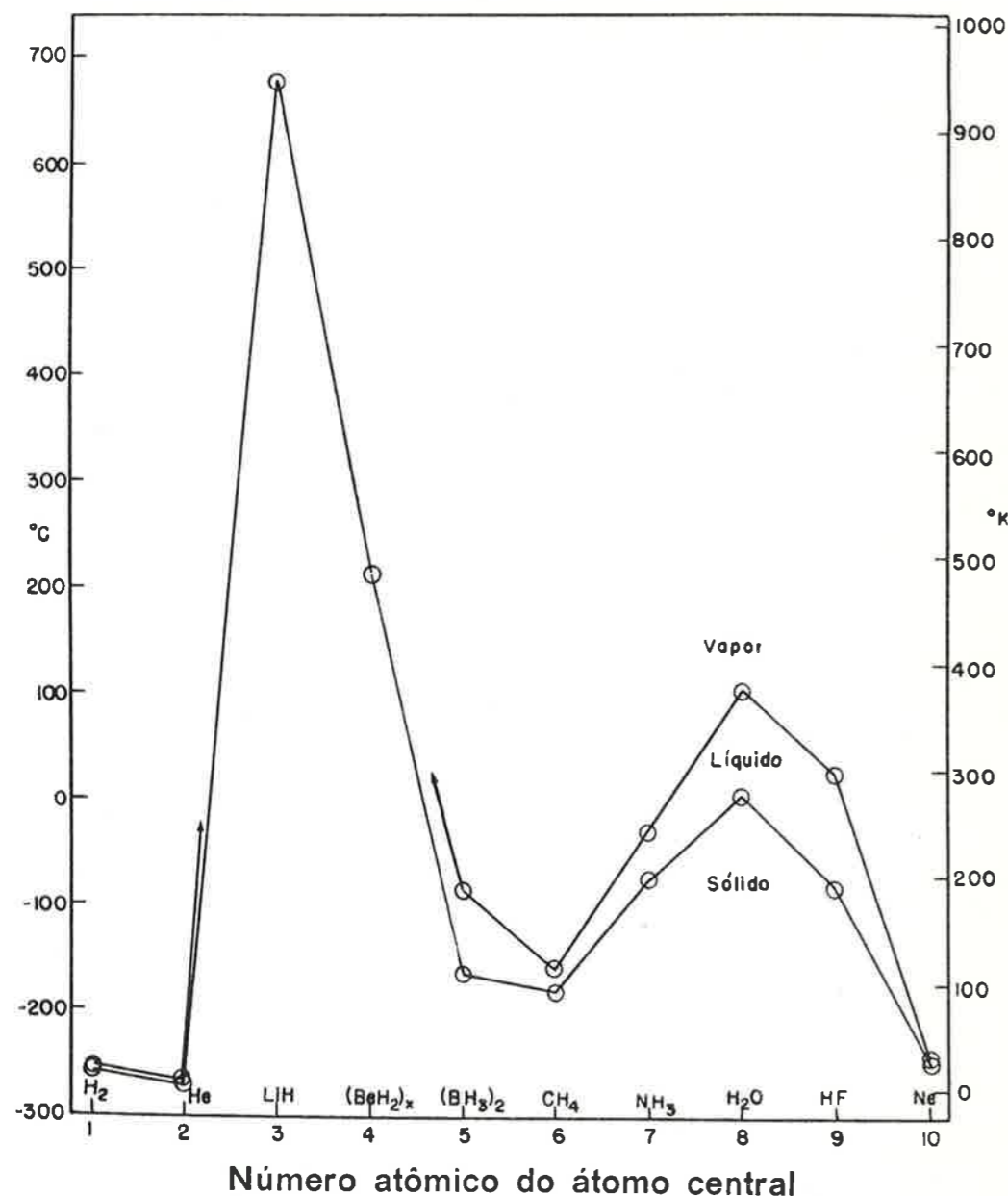


Figura 12 - 1. Pontos de fusão e ebulição dos hidretos do primeiro e segundo períodos.

dade — outra prova de sua natureza iônica. Considerando que o hidrogênio tem maior atração por elétrons do que o lítio (Tabela 11 - 5), somos levados à conclusão de que, no hidreto de lítio, os íons de hidrogênio apresentam carga negativa. Tal possibilidade foi, de fato, sugerida há uns quarenta anos pelo notável químico americano *G. N. Lewis*. Mais tarde, os químicos pre-

pararam o hidreto de lítio e verificaram que quando o material era eletrolizado, aparecia hidrogênio no polo positivo e lítio no polo negativo. Estava confirmada a previsão.

Apesar de haver pequena diferença de eletronegatividade entre o lítio e o hidrogênio, o caso do hidreto mostra que o hidrogênio atrai mais os elétrons do que o lítio.

Tabela 12 - 1

Alguns compostos hidrogenados dos elementos do primeiro, segundo e terceiro períodos

Fórmula	Número atômico do átomo central	P. F.° C	P. E.° C
H ₂	1	-259,1	-252,7
He	2	-272,2	-268,9
LiH	3	+680 dec*	—
(BeH ₂) _x *	4	+210 dec*	—
B ₂ H ₆	5	-169	-87,5
CH ₄	6	-182,7	-161,3
NH ₃	7	-77,7	-33,4
H ₂ O	8	0	+100,
HF	9	-83,1	+19,5
Ne	10	-248,7	-245,9
NaH *	11	400-500 dec*	—
(MgH ₂) _x *	12	+280 dec*	—
(AlH ₃) _x *	13	-100 dec	—
SiH ₄	14	-185	-111,8
PH ₃	15	-132,5	-87,4
H ₂ S	16	-82,9	-60,8
HCl	17	-114,8	-84,9
Ar	18	-189,2	-185,7

* Estes hidretos sólidos decompõem-se nos elementos constituintes. As temperaturas dadas são aquelas nas quais a evolução de hidrogênio é facilmente observável. Os dados para (MgH₂)_x e para o (BeH₂)_x poderão ter sido obtidos de amostras impuras.

O berílio e o boro apresentam eletronegatividades mais altas do que o lítio, levando-nos a supor que as ligações nos hidretos sejam de caráter consideravelmente covalente. Isto deveria resultar em pontos de fusão e ebulição baixos. Há, porém, outros fatores a considerar. O modelo das nuvens eletrônicas, no caso do hidreto de berílio, prediz uma estrutura linear, com o átomo de berílio algo exposto. Assim, pode-se esperar que o hidreto de berílio se agregue a outras moléculas para formar polímeros. O hidreto de berílio, sintetizado pela primeira vez em 1945, é, de fato um retículo gigantesco, instável acima de 210° C.

O hidreto de boro, deveria corresponder à fórmula BH₃, mas a fórmula molecular é, na verdade, B₂H₆. No capítulo IV, pedia-se ao leitor que sugerisse, a partir de considerações sobre o modelo da nuvem de carga, porque o hidreto de boro deve ser dímero (veja questões 4 e 5, capítulo IV). Ele é um composto covalente, que se decompõe com certa facilidade nos seus elementos constituintes.

Considerando as eletronegatividades, podemos observar que no metano (CH₄) o carbono e o

hidrogênio compartilham seus elétrons quase igualmente. Forma-se também uma estrutura altamente simétrica (Fig. 4 - 9). Isto justifica as baixas temperaturas de fusão e ebulição deste composto. De fato, no metano atingimos um valor mínimo nas curvas de temperaturas de fusão e ebulição (Fig. 12 - 1). Além disto, as ligações são relativamente fortes e o composto não se decompõe apreciavelmente abaixo de 1.000° C.

Já vimos os modelos de núvens eletrônicas do NH₃, da H₂O e do HF, e verificamos que as ligações são covalentes. Até agora as moléculas ligadas por covalência, com as quais nos ocupamos, apresentavam uma atração relativamente pequena uma pela outra; apesar disto, no caso de NH₃, H₂O e HF, as temperaturas de fusão e ebulição atingem valores comparativamente altos. Naturalmente, as moléculas de cada uma destas três substâncias não são simétricas. Mas tal assimetria não conduz, em geral, a uma elevação tão sensível dos pontos de fusão e ebulição. Como podemos explicar este comportamento? Os tipos de ligações que vimos até agora não explicam esta nova situação.

Para encontrarmos uma explicação, voltemos

mais uma vez ao assunto da eletronegatividade. Se um átomo tem eletronegatividade grande e o outro eletronegatividade pequena, a ligação entre eles é iônica (ver pág. 228). Naquela discussão sugerimos que uma diferença de eletronegatividade maior do que 1,7, entre dois átomos, conduzia a uma ligação iônica, enquanto uma diferença menor que 1,7 significava, geralmente, uma ligação de caráter covalente. Podemos agora modificar estes conceitos dizendo que uma diferença próxima de 1,7 (digamos 1,5 a 1,9) pode conduzir a uma ligação "covalente polar".

As eletronegatividades do nitrogênio, do oxigênio, e do flúor, são respectivamente, 3,0, 3,5 e 4,0. A eletronegatividade do hidrogênio é 2,1. Apesar de serem tôdas elevadas seus valores não são próximos. Poderíamos concluir, daí, que nas ligações entre hidrogênio e nitrogênio, hidrogênio e oxigênio e hidrogênio e flúor, os elétrons não seriam igualmente compartilhados. Isto de fato acontece, e na amônia, na água e no fluoreto de hidrogênio, verificamos que o átomo central tende a atrair o par de elétrons mais do que o hidrogênio. Nestes casos, pois, a distribuição da carga eletrônica nas ligações é assimétrica. Esta assimetria eletrônica da ligação, conjugada à assimetria geométrica da molécula origina forças de atração entre as moléculas.

A força de atração resultante é de natureza eletrostática e surge devido ao fato de uma parte da molécula ser um pouco eletricamente positivada e a outra levemente negativada. O deslocamento de cargas não chega a ser tão forte que possamos classificar estas ligações como iônicas, mas há uma tendência para isto. Os compostos que estão nesta situação são chamados de compostos polares, e as ligações de ligações covalentes polares.

O diagrama da pág. 6 simboliza este caso intermediário pela linha que liga os vértices correspondentes à ligação covalente e à ligação iônica. Os compostos que têm ligações covalentes polares seriam colocados em algum ponto desta linha e o fluoreto de hidrogênio é citado ali como sendo um representante desta classe de compostos. Na realidade, a maioria das substâncias covalentes está situada numa posição intermediária. A rigor, as únicas ligações verdadeiramente covalentes são as existentes entre átomos idênticos. No metano, porém, a divergência do

caráter puramente covalente é muito pequena, e ele poderia ser representado, no diagrama triangular, muito próximo ao H:H.

Como vimos, as ligações covalentes polares ligam os átomos de tal maneira que uma certa atração persiste entre moléculas separadas. Comumente, as forças são demasiadamente fracas, e sua extensão é muito pequena para que haja a formação de compostos definidos. No entanto, as propriedades são modificadas conforme vimos pelos exemplos aqui discutidos. Estas alterações, aliás, serão discutidas novamente em conexão com o estudo da água, no capítulo XV, e dos ácidos e das bases, no capítulo XIV.

12 — 3. Hidretos do grupo VII: polaridade das ligações.

Após discutirmos os hidretos do segundo período da tabela periódica, estamos aptos a estudar todos os hidretos de um determinado grupo. Os hidretos de flúor, cloro, bromo e iodo, ou seja, o fluoreto de hidrogênio, o cloreto de hidrogênio, o brometo de hidrogênio e o iodeto de hidrogênio são todos hidretos do grupo VII. As soluções aquosas destes compostos são denominadas de ácidos fluorídrico, clorídrico, bromídrico e iodídrico. Nas moléculas gasosas, o hidrogênio e o halogênio estão unidos pela ligação covalente formada pela interpenetração de um orbital *1s* parcialmente preenchido do hidrogênio e de um orbital *p* parcialmente preenchido do halogênio. Todos os halogênios possuem, no nível de energia mais externo, uma configuração eletrônica $s^2p_x^2p_y^2p_z^1$. Devido à diferença entre as eletronegatividades do hidrogênio e do halogênio ao qual o primeiro está ligado, a ligação não é puramente covalente, mas um tanto polarizada. O grau de polarização é, aproximadamente, proporcional à diferença entre as eletronegatividades do hidrogênio e do halogênio dado. Portanto, é de se esperar que a ligação hidrogênio-flúor seja a mais polar, e que a ligação hidrogênio-iodo seja a menos polar desta série de compostos.

A mesma variação de polaridade aparece nos hidretos dos elementos do grupo VI. Uma vez que as diferenças entre as eletronegatividades do hidrogênio e do oxigênio, enxôfre, selênio e te-

lúrio (Tabela 11 — 5) são menores do que as correspondentes diferenças com os elementos do grupo VII, as variações absolutas de polaridade são menores. A tendência, entretanto, é na mesma direção.

12 — 4. Avaliação quantitativa da polaridade das ligações.

A assimetria elétrica de moléculas polares pode ser expressa por uma quantidade denominada momento dipolar, a qual já foi mencionada anteriormente. O momento dipolar é definido como sendo o produto da carga pela distância entre os centros de carga positiva e negativa.

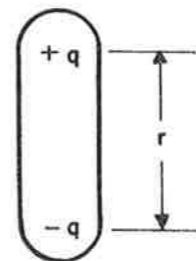
$$\mu = qr$$

onde:

μ = momento dipolar (Debyes)

q = carga (ues)

r = distância (cm)



Naturalmente, o momento dipolar será tanto maior quanto maior a distância entre as cargas ou maior o valor das mesmas. Assim, uma molécula longa pode apresentar um momento dipolar grande se os centros das cargas positiva e negativa se encontrarem em extremidades opostas da molécula. Igualmente o momento dipolar será elevado se as cargas forem altas e colocadas a pequena distância. Geralmente, a carga é uma fração da carga de um elétron ou de um próton, $4,80 \times 10^{-10}$ unidades eletrostáticas (ues). A distância é variável mas está compreendida dentro do campo das distâncias interatômicas (isto é, 1×10^{-8} cm a 10×10^{-8} cm). Um momento dipolar típico terá um valor próximo de

$$(4,8 \times 10^{-10} \text{ ues}) \times (1 \times 10 \text{ cm}),$$

ou $4,8 \times 10^{-18}$ ues-cm. A unidade 10^{-18} ues-cm muitas vezes é designada pelo nome de unidade Debye (D), em homenagem ao Professor *Peter Debye*, da Cornell University, que muito contribuiu para a compreensão do comportamento dos dipolos. O dipolo ao qual acabamos de nos referir apresentaria, pois, um momento dipolar de 4,8 D (convém lembrar que já dissemos que o momento dipolar da água é 1,85 D, e o do HCN é 3 D).

A separação das cargas em moléculas dipolares produz uma força de atração entre tais moléculas. Esta força dipolo-dipolo depende da grandeza das cargas envolvidas, da mesma maneira como a força de atração de Coulomb, mas ela diminui mais rapidamente com a distância (r) entre as moléculas ($1/r$ ao invés de $1/r^2$, como no caso da lei de Coulomb).

Embora os detalhes referentes a medidas do momento dipolar estejam além do âmbito deste curso, podemos mencionar um processo. Se duas placas metálicas estão separadas por um isolante, de maneira que não haja passagem de corrente elétrica entre elas, será possível armazenar energia elétrica neste sistema das placas e do isolante. Quando o isolante é o vácuo poder-se-á armazenar menos energia entre as placas do que quando o isolante for constituído de outros materiais. Daí surge a questão: de que maneira um isolante armazena energia? Em casos mais simples, os dipolos podem nos dar uma resposta.

Primeiramente, consideremos uma coleção de dipolos. O arranjo será caótico devido ao movimento térmico (Fig. 12 — 2). Após algum tempo, cada dipolo móvel alterará tanto a sua posição quanto a sua direção.

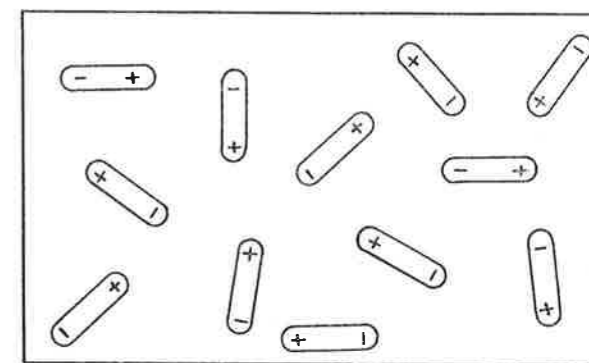


Figura 12 — 2.
Arranjo caótico de dipolos em movimento térmico.

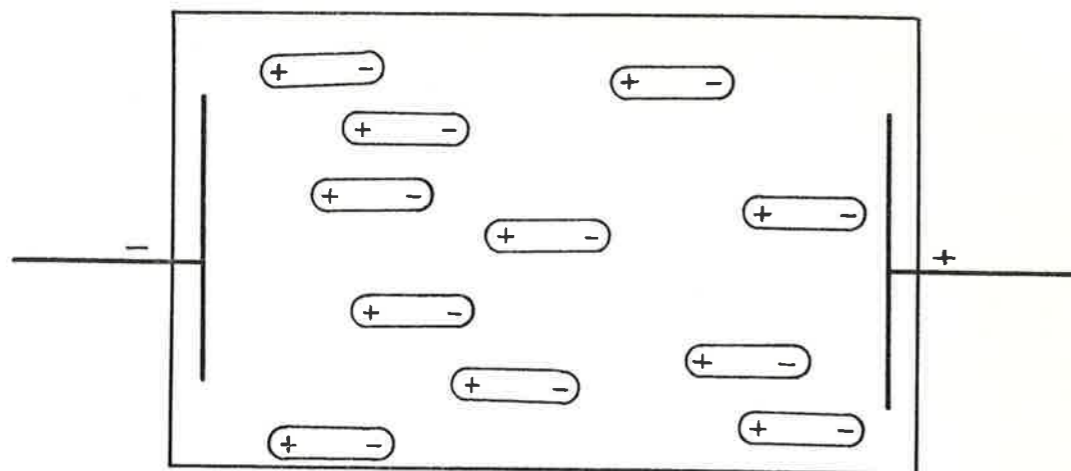
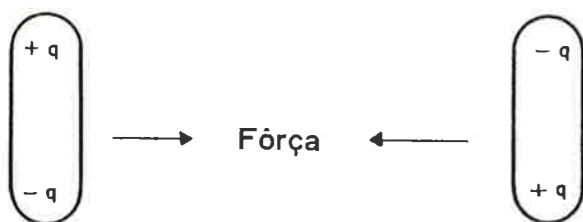


Figura 12 - 3. Arranjo de dipolos orientados entre placas carregadas.



Imaginemos, agora, duas placas de cargas opostas colocadas nas extremidades opostas da caixa. Sob a influência das cargas elétricas das placas cada dipolo irá se movimentar de maneira tal que sua extremidade positiva fique voltada para a placa negativa, e sua extremidade negativa para a placa positiva. O arranjo dos dipolos entre duas placas de cargas opostas é ilustrado pela Figura 12 - 3.

O ponto importante desta nossa discussão é que a rotação dos dipolos requer energia. Dizemos que esta energia está armazenada no isolante. Quando as placas que constituem os eletrodos são descarregadas, esta energia é recuperada quando os dipolos voltam à sua orientação caótica. Se a operação é repetida com espaço vazio entre as placas, consegue-se armazenar muito menos energia. Pode-se calcular o momento dipolar das moléculas presentes no isolante a partir da comparação experimental dos dois casos de armazenamento de energia elétrica. Os momentos dipolares dos haletos de hidrogênio estão na Tabela 12 - 2.

Tabela 12 - 2

Momentos dipolares dos haletos de hidrogênio

Composto	Momento dipolar em Debyes
HF	1,08
HCl	1,03
HBr	0,79
HI	0,38

Estamos agora em condições de abordar o problema da medida quantitativa da polaridade das ligações. Numa ligação covalente não polar, não há separação de cargas e, conseqüentemente, não há momento dipolar. Uma ligação iônica representa uma separação completa das cargas, com momento dipolar elevado. Casos intermediários de ligações covalentes polarizadas podem ser discutidos em termos de percentagem de caráter iônico (caráter iônico parcial). Chama-se de percentagem de caráter iônico (caráter iônico parcial) a relação (multiplicada por 100) entre o momento dipolar determinado experimentalmente e o momento dipolar calculado admitindo-se as cargas nos centros dos dois átomos que constituem a ligação.

Na Tabela 12 - 3, estão alguns dados para os haletos de hidrogênio. Aqui, o momento dipolar calculado é o produto entre a distância da ligação observada e a carga de um elétron ($4,80 \times 10^{-10}$ ues). Observa-se que a ligação existente no fluoreto de hidrogênio é um meio termo entre uma ligação iônica e uma covalente.

Tabela 12 - 3

Caráter iônico parcial dos haletos de hidrogênio

Composto	Comprimento da ligação, Å	Calculado para H^+X^-	Determinado experimentalmente	Porcentagem de caráter iônico
HF	0,92	4,42	1,98	45
HCl	1,28	6,07	1,03	17
HBr	1,43	6,82	0,79	12
HI	1,62	7,74	0,38	5

Exercício: Compare as distâncias de ligação dadas na Tabela 12 - 3 com a soma dos raios covalentes dos dois elementos, conforme constam na Fig. 11 - 9.

12 - 5. Fatores que afetam os pontos de ebulição.

Tendo em mente estas idéias sobre o caráter polar de algumas ligações covalentes, voltamos, agora, à discussão dos pontos de ebulição das substâncias.

Se considerarmos os fatores possíveis que podem afetar os pontos de ebulição, poderemos incluir nesta classe o peso molecular, a atração gravitacional e as forças intermoleculares (van der Waals e interações dipolo-dipolo).

Embora para substâncias semelhantes haja, geralmente, um aumento do ponto de ebulição com o aumento do peso molecular (ver pontos de ebulição dos "gases inertes", Fig. 12 - 6), veremos que isto é devido principalmente à variação da atração intermolecular numa dada série.

A atração gravitacional pode ser eliminada rapidamente. De acordo com a lei de Newton, dois corpos se atraem com uma força proporcional ao produto de suas massas dividido pelo quadrado da distância entre eles. As massas das moléculas individuais são tão pequenas que a atração gravitacional existente entre moléculas adjacentes é pequena demais para exercer qualquer influência sobre o ponto de ebulição.

Permanecem, pois, como fatores importantes que influenciam os pontos de ebulição, as forças intermoleculares - de van der Waals e forças dipolo-dipolo.

12 - 6. Pontos de ebulição e forças de van der Waals.

No capítulo V (Sec. 5-25) mostramos que o átomo de hélio é tão simétrico, que se justifica a pergunta: por que o hélio não é permanente-

mente gasoso? O fato de que o hélio se condensa formando um líquido prova que existe alguma atração intermolecular. Vimos, no capítulo V, que os elétrons estão simetricamente distribuídos ao redor do núcleo do átomo de hélio, considerando em média um espaço de tempo prolongado. Num determinado instante, porém, esta distribuição poderá ser assimétrica. Assim, no momento que não possuir simetria elétrica (Fig. 5 - 9), a molécula existirá na forma de um pequeno dipolo, no qual o "centro de gravidade" da carga positiva não coincide com o "centro de gravidade" da carga negativa. Se, neste instante, um outro átomo de hélio estiver na vizinhança, seus elétrons tenderão a se acumular na parte do núcleo que estiver mais afastada da extremidade negativa do dipolo do primeiro átomo.

Portanto, a força de van der Waals é a força de atração entre a extremidade positiva de um destes dipolos induzidos e a extremidade negativa de outro. É preciso chamar a atenção para o fato de que tal força é extremamente fraca e de pequeno alcance (depende de $1/r^6$), uma vez que os elétrons não permanecem em posições fixas, como admitia a Fig. 5 - 9. A grandeza da força de van der Waals, num dado instante, dependerá de dois fatores. Um destes é a área da superfície da molécula, pois quanto maior a superfície, mais oportunidades surgem para a polarização instantânea por nós mencionada. Assim, o etano (C_2H_6) ferve a $-88^\circ C$, e o metano (CH_4) a $-161^\circ C$. O outro fator é a facilidade pela qual os elétrons de uma molécula ou de um átomo podem ser polarizados pela presença de um vizinho assimétrico. Quanto mais facilmente os elétrons puderam ser polarizados, mais forte será a força de van der Waals. É bastante fácil avaliar a "polarizabilidade" relativa dos elétrons de uma molécula. Esperariamos, por exemplo, que os elétrons do neônio, sendo mais afastados do núcleo do que os do hélio, fossem mais polarizáveis do que os elétrons deste. Assim, podemos justificar o fato de ter o hélio (P. E. $-269^\circ C$)

um ponto de ebulição mais baixo do que o do neônio (P. E. -246°). De maneira análoga podemos argumentar que, no hidrogênio, os elétrons não são atraídos por um núcleo concentrado de carga igual a +2, como no hélio, mas sim por uma densidade de carga menor, representada por dois núcleos separados cada um de carga +1. Por isto, a polarizabilidade dos elétrons do hidrogênio é maior que no caso do hélio, o que explica o fato de ser o ponto de ebulição do hidrogênio realmente mais alto do que o do hélio.

Não se deve supor que o conjunto das forças de van der Waals existentes entre moléculas adjacentes seja sempre muito fraca. Em compostos de peso molecular elevado, contendo muitos átomos, onde as áreas são grandes, existem muitas oportunidades para o aparecimento de forças de van der Waals. Na "vaselina" de petróleo

(uma mistura constituída de hidrocarbonetos), por exemplo, as moléculas podem conter cadeias de 40 ou mais átomos de carbono. Quando se tenta introduzir nestas moléculas de hidrocarbonetos energia (sob a forma de calor) suficiente para vaporizar a substância, as ligações interatômicas (entre átomos de carbono) se rompem antes da vaporização pois as forças de atração entre as moléculas são muito grandes. O composto se decompõe antes que o seu ponto de ebulição seja atingido!

12 - 7. Pontos de ebulição e interação dipolo-dipolo.

Outro tipo de força intermolecular pôde operar entre moléculas polares como, por exemplo, no cloreto de hidrogênio. Além da polarização

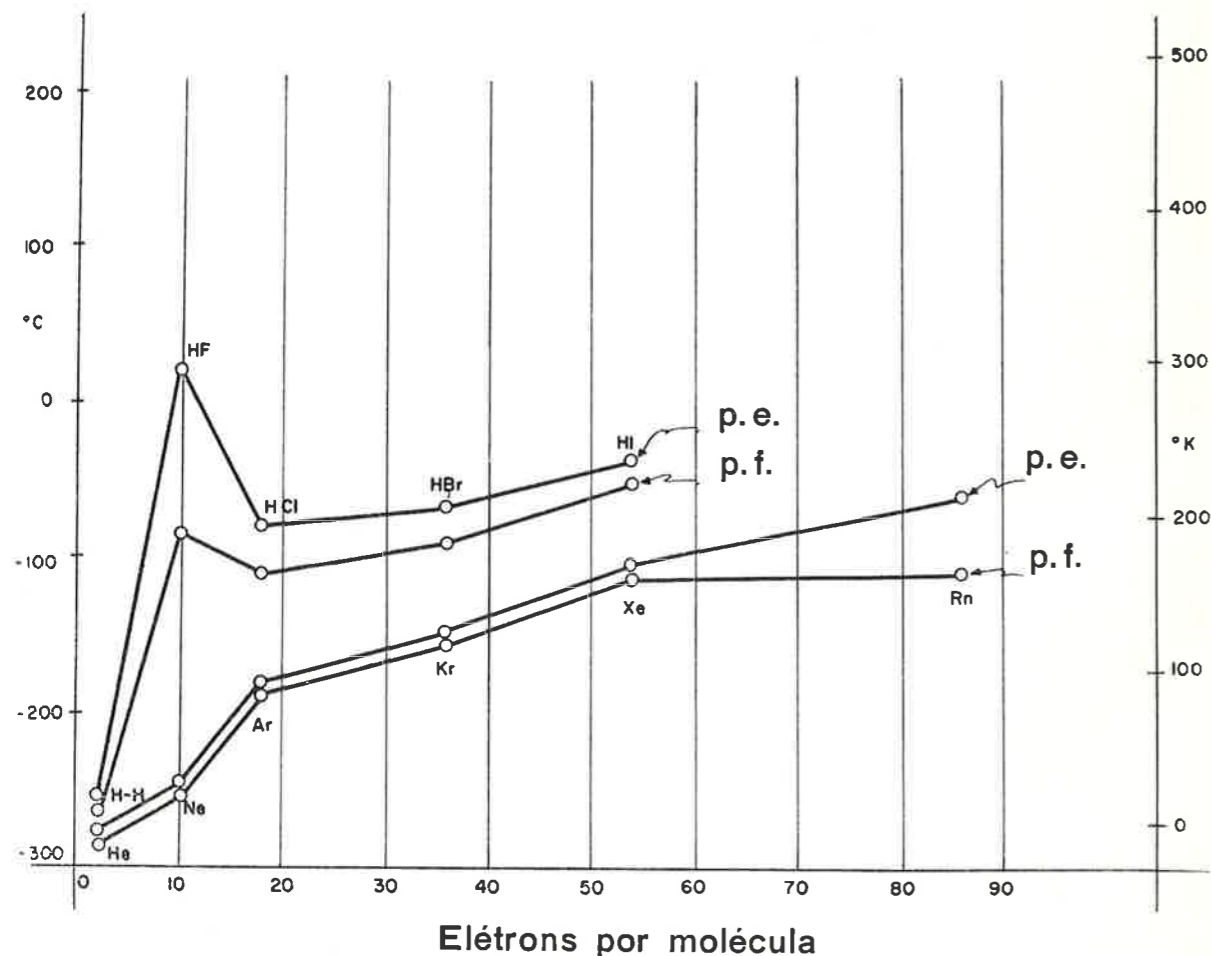


Figura 12 - 6. Pontos de fusão e de ebulição dos haletos de hidrogênio e dos gases inertes.

temporária que dá origem à força de van der Waals, a polarização permanente faz com que as moléculas de cloreto de hidrogênio se orientem de maneira que a extremidade positiva de uma molécula seja atraída pela extremidade negativa da outra. O ponto de ebulição do cloreto de hidrogênio (peso molecular 36,5; P. E. $-83,7^{\circ}$ C) é consideravelmente mais elevado do que o do flúor (peso molecular 38; P. E. -187° C). O ponto de ebulição mais elevado do cloreto de hidrogênio é explicado pela força intermolecular resultante da interação dipolo-dipolo entre as moléculas do cloreto de hidrogênio.

A polaridade da ligação hidrogênio-halogênio é maior no caso do fluoreto de hidrogênio, e menor no iodeto de hidrogênio (ver Tabela 12 - 2). Isto sugere que os pontos de ebulição devam diminuir do fluoreto de hidrogênio para o iodeto de hidrogênio. Por outro lado, sendo o átomo de iodo muito grande, os elétrons externos estão muito afastados do núcleo de iodo, por estarem protegidos por quatro níveis eletrônicos. Portanto, no iodeto de hidrogênio, a polarizabilidade dos elétrons deve ser elevada, e a força de atração de van der Waals deverá ser grande. Este argumento nos leva a supor que os pontos de ebulição dos haletos de hidrogênio aumentem do fluoreto de hidrogênio para o iodeto de hidrogênio. Aqui dois argumentos diferentes conduzem a conclusões contrárias, e não podemos, *a priori*, fazer nenhuma previsão com certeza. Os resultados experimentais estão reunidos na Fig. 12 - 6. O ponto de ebulição surpreendentemente alto do fluoreto de hidrogênio, em comparação com os outros três, será discutido no capítulo XV.

Os dados dos outros compostos mostram uma elevação constante dos pontos de ebulição do cloreto de hidrogênio para o iodeto de hidrogênio, indicando que nesta série a força de van der Waals é mais importante que a atração entre dipolos.

12 - 8. Solubilidade de substâncias polares.

Após termos discutido, de maneira mais ou menos detalhada, as atrações intermoleculares entre moléculas polares, voltemos mais uma vez, rapidamente, ao assunto de solubilidade.

No capítulo X dissemos que, embora não possamos prever quantitativamente as solubilidades das substâncias, podemos explicar alguns dos seus aspectos em termos de forças intermoleculares.

Assim, quando substâncias iônicas se dissolvem em solventes polares, os dipolos do solvente são atraídos pelos íons em solução por forças de atração coulombicas. Por outro lado, solventes não polares, cujas moléculas não podem atrair os íons desta maneira, não dissolvem substâncias iônicas.

Solutos não-polares, como por exemplo a parafina, não se dissolvem em solventes polares como a água. As forças de atração das moléculas do solvente polar uma pela outra, devidas a interações dipolo-dipolo, são maiores do que qualquer força de van der Waals que possa existir entre as moléculas do solvente polar e as do soluto não polar. Assim, as moléculas do soluto não conseguem introduzir-se entre as moléculas do solvente polar.

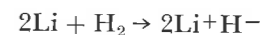
Por razões semelhantes, a solubilidade de substâncias polares é maior em solutos polares do que em solutos não polares. Assim, os açúcares, com inúmeros grupos hidroxila ($-OH$), são polares e se dissolvem em solventes polares como a água. Neste caso, existem interações dipolo-dipolo. Quanto menos polar o solvente, menores serão as forças de interação dipolo-dipolo entre soluto e solvente, e, portanto, menor será a solubilidade.

É possível, usando-se solventes de diferentes graus de polaridade determinar o grau aproximado de polaridade de vários solutos. Você terá a oportunidade de fazer isto no laboratório (Experiência 16).

Agora, tendo discutido o efeito que ligações polares exercem sobre as propriedades físicas das moléculas, voltemos a nossa atenção para a preparação e para as propriedades químicas de alguns hidretos que possuem caráter polar.

12 - 9. Preparação de alguns hidretos.

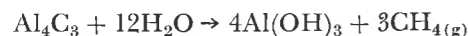
Os hidretos metálicos, por exemplo o LiH, são geralmente preparados por combinação direta dos elementos.



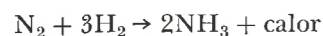
Tal reação constitui atualmente um processo comercial de certa importância, já que muitos destes compostos encontram usos especiais na indústria química como agentes redutores, limpadores de metais e fontes de hidrogênio num composto sólido.

Os hidrocarbonetos, por outro lado, raramente são sintetizados pois existem abundantemente no petróleo. O metano pode ser preparado, em pequenas quantidades, pela reação de certos car-

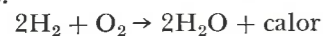
betos, como por exemplo carbetos de alumínio, com água.



A síntese da amônia a partir de seus elementos pelo processo de Haber (Sec. 2-5) constitui um dos processos mais importantes usados em grande escala na indústria química.



Como vimos, a água se forma facilmente na combinação altamente exotérmica de hidrogênio e oxigênio.

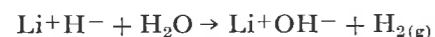


Ela também se forma na combustão dos hidrocarbonetos e de outras substâncias que contenham hidrogênio. Não se considera, porém, nenhuma destas reações como um processo de preparação, pois sempre obtemos água a partir de fontes naturais, submetendo-a a processos de purificação.

A preparação dos haletos de hidrogênio será considerada na Secção 12-11.

12 — 10. Reações de alguns hidretos com água.

O hidreto de lítio, LiH, reage violentamente com a água, libertando hidrogênio e formando o hidróxido.

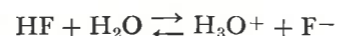


O hidreto de lítio tem um pêso-fórmula baixo, e por isto foi proposto como meio de transportar hidrogênio para lugares remotos, quando o transporte de um tanque de hidrogênio fôr perigoso ou oneroso, ou ambas as coisas. Note-se que este hidreto é muito eficiente como "receptante" para armazenar hidrogênio. Uma quantidade de hidrogênio que exigiria cerca de 50 kg de aço para ser armazenada na forma de gás comprimido num torpedo, pode ser conservada por meio de apenas 7 kg de lítio.

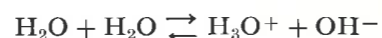
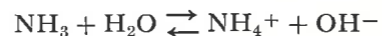
Exercício: Quantos kg de hidrogênio serão formados na reação de 8 kg de hidreto de lítio com água?

No outro extremo do segundo período, o hidreto HF reage com água de outra maneira, for-

mando uma solução que contém ácido fluorídrico.



Dentre os outros hidretos mencionados na Secção 12-7, o metano (CH_4) não reage com água. A amônia e a própria água se comportam de forma intermediária.



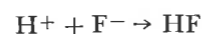
12 — 11. Preparação dos haletos de hidrogênio.

A. A partir dos elementos.

Quantidades consideráveis de cloreto de hidrogênio são preparadas industrialmente pela combinação direta de hidrogênio e cloro. Os outros haletos de hidrogênio podem também ser preparados desta maneira, mas os elementos livres são demasiadamente caros para o uso comercial. Alguns aspectos das reações entre o hidrogênio e cada um dos halogênios foram considerados no capítulo VIII. Estas reações não serão mais discutidas aqui.

B. A partir de haletos salinos.

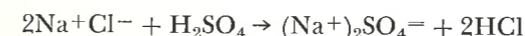
O fluoreto de hidrogênio não ocorre em a natureza, e, embora possa ser preparado pela combinação dos elementos, tal processo não é empregado porque (1) o flúor é de manuseio perigoso e a combinação direta é vigorosa e difícil de ser controlada; (2) existe um método muito mais conveniente, empregado muitas vezes na preparação de compostos voláteis deste tipo. Este método consiste em juntar uma fonte de íons de hidrogênio (H^+) e uma fonte de íons fluoreto (F^-), expulsando por aquecimento o fluoreto de hidrogênio gasoso. Na ausência de água, ocorre a seguinte reação:



A fonte comercial mais comum de íons de hidrogênio é o ácido sulfúrico H_2SO_4 ; os íons fluoreto ocorrem abundantemente em a natureza, na forma de fluoreto de cálcio, CaF_2 , mineral conhecido pelo nome de fluorita.

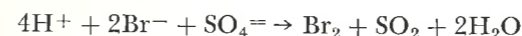
Encontram-se, em a natureza, grandes quantidades de haletos salinos. Sendo o cloreto de sódio uma das matérias primas mais baratas, é

natural que êle seja empregado como fonte de cloreto de hidrogênio. Um processo comum, empregado tanto no laboratório como na indústria, para produzir cloreto de hidrogênio consiste em tratar o cloreto de sódio sólido com ácido sulfúrico concentrado. A reação final pode ser formulada da seguinte maneira:



Na ausência de água, a reação se dá numa temperatura superior a 150°C , e o cloreto de hidrogênio é produzido na forma de gás.

Um problema de ordem prática, que deve ser sempre lembrado, é a separação dos haletos de hidrogênio dos reagentes usados. Felizmente, o ácido sulfúrico é tão pouco volátil que, mesmo a 150°C , o cloreto de hidrogênio é praticamente puro. Os íons sulfato têm uma afinidade considerável por elétrons adicionais, podendo remover estes tanto do íon brometo quanto do iodeto. Desta maneira, além dos haletos de hidrogênio, forma-se o halogênio livre e dióxido de enxôfre. Para o caso do brometo ocorre a reação:



Empregando-se ácido fosfórico em lugar do ácido sulfúrico, evita-se a contaminação por bromo e dióxido de enxôfre. O ácido fosfórico não remove elétrons do íon haleto. Com fluoreto ou cloreto, não ocorre decomposição do íon sulfato.

12 — 12. Variações de energia na reação de ácido sulfúrico com haletos de sódio

Na Tabela 12 — 4, apresentamos um conjunto de relações energéticas envolvidas na formação

dos quatro haletos de hidrogênio por meio deste tipo de reação. Note-se o fato bastante surpreendente de que as primeiras três destas reações ocorrem com absorção de energia calorífica (Tabela 12 — 4, coluna 2). Isto é, em cada uma destas reações, deve-se fornecer calor para manter a mistura de reação à temperatura constante. Caso contrário, a temperatura tenderá a cair conforme o haleto de hidrogênio fôr sendo produzido.

Como foi ressaltado no Capítulo VIII, a tendência de uma reação ocorrer é medida pela variação da energia livre, ao invés de pelo calor total absorvido ou produzido. Em cada um dos quatro casos verifica-se que realmente há uma diminuição de energia livre (Tabela 12 — 4, coluna 3), o que é necessário para que uma reação seja espontânea.

Isto significa que a reação pode fornecer trabalho útil empregando-se um dispositivo adequado. Se a reação fôr executada num tubo de ensaio ou num Becher, não há produção de trabalho útil. Quando a reação é executada numa cela elétrica, (Capítulo X), você deve lembrar que é possível produzir energia elétrica a partir da energia útil (energia livre), a qual pode ser empregada, por exemplo, para dar a partida num automóvel.

Se, para o caso do HF na Tabela 2 — 4, são absorvidos 3,3 kcal de energia, sem realização de trabalho útil, uma quantidade ainda maior de energia deverá ser absorvida quando houver produção deste trabalho útil pela reação. Se tal não acontecer, a lei da conservação da energia estaria sendo violada. A energia total absorvida, quando há produção de trabalho útil, será, então:

$$3,3 - (-9,6) = 12,9 \text{ kcal/mol}$$

no HF, para levar os produtos ao mesmo estado

Tabela 12 — 4

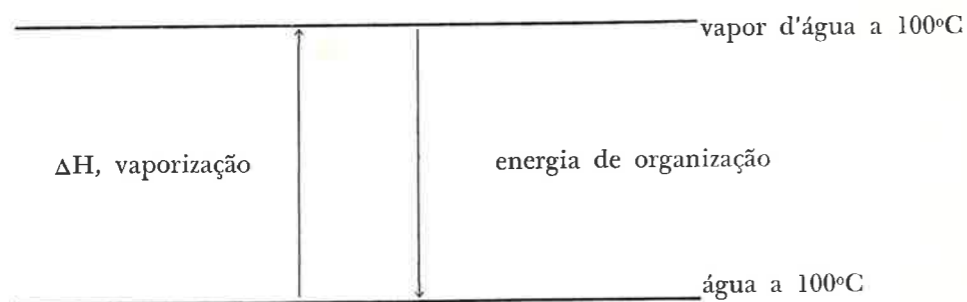
Variações de energia em reações de haletos de sódio com ácido sulfúrico a 150°C (kcal/mol de HX)

Haleto de hidrogênio (HX)	Energia de reação* kcal/mol	Energia livre padrão kcal/mol	Energia de organização padrão kcal/mol
HF	+ 3,3	- 9,6	+ 12,9
HCl	+ 7,7	- 5,2	+ 12,9
HBr	+ 8,9	- 7,3	+ 16,2
HI	- 5,9	- 12,1	+ 6,2

* Convém lembrar que, no capítulo VIII, foi dito que o + representa energia absorvida, enquanto um - indica energia libertada.

final. Esta última quantidade foi por nós denominada de energia de organização. (Tabela 12 - 4 e Secção 8-10).

Se refletirmos atentamente sobre estes fatos, chegaremos à conclusão que eles nos são mais familiares do que possa parecer à primeira vista. Quando a água ferve e é convertida em vapor, há absorção de energia o que significa que o vapor, em relação à água líquida, está "mais alto na ladeira", energeticamente falando. Apesar do fato da vaporização ser um processo que corresponde a "subir a ladeira", a água lentamente se transforma em vapor quando deixada num recipiente aberto. Por quê? Por que o vapor é mais desorganizado do que a água, e a energia absorvida na transformação da água em vapor é compensada pela maior liberdade (desorganização) do vapor. Quando o vapor se condensa, transformando-se em água (mais organizada), o calor de vaporização é libertado neste processo inverso.



Talvez uma analogia mais grosseira facilite melhor a compreensão deste fenômeno. Se uma bola de borracha é cheia com um gás, por exemplo hélio, e depois o balão é solto, um jato de gás sairá pela sua boca. Isto pode ser feito de tal maneira que o balão suba, e, portanto, realize trabalho útil. No ponto mais alto do seu vôo, o balão possuirá mais energia do que possuía no início. O hélio, porém, se acha agora espalhado pelo ar, não sendo mais utilizável. O ganho de energia do balão foi compensado pela perda de energia do hélio, quando este espalhou-se no ar.

Agora, voltemos à reação ácido sulfúrico-haleto. Podemos, agora, explicar por que a reação é mais eficiente a 150°C do que à temperatura ambiente. Um aumento de temperatura aumenta a desordem. Assim, os líquidos se transformam em gases mais facilmente quando se aumenta a temperatura. Um estudo detalhado da energia

de organização revela, realmente, que ela é aproximadamente proporcional à temperatura absoluta. A energia de reação, por outro lado, não varia muito com a temperatura.

Do ponto de vista estrutural, a reação é um processo no qual um próton, H^+ , é transferido do ácido sulfúrico para um íon haleto negativo. Porque o próton estaria numa posição mais favorável numa situação do que na outra? Para explicar isto, observemos que o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , constitui, em comparação com os outros participantes da reação, um sistema altamente organizado. Os íons haleto são menos organizados do que o ácido sulfúrico. Os haletos de sódio, e o sulfato de sódio, entretanto diferem pouco no que se refere à extensão de sua organização. Em poucas palavras, os prótons são transferidos de um sistema altamente organizado, ácido sulfúrico, para um sistema que possui um grau de organização mais baixo: o íon haleto.

12 - 13. Soluções aquosas dos haletos de hidrogênio.

Embora à temperatura ambiente não se possa isolar um composto definido entre água e cloreto de hidrogênio, há provas evidentes de que estas duas substâncias reagem entre si. O cloreto de hidrogênio, comparado a outros gases, é muito solúvel em água. Além disto, o calor de dissolução de HCl em água é muito maior do que a maior parte dos calores de dissolução observados. Isto indica que deve haver fortes interações entre as moléculas de água e as de HCl.

A Tabela 12 - 5 apresenta as concentrações dos haletos de hidrogênio em suas soluções saturadas. (Incluiu-se o dióxido de carbono e o oxigênio como exemplos de gases muito menos solúveis.)

Geralmente, os haletos de hidrogênio são distribuídos comercialmente em solução aquosa, uma vez que a água constitui um veículo relativamente barato e leve. Para encerrar 17 moles

de cloreto de hidrogênio num recipiente de 1 litro, isento de água, seria necessária uma pressão de cerca de 350 atmosferas, e portanto uma garrafa de paredes metálicas muito grossas.

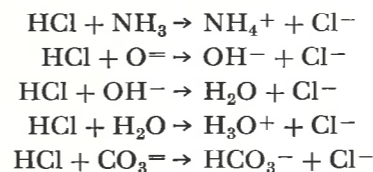
Tabela 12 - 5

Solubilidade dos haletos de hidrogênio em água a 25°C (1 atm)

Gás	g/100 g de H_2O	moles/litro de solução
HF	infinito	—
HCl	71,0	13,7
HBr	193,	14,2
HI	234 (10°C)	—
CO_2	0,145	0,033
O_2	0,004	0,0013

12 - 14. Reações dos haletos de hidrogênio.

A. Como fontes de prótons.



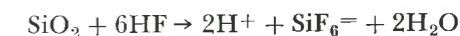
Das reações de preparação dos haletos de hidrogênio, concluímos que os íons haleto podem remover prótons do ácido sulfúrico. Substâncias que tenham uma atração ainda maior pelos prótons do que os íons haleto podem, por sua vez, remover prótons das moléculas dos haletos de hidrogênio. Provavelmente os usos industriais mais importantes destes haletos de hidrogênio provenham de sua capacidade de fornecer prótons. Em cada uma destas reações o próton deixa o íon cloreto e se associa com um par de elétrons não compartilhado de algum outro íon ou de uma molécula. Todas estas reações são extremamente rápidas, requerendo, geralmente, apenas alguns segundos para se completar. Os detalhes deste tipo de reação, que envolvem a transferência de um próton de um par de elétrons para outro, serão tratados no Capítulo XIV.

O ácido clorídrico é usado em grande escala nestas reações. Ele é barato, de fácil obtenção, e constitui, por isto, um produto químico de grande importância industrial. Outros haletos de hidrogênio são mais caros, e por isto menos usados como fontes de prótons em reações químicas.

O fluoreto de hidrogênio possui o íon negativo menor de todos, e portanto entrega menos facilmente o seu próton.

B. Como fontes de íons haleto.

Os haletos de hidrogênio também são importantes como fontes de íons haleto para diversas reações. Assim, o fluoreto de hidrogênio reage com o dióxido de silício, formando um íon solúvel em água: $SiF_6^{=}$.

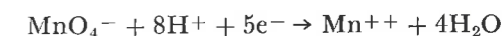


Desta maneira, é possível solubilizar, por meio de HF, a sílica. O vidro é uma mistura complexa de silicato e sílica, $(SiO_2)_x$. Como o HF reage tanto com a sílica quanto com os silicatos, dando produtos solúveis, a reação pode ser usada para marcar e gravar vidros. Muitas das marcas existentes em aparelhos de laboratório, como termômetros, cilindros graduados, buretas, etc., são produzidas por tratamento com uma solução aquosa concentrada de HF.

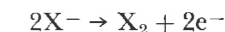
Se a reação entre HF e SiO_2 for executada na presença de uma quantidade muito pequena de água, formar-se-á um composto entre silício e flúor, SiF_4 , que é um gás à temperatura ambiente. Tal reação é a base de um processo para volatilizar areia e argila, deixando como resíduo substâncias diferentes do silício. Um composto algo semelhante de urânio, UF_6 , também é volátil (P. E. = 56°C), sendo usado durante a separação dos seus isótopos em escala industrial.

C. Como fontes de elétrons.

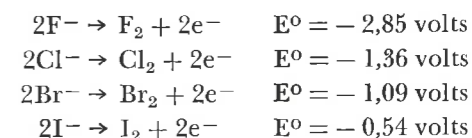
O íon permanganato, MnO_4^- , de uma cor violeta profunda, pode ser reduzido, em solução ácida, ao íon Mn^{++} , incolor.



O E^0 para esta meia-reação é +1,52 volt. As quatro meias-reações do tipo:



têm os seguintes valores de E^0 :



No caso do Cl^- , do Br^- ou do I^- , a reação total terá um E^0 positivo, e portanto estes haletos

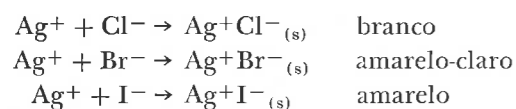
podem servir como fonte de elétrons para a redução do MnO_4^- . O íon fluoreto, porém, não é suficientemente poderoso para realizar esta redução.

Tabela 12 — 6

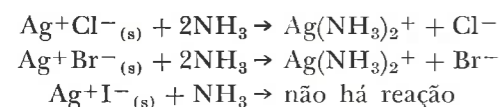
Oxidação de haletos de hidrogênio por meio de permanganato	
Composto	Observação
H-F	Não há variação de cor nem reação aparente.
H-Cl	A coloração violeta do MnO_4^- desaparece muito lentamente.
H-Br	A coloração violeta do MnO_4^- é substituída rapidamente pela cor característica do bromo.
H-I	Reação quase imediata, com descoloração da solução de permanganato e formação de iodo.

12 — 15. Identificação dos íons haleto.

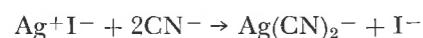
Algumas das reações dos haletos de hidrogênio ou dos íons haleto correspondentes podem ser usadas na sua identificação. Assim, enquanto a maior parte dos haletos são solúveis em água, a solubilidade dos sais de prata decresce do fluoreto de prata, solúvel, para o iodeto de prata, que é o menos solúvel dos três haletos insolúveis. Embora estes haletos possuam colorações ligeiramente diferentes, não se pode confiar numa identificação por meio das cores.



As solubilidades dos mesmos em amônia constituem um auxílio para a identificação, uma vez que o Ag^+Cl^- é muito solúvel, o Ag^+Br^- bem menos, e o Ag^+I^- é insolúvel.



O Ag^+I^- , no entanto, dissolve-se facilmente numa solução que contenha íons cianeto, CN^- .

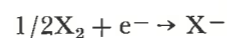


Uma solução aquosa de nitrato de prata, $Ag^+NO_3^-$ é uma fonte conveniente de íons de prata para as reações acima. A adição de um pouco de ácido nítrico impedirá a precipitação

da maior parte dos outros sais insolúveis de prata, sem afetar a precipitação dos haletos.

12 — 16. Fonte, propriedades e preparação dos halogênios.

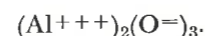
Devido à sua reatividade química, que pode ser percebida por intermédio dos valores relativamente altos de E^0 para as reações do tipo:



os halogênios não são encontrados livres em a natureza. No entanto, formam uma grande variedade de compostos. A abundância de compostos iônicos cristalinos dos halogênios deu origem ao seu nome (do grego "halos", sal, e "genos", gerador).

Na Secção 12-12, já foi visto que um agente oxidante, como MnO_4^- em solução ácida, pode ser usado para preparar Cl_2 , Br_2 ou I_2 a partir dos haletos correspondentes.

Os principais depósitos de flúor ocorrem no mineral insolúvel fluorita $Ca^{++}(F^-)_2$, assim como na criolita, $Na^+_3(AlF_6^-)$ a qual, no estado fundido, é usada como solvente na separação eletrolítica do alumínio do seu óxido



O elemento recebeu seu nome devido à sua presença no composto fluorita.

O cloro (da palavra grega "chloros", que significa "verde"), é encontrado combinado com os íons de potássio, sódio, magnésio, cálcio e prata, em quantidades variáveis. Cerca de 2,5 % do peso da água do mar são constituídos de cloreto de sódio, e existem depósitos naturais de sal gema sólido em várias partes do mundo. No Texas e no Michigan, encontram-se depósitos subterrâneos de salmoura (solução concentrada de cloreto de sódio).

O bromo (da palavra grega "bromos", que significa "mau cheiro") tem sido extraído de vastos depósitos dos sais de sódio, potássio e magnésio, existentes na Alemanha e no Michigan. Hoje em dia, porém, a maior parte da necessidade comercial é suprida com bromo extraído da água do mar.

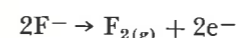
A principal fonte de iodo é constituída de iodato de sódio, $Na^+IO_3^-$, encontrado como impureza em depósitos de nitrato de sódio, $Na^+NO_3^-$, existentes no Chile. A Tabela 12 — 7 fornece um resumo de algumas das propriedades dos membros da família dos halogênios.

Tabela 12 — 7

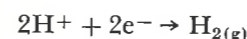
	Propriedades dos halogênios			
	Flúor	Cloro	Bromo	Iodo
Estado físico (CNTP)	gás	gás	líquido	sólido
Côr	amarelo-claro	verde-amarelado	vermelho-acastanhado	violeta
P.E. (°C)	-188	-34,0	58,8	184 (sublima)
Distância internuclear (Å)	1,418	1,988	2,28	2,666
Raio covalente (Å)	0,71	0,99	1,14	1,33

O flúor pode ser preparado removendo-se um elétron do íon fluoreto. No entanto, nenhum agente químico oxidante é suficientemente forte para consegui-lo, uma vez que o F^- é o íon do elemento mais eletronegativo. Necessitam-se métodos eletrolíticos. O método mais prático é aquele desenvolvido pelo químico francês *Henri Moissan*; consiste na eletrólise de uma solução de fluoreto de potássio em fluoreto de hidrogênio anidro. As reações são as seguintes:

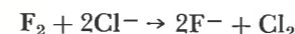
Elétrodo positivo:



Elétrodo negativo:

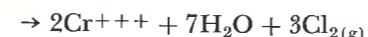


Os outros halogênios também podem ser preparados por eletrólise. O cloro pode ser preparado no laboratório por oxidação química do íon cloreto. Poder-se-ia usar flúor molecular para este fim, mas o reagente é demasiadamente caro e a reação muito enérgica.



$$E^0 = + 1,49 \text{ volts}$$

Empregam-se agentes mais brandos, como íons permanganato em solução ácida, ou íons dicromato em solução ácida, para remover elétrons dos íons cloreto.

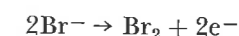


$$E^0 = + 0,01 \text{ volts}$$

Comercialmente, grandes quantidades de cloro são preparadas por eletrólise de soluções satura-

das de NaCl ou de cloreto de sódio fundido (Fig. 11 — 11).

Os íons brometo são convertidos, mais facilmente ainda, em bromo livre, sendo necessário inclusive tomar cuidado para que a reação não prossiga, formando íons bromato, BrO_3^- .

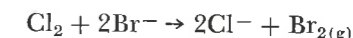


$$E^0 = - 1,09 \text{ volts}$$

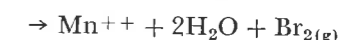


$$E^0 = - 1,44 \text{ volts}$$

No laboratório, os reagentes usuais para a remoção de elétron do brometo são cloro ou dióxido de manganês em solução ácida.

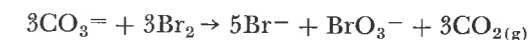


$$E^0 = + 0,27 \text{ volts}$$



$$E^0 = + 0,19 \text{ volts}$$

O tratamento da água do mar com cloro produz uma solução aquosa diluída de bromo. Passa-se ar através desta solução para arrastar o bromo e conduzi-lo para uma solução de carbonato de sódio, com o qual ele reage.

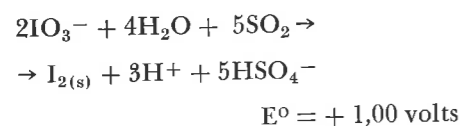


A solução de brometo e bromato é evaporada até secar completamente. A seguir, o bromo é libertado de uma solução ácida contendo os íons bromato e brometo.

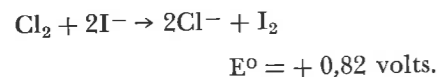


$$E^0 = + 0,43 \text{ volts}$$

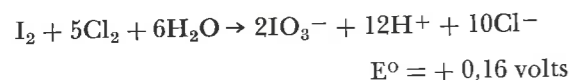
Não existem fontes muito ricas de íons iodeto. O iôdo geralmente é encontrado na forma iodato, IO_3^- . Pode-se obter iôdo livre reduzindo os íons iodato com dióxido de enxôfre.



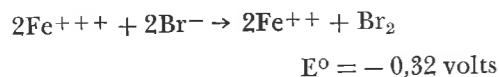
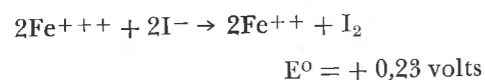
Um método usual de laboratório para a preparação de iôdo é a reação de íons iodeto com cloro.



Usando-se excesso de cloro, e não sendo o iôdo imediatamente separado da mistura de reação, ocorrerá outra reação:



Outro reagente que pode ser usado é o íon de ferro (III), (Fe^{+++}), que tem poder suficiente para remover elétrons do iodeto, mas não do brometo. Compare as duas reações:



12 — 17. Reações dos halogênios.

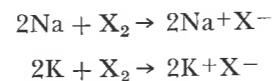
A. Com metais e não-metais.

A reatividade dos halogênios com outros elementos decresce na seguinte ordem:

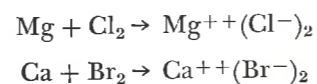


conforme se espera dos valores de E° . O flúor reage violentamente com quase todas as substâncias num esforço para captar elétrons. Isto constitui um problema no armazenamento de flúor. Na prática, porém, verifica-se que muitos metais, como cobre, ferro ou níquel, por exemplo, podem ser empregados para este fim, pois o flúor reage com o metal formando-se o fluoreto correspondente, que evita que a reação prossiga à temperatura usual.

Os haletos de hidrogênio reagem violentamente com os elementos de baixa eletronegatividade (por exemplo do Grupo I).



A reação com os elementos do Grupo II é um pouco menos violenta:

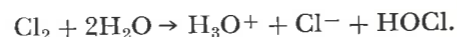


De fato, o cloro reage com quase todos os metais, assim como com alguns não metais, como enxôfre e fósforo; com estes ele forma compostos de caráter consideravelmente covalente.

B. Com água.

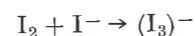
O flúor reage violentamente com água, produzindo fluoreto de hidrogênio, oxigênio, ozônio (O_3), além de outros produtos.

O cloro é pouco solúvel em água (0,7 g/100 g de H_2O ou 0,1 mol/l); ele reage, dando íons cloreto e hipoclorita (OCl^-). A ação descolorante da água de cloro é devida à formação de ácido hipocloroso, HOCl .



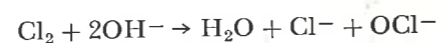
O descoloramento de uma substância colorida por um composto como HOCl provém da reação das duas substâncias, formando-se novos compostos, os quais não absorvem mais a luz visível.

O bromo reage com a água de maneira semelhante ao cloro, mas a reação é mais morosa. O iôdo é muito pouco solúvel em água. A solubilidade pronunciada do iôdo em soluções de iodeto de potássio é devida à formação de um íon complexo solúvel, chamado triiodeto.

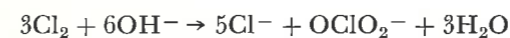


C. Com bases fortes.

Soluções diluídas de íons hipoclorito [íons cloreto (I)], obtidas pela eletrólise de água salgada e na qual o cloro resultante e os íons OH^- reagem entre si, são muito empregadas como um antisséptico poderoso. A mesma reação

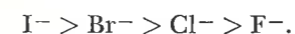


ocorre se borbulharmos cloro através de uma solução fria de hidróxido de sódio diluído. Em solução concentrada e a quente, ocorre, outra reação formando-se íons clorato [clorato (V)].

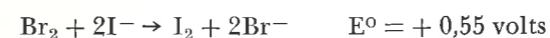
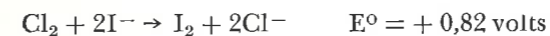


D. Com outros halogênios.

A ordem de reatividade dos haletos como doadores de elétrons, é justamente o inverso de sua ordem de reatividade na qualidade de receptores de elétrons. Esta é:



O íon fluoreto não entrega elétrons a nenhuma outra substância, mas o iôdo é facilmente separado de uma solução de iodeto por qualquer dos outros três halogênios.



O cloro também liberta bromo de brometos.



BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

Campbell, J. A., "Structural Chemistry", *J. Chem. Ed.*, 25, 558 (1948).

Pauling, L., "Porque o ácido fluorídrico é um ácido fraco?" *J. Chem. Ed.*, 33, 16 (1956).

PROBLEMAS

- Os pontos de ebulição do hidrogênio diatômico, H_2 , e do deutério, D_2 , são $20,4^\circ \text{K}$ e $23,6^\circ \text{K}$, respectivamente (pressão de 760 mm). Considerando os fatores que influem sobre os pontos de ebulição, estas baixas temperaturas correspondem ao que se espera de sua estrutura? Explique. A quais destes fatores atribuiria você o ponto de ebulição mais alto do D_2 ?
- Como você poderia provar que um dos elementos constituintes da madeira é o hidrogênio?
- Hidretos metálicos, como hidreto de lítio e hidreto de sódio, são geralmente preparados pela combinação direta dos elementos. Escreva uma equação balanceada para a preparação de um deles.
- O hidreto de lítio funde a 680°C . Esperaria você que ele fosse iônico? Explique. O LiH reage com água; escreva uma equação iônica balanceada para a reação.
- O ponto de fusão do hidreto de cálcio é 675°C . Suas propriedades seriam semelhantes às do hidreto de lítio ou do hidreto de sódio? Explique. Escreva uma equação balanceada para a reação entre hidreto de cálcio e água.
- Escreva as equações balanceadas para a preparação de HCl pela:
 - combinação direta dos elementos.
 - reação entre $\text{K}^+\text{Cl}^-_{(\text{s})}$ e ácido sulfúrico.
 - reação entre metano e cloro gasoso.
- Um estudante recebeu um sal puro com a informação de que não poderia haver nenhum íon a não ser os seguintes: Ca^{++} , Na^+ , F^- , I^- . Após dissolver o sal em água, ele aqueceu a solução e adicionou ácido sulfúrico concentrado. O resultado foi uma solução límpida, incolor. Qual era o sal?
- Adiciona-se bromo líquido a uma solução aquosa de Na^+Cl^- e Na^+I^- . Depois, junta-se tetracloreto de carbono, (CCl_4), e agita-se vigorosamente a solução. Aparece uma cor violeta na camada de CCl_4 . Escreva uma equação que explique a reação que ocorreu.
- Nas reações seguintes, sublinhe as espécies (isto é, moléculas ou íons) nas quais o número de oxidação aumenta e marque com um círculo as espécies que o número de oxidação diminui:
 - $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$
 - $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{I}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{++} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{I}_2$
 - $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$
 - $\text{Ca}^{++} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$
 - $2\text{Fe}^{+++} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + \text{I}_2$
- Ordene os compostos seguintes na ordem crescente da polaridade de suas ligações: LiF , HF , HCl , CH_4 , NH_3 , PH_3 .
- O hexafluoreto de enxôfre (SF_6) é um composto estável, mas o hexacloreto de enxôfre nunca foi preparado (SCl_6). No entanto, foi

- possível* preparar o tetracloreto de enxôfre (S_{Cl}₄). Dê uma razão provável para êste fato.
12. Escreva uma equação balanceada para a reação entre vapor de bromo (Br₂) e:
- um elemento do grupo I.
 - um elemento do grupo II.
 - fósforo (P₄).
 - solução aquosa de K⁺I⁻.
 - cloro gasoso.
13. Escreva uma estrutura de Lewis para HOBr (ácido hipobromoso; o átomo central é o oxigênio). A molécula seria linear ou angular? Por quê?
14. O iôdo (I₂) geralmente é preparado, no laboratório, por aquecimento de um composto iônico de iôdo, como o Na⁺I⁻ com ácido sulfúrico concentrado. Escreva a equação balanceada, admitindo que não se forme HI. O iôdo *sublima* e condensa numa superfície fria. Explique o termo *sublima*. Que outro composto bem conhecido sublima?
15. Quantas gramas de nitrato de prata (Ag⁺NO₃⁻) serão necessárias para precipitar completamente os íons Cl⁻ de 30 ml de uma solução de Na⁺Cl⁻ cuja concentração é 0,20 moles/litro?
16. O salitre do Chile (Na⁺NO₃⁻) contém cerca de 0,25 % em peso de iodato de sódio (Na⁺IO₃⁻). Um mol de Na⁺IO₃⁻ produz 0,50 moles de I₂. Quantas gramas de I₂ podem ser obtidas de 1 kg de salitre do Chile?
17. Calcule o número de litros de HCl produzi-
- dos (nas condições normais de pressão e temperatura) quando dois moles de H₂ reagem com excesso de Cl₂. Qual seria o volume de HCl a 400 mm de pressão e a 20° C?
19. Quantas gramas de Na⁺F⁻ podem ser formadas pela combinação de 20,0 g de sódio puro e 10,0 litros de F₂? A reação se efetua nas condições normais de pressão e temperatura.
20. Quantas gramas de Br₂ devem ser misturadas com 100 ml de uma solução 0,50 M de Na⁺I⁻ para que todo o iôdo seja libertado?
21. Trinta gramas de quartzo (SiO₂) puro são completamente dissolvidos por um excesso de HF. Quantas gramas de H₂O são formadas no processo?
22. Determinar a porcentagem em peso de flúor na criolita, (Na⁺)₃(AlF₆⁼).
23. Um composto é analisado, verificando-se que êle é constituído de 24 % de carbono e 76 % de flúor:
- qual é a fórmula empírica do composto?
 - qual é a fórmula molecular do composto, se o seu peso molecular é igual a 100?
24. Faça o balanceamento da equação abaixo:
- $$\text{AsH}_3 + \text{K} + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{K} + \text{Cl}^-$$
- Quantas gramas de K⁺ClO₃⁻ são necessárias para formar 142 gramas de H₃AsO₄?
25. Adicionando-se excesso de SO₂ gasoso (incolores) a uma solução de permanganato de potássio (violeta), obtém-se uma solução incolor. Explique.

REATIVIDADE QUÍMICA E CONCENTRAÇÃO

CAPÍTULO 13

Reatividade é a capacidade de uma substância reagir com outra. Esta capacidade é governada por tôdas as propriedades de todos os reagentes e produtos, e por tôdas as condições nas quais a reação ocorre. A reatividade química apresenta dois fatores principais: 1) a velocidade com que a reação se dá e, 2) a extensão da reação química. Por extensão designamos a composição molar da mistura de reação quando não houver mais variação de composição (veja também pág. 282). A velocidade da reação é determinada principalmente pela energia de ativação, enquanto a extensão da reação depende da diferença entre as energias livres dos reagentes e dos produtos. Esta diferença de energia livre é o valor ΔF que foi discutido no Capítulo VIII. No presente Capítulo, vamos restringir nossa discussão ao segundo destes aspectos da reatividade química, ou seja a extensão da reação. Vamos supor que não haja limite de tempo para cada reação ocorrer e se completar.

13 — 1. Comparação de reatividade.

Para iniciar nossas considerações escolheremos um conjunto de substâncias que reagem formando produtos insolúveis. Consideremos, por exemplo, três íons negativos diferentes: fluoreto (F⁻), oxalato (C₂O₄⁼) e carbonato (CO₃⁼). Cada um destes íons reage com o íon de cálcio formando um composto pouco solúvel em água. O efeito final é a união de íons de cálcio com íons negativos, formando-se um sólido cristalino, o qual separa-se da solução quando se adiciona um número suficiente de íons. Neste momento, designamos por reatividade a concentração mínima de íons de cálcio necessária para precipitar um sal insolúvel de um determinado íon negativo. Quanto menor a concentração de íons de cálcio

necessária, tanto mais reativo é o íon negativo. Esta reatividade pode ser medida experimentalmente adicionando-se uma solução de íons de cálcio a uma solução de íons negativos, até que um sólido cristalino comece a separar-se da solução.

Poder-se-ia executar uma experiência da seguinte maneira: em cada um de três tubos de ensaio, coloca-se uma solução aquosa do sal sódico de um dos três íons negativos. A cada um destes tubos de ensaio adiciona-se quantidades medidas de uma solução concentrada de algum sal solúvel de cálcio, por exemplo, cloreto de cálcio. A comparação experimental pode ser simplificada se tôdas as três soluções dos íons negativos tiverem a mesma concentração, e se usarmos o mesmo volume de solução em cada um dos três tubos de ensaio. Na Tabela 13 — 1 estão reunidos, na coluna "Íon neg. 0,1 M", os resultados obtidos quando se adiciona íons de cálcio a cada um dos tubos de ensaio sendo a concentração do sal sódico do íon negativo, nestes tubos, de 0,1 moles por litro. Os números desta coluna representam as concentrações molares de íons de cálcio no ponto em que o sal insolúvel de cálcio começa a precipitar da solução.

Na coluna encabeçada por "Íon neg. 0,1 M", os íons negativos foram arranjados de tal maneira, que a menor concentração de íons de cálcio necessária para a precipitação esteja no alto da coluna, estando os outros números em ordem decrescente. Isto significa que o íon fluoreto pode reagir com uma concentração menor de íons de cálcio do que os outros dois íons da tabela. Dizemos, portanto, que a seqüência que está abaixo de "Íon neg. 0,1 M" está na ordem decrescente das reatividades. Por isto, podemos concluir que o oxalato é menos reativo que o fluoreto, porém mais do que o carbonato.

É fácil demonstrar que esta ordem de reativi-

Tabela 13 - 1

Ion negativo	Sal precipitado	Concentração molar de íons Ca^{++} em		
		Ion neg. 0,1M	Ion neg. 0,01M	Ion neg. 0,001M
F ⁻	Ca ⁺⁺ (F ⁻) ₂	4 × 10 ⁻⁹	4 × 10 ⁻⁷	4 × 10 ⁻⁵
C ₂ O ₄ ⁼	Ca ⁺⁺ C ₂ O ₄ ⁼	2,5 × 10 ⁻⁸	2,5 × 10 ⁻⁷	2,5 × 10 ⁻⁶
CO ₃ ⁼	Ca ⁺⁺ CO ₃ ⁼	9 × 10 ⁻⁸	9 × 10 ⁻⁷	9 × 10 ⁻⁶

dade pode ser alterada. Na coluna seguinte da Tabela 13 - 1, encabeçada por "Ion neg. 0,01 M", a experiência que acabamos de descrever foi repetida, mas com uma concentração de íons negativos de 0,01 moles por litro. Da mesma maneira, a coluna apresenta as menores quantidades de íon de cálcio necessárias para formar o primeiro traço de precipitado. Nesta coluna, o oxalato é mais reativo do que o fluoreto. Na coluna à direita da tabela, encabeçada por "Ion neg. 0,001 M", a mudança é ainda mais drástica, sendo agora a ordem decrescente de reatividades a seguinte: oxalato-carbonato-fluoreto. Se usarmos uma das colunas desta tabela para agruparmos um grupo de substâncias na ordem de suas reatividades, esta será aplicável somente para um valor particular da concentração. Evidentemente uma generalização mais ampla exige ou mais informações ou outro critério.

O que verificamos aqui é que as reatividades relativas de substâncias em solução são influenciadas em parte por suas concentrações. Quando as concentrações são alteradas, a ordem de reatividade também pode mudar. Nosso problema é achar um modo de organizar as informações sobre as reações de tal maneira que a reatividade possa ser descrita sistemática e eficientemente. Veremos que existe um modo de relacionar certas variações de energia com a reatividade, a qual nos fornece a base necessária para respondermos à pergunta: "Podemos prevêr que uma reação proposta realmente ocorra?"

Nossa discussão chegará mais rapidamente a uma conclusão se começarmos com uma reação específica, ao invés de uma formulação geral. Consideremos uma reação que mencionamos no Capítulo VIII - a reação na qual o iodeto de hidrogênio é formado a partir de seus elementos.

13 - 2. Formação de iodeto de hidrogênio a partir de hidrogênio e iodo.

No Capítulo VIII, vimos que o hidrogênio reage espontaneamente com flúor, cloro e bromo,

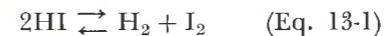
com formação dos haletos de hidrogênio correspondentes, havendo, simultaneamente, uma diminuição de energia livre. Para o caso de hidrogênio e iodo, porém, vimos que o ΔF^0 para a reação era positivo. Por isto, dissemos, na pág. 154 que "o iodeto de hidrogênio é instável e eventualmente se decompõe em seus elementos livres". Significa isto que o hidrogênio e o iodo são inertes quanto à formação de iodeto de hidrogênio?

Esta pergunta pode ser respondida pela experiência. Quando hidrogênio gasoso é colocado em contacto com iodo ocorre na realidade uma reação, formando-se algum iodeto de hidrogênio. Por outro lado, iodeto de hidrogênio puro se decompõe, parcialmente, em hidrogênio e iodo. (Convém lembrar que, nas págs. 26 e 27, consideramos uma situação semelhante com hidrogênio, nitrogênio e amônia).

Como é possível que ambas as reações, a de combinação e a de decomposição sejam simultaneamente possíveis? É claro que a reação, em cada caso, deve prosseguir até que seja obtida uma mistura intermediária de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio. A experiência confirma esta conclusão.

13 - 3. Energia livre e concentração.

Numa dada temperatura, qualquer mistura de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio reagirá até que seja atingida uma composição particular, na qual não ocorrerá nenhuma outra variação das quantidades das diversas substâncias que existem no sistema. Uma vez que qualquer destas misturas reage espontaneamente, a energia livre do sistema diminui. Se considerarmos a diminuição de energia livre para cada mol de HI formado ou decomposto, verificamos que a grandeza desta diminuição depende da composição da mistura - das relações dos números de moles de H₂ para I₂ e para HI, na reação cuja equação é:



Consideremos um sistema a 25° C, onde o iodo é um sólido e contribui somente com uma pequena parcela constante (0,0005 atm) para a pressão do sistema. Portanto, precisamos considerar somente as variações das pressões do HI e do H₂. A soma das pressões destas duas substâncias é a pressão total do sistema. A parcela de pressão resultante da contribuição do HI é denominada pressão parcial do HI, e a resultante do H₂ de pressão parcial do H₂. Se a pressão parcial de HI for 1,5 atm, e a pressão parcial de H₂ é

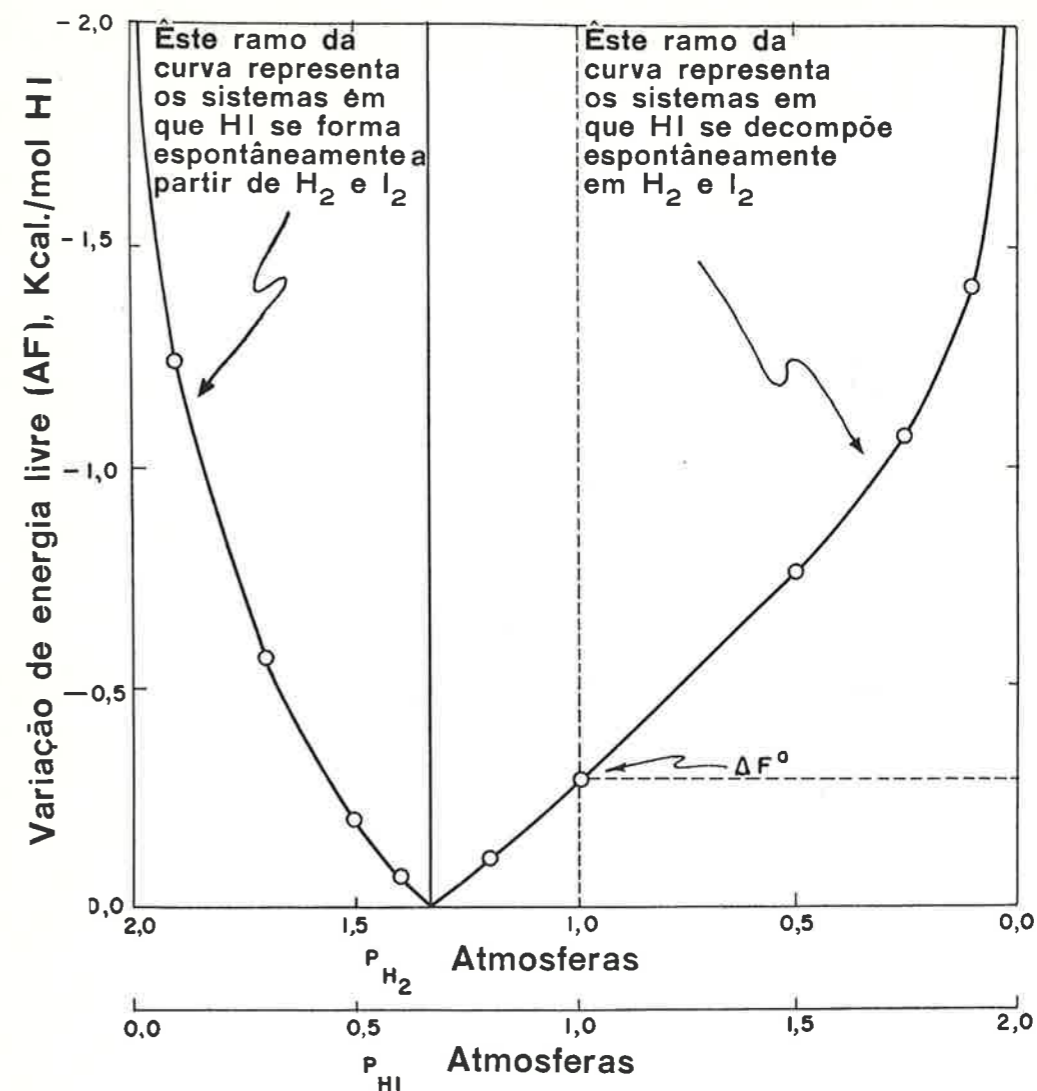


Figura 13 - 1. Variações de energia livre para misturas de H_{2(g)}, I_{2(s)} e HI_(g).
Pressão total: 2 atm
Temperatura: 25° C

0,5 atm, a variação de energia livre para a formação de um mol de H₂ por decomposição de um mol de HI será igual a -0,75 kcal - isto é, a reação é espontânea. Quando houver outra relação entre as pressões

$$(HI = 1,75 \text{ atm}; H_2 = 0,25 \text{ atm}),$$

a variação de energia livre será igual a -1,05 kcal/mol

de HI (ver Fig. 13 - 1).

Estes cálculos foram feitos para sistemas onde as pressões parciais de HI e H₂ não variam. Isto equivale a dizer que a quantidade total de HI

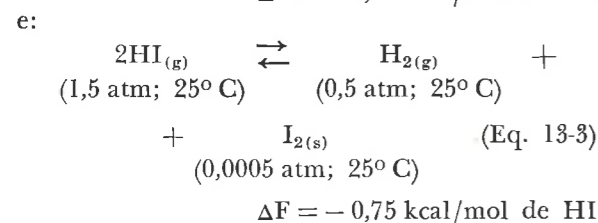
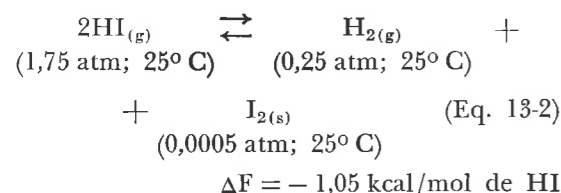
e H₂ existente na mistura é tão grande que a decomposição ou formação de um mol de HI não alterará as pressões parciais de HI e H₂.

A curva da Fig. 13 - 1 resume as variações de energia livre para um grande número de misturas diferentes de HI e H₂ gasosos em presença de I₂ sólido. Cada variação de energia livre (ΔF) colocada no gráfico resultou da equação:

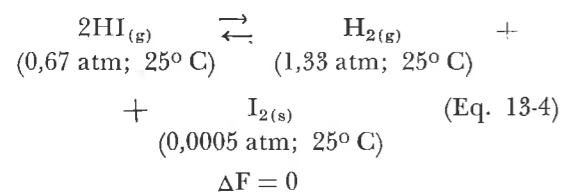
$$\Delta F = F_{\text{produtos (a 25° C e à pressão especificada)}} - F_{\text{reagentes (a 25° C e à pressão especificada)}}$$

Além disto, cada valor ΔF corresponde à transformação (formação ou decomposição) de um mol de HI.

As equações para as transformações mencionadas mais acima podem ser escritas da seguinte maneira:

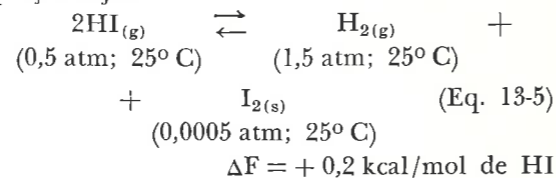


Para outros sistemas semelhantes, a diferentes pressões, os valores calculados de ΔF fornecem os pontos com os quais foi desenhada a curva do ramo à direita da Fig. 13 - 1. Para uma mistura de reação correspondente à equação:



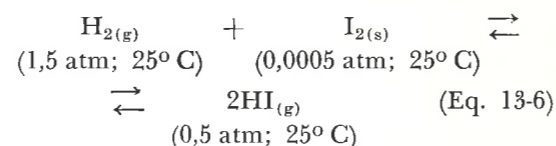
não há variação de energia livre. Mais tarde voltaremos a falar neste fenômeno.

Se fizermos um cálculo para a mistura cuja equação seja:



a variação de energia livre resulta positiva. Nestas pressões, o HI não se decompõe espontaneamente em H₂ e I₂. Uma vez que, na Fig. 13 - 1, constam apenas valores negativos de ΔF, êste ponto não aparece no gráfico.

Se invertermos a equação, escrevendo:



a variação de energia livre se torna negativa, podendo ser colocada no gráfico da Fig. 13 - 1. Cálculos adicionais, usando esta equação com outras pressões, dão os pontos com os quais obtve-se o ramo esquerdo da curva da Fig. 13 - 1.

Exercício: Desenhe um gráfico semelhante ao da Fig. 13 - 1, usando os mesmos dados desta figura, de maneira que seja possível colocar nêle também valores positivos de ΔF.

Note-se que, na Fig. 13 - 1, o lado esquerdo corresponde a sistemas onde o H₂ e o I₂ reagem espontaneamente formando HI. Quando a pressão de HI fôr nula, e a pressão de H₂ fôr 2 atmosferas, a variação de energia livre por mol de HI formado é infinita.

O lado direito do gráfico mostra as variações de energia livre para sistemas nos quais o HI se decompõe espontaneamente em H₂ e I₂. No extremo, à direita, onde o sistema é constituído de iodo sólido e HI (mas onde não há H₂), a diminuição de energia livre por mol de HI que se decompõe é infinita.

13 - 4. Variação de energia livre e pressão.

Na Fig. 13 - 1, consideramos sistemas nos quais a pressão total era de duas atmosferas (p_{H₂} + p_{HI}). Nesta pressão total, ΔF era nulo

quando a pressão de hidrogênio era 1,33 atmosferas e a pressão de iodeto de hidrogênio era 0,67 atmosferas (na presença de iodo sólido). A relação das pressões era 2 : 1.

Quando se considera uma outra pressão total qualquer, as variações de energia livre observadas são diferentes, por mol de HI. Por exemplo, se a pressão total de cada mistura de hidrogênio e iodeto de hidrogênio fôr igual a 0,5 atm, obteremos os valores de ΔF, por mol de HI, que estão reunidos no gráfico na Fig. 13 - 2. Como anteriormente, admitimos que não há variação nas pressões parciais, ou seja, consideramos sistemas que contenham muitos moles de H₂, I₂ e

HI. Note-se que agora as pressões parciais para as quais a variação de energia livre é nula são: p_{H₂} = 0,22 atm e p_{HI} = 0,28 atm. A relação é 0,8 : 1. Assim, mudando a pressão total do sistema, alteramos a relação das pressões parciais que correspondem ao valor ΔF igual a zero.

13 - 5. Energia livre padrão.

Na Secção 13-2, apresentamos a questão: o valor positivo de ΔF° para a reação:

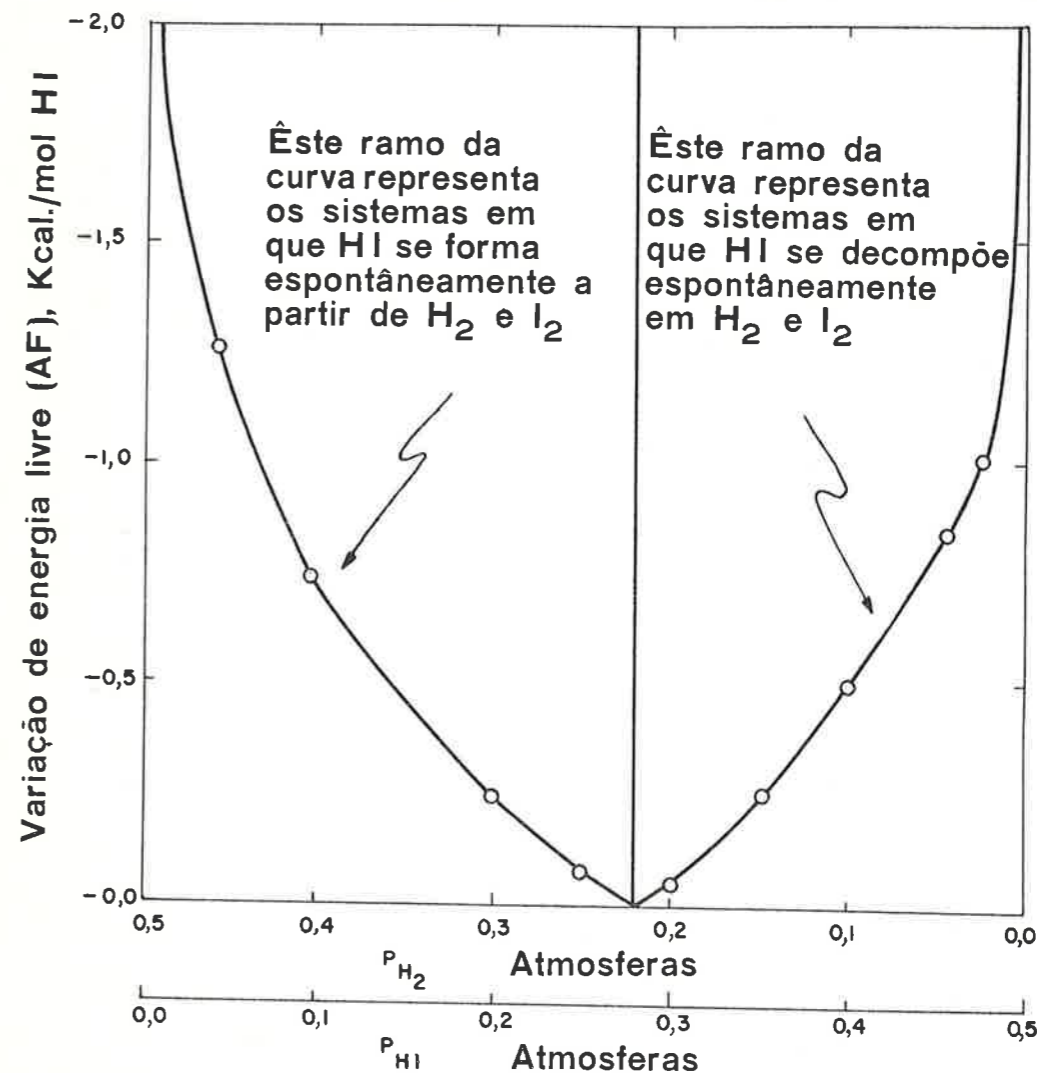
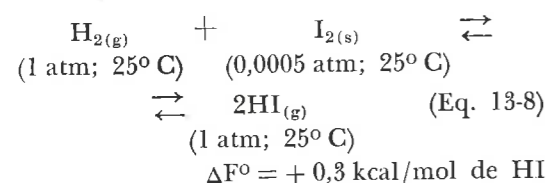


Figura 13 - 2. Variações de energia livre para misturas de H_{2(g)}, I_{2(s)} e HI_(g). Pressão total: 0,5 atm. Temperatura: 25° C

significa ou não, "que o hidrogênio e o iôdo são inertes no que se refere à formação de iodeto de hidrogênio"? Dissemos que a experiência respondia negativamente a esta pergunta. Em condições cuidadosamente controladas, a variação de energia livre por mol de HI formado ou decomposto pode ser modificada alterando-se as concentrações (ou pressões) dos reagentes e produtos.

Qual é, então, o significado dos valores de ΔF° reunidos na Tabela 10 - 5? Estas são energias livres padrão, calculadas para um conjunto de concentrações (ou pressões) dos reagentes e produtos. As condições arbitrárias geralmente usadas pelos químicos são concentrações 1 M para todos os reagentes e produtos em solução, e pressões de 1 atm para tôdas as substâncias gasosas. A temperatura usualmente especificada é de 25° C.

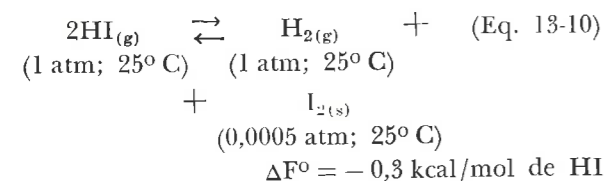
Desta maneira, os valores de ΔF° apenas nos indicam qual é a direção da reação espontânea num sistema que se encontre nestas condições-padrão. Se a energia livre padrão é positiva, a reação, da maneira como está escrita, vai para a esquerda. Para a reação que estivemos considerando, a equação é:



onde a energia livre padrão é:

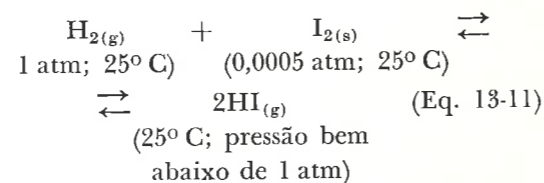
$$\Delta F^\circ = F_{\text{produtos (cada um a 1 atm e } 25^\circ \text{ C)}} - F_{\text{reagentes (cada um a 1 atm e } 25^\circ \text{ C)}} \quad (\text{Eq. 13-9})$$

Se a energia livre padrão é negativa, a reação, como está escrita, vai para a direita. Assim, a equação:



indica que, nas temperaturas e pressões indicadas, o HI se decompõe espontaneamente em H_2 e I_2 .

Como vimos, é possível inverter o processo alterando as condições. No caso do sistema hidrogênio-iôdo-iodeto de hidrogênio, se a pressão do iodeto de hidrogênio fôr reduzida para bem abaixo da pressão padrão, de tal modo que a equação se torne:



ΔF se torna negativo e o hidrogênio irá reagir espontaneamente com iôdo para formar iodeto de hidrogênio.

Se observarmos novamente a Fig. 13 - 1, verificaremos que as condições padrão, para ΔF° , surgem no ponto onde as pressões parciais de hidrogênio e iodeto de hidrogênio são ambas iguais a 1 atm. O gráfico mostra um valor negativo de ΔF° para a reação representada pela equação 13-10. A reação inversa (equação 13-8) deve ter um ΔF° positivo. O valor calculado na pág. 154 é + 0,3 kcal/mol de HI.

As tabelas de valores de ΔF° são úteis pelo fato de nos indicarem se determinadas reações podem ocorrer ou não espontaneamente. Se o ΔF° para uma reação fôr um número negativo, de valor absoluto grande, podemos estar certos de que a reação se dará espontaneamente na maioria das concentrações. Se fôr um número positivo grande, poderemos estar certos de que será necessário fornecer energia para que a reação ocorra. Se o ΔF° fôr um número pequeno, positivo ou negativo, a reação em questão pode ou não ocorrer espontaneamente, dependendo das concentrações dos componentes do sistema. A partir dos valores de ΔF° que se encontram nas tabelas, é possível calcular valores ΔF para outras concentrações. Estes cálculos, apesar de serem diretos, são demais complicados para o nível do presente curso.

13 - 6. Variação de energia livre no decurso de uma reação.

Até o momento estivemos considerando variações de energia livre em sistemas nos quais uma

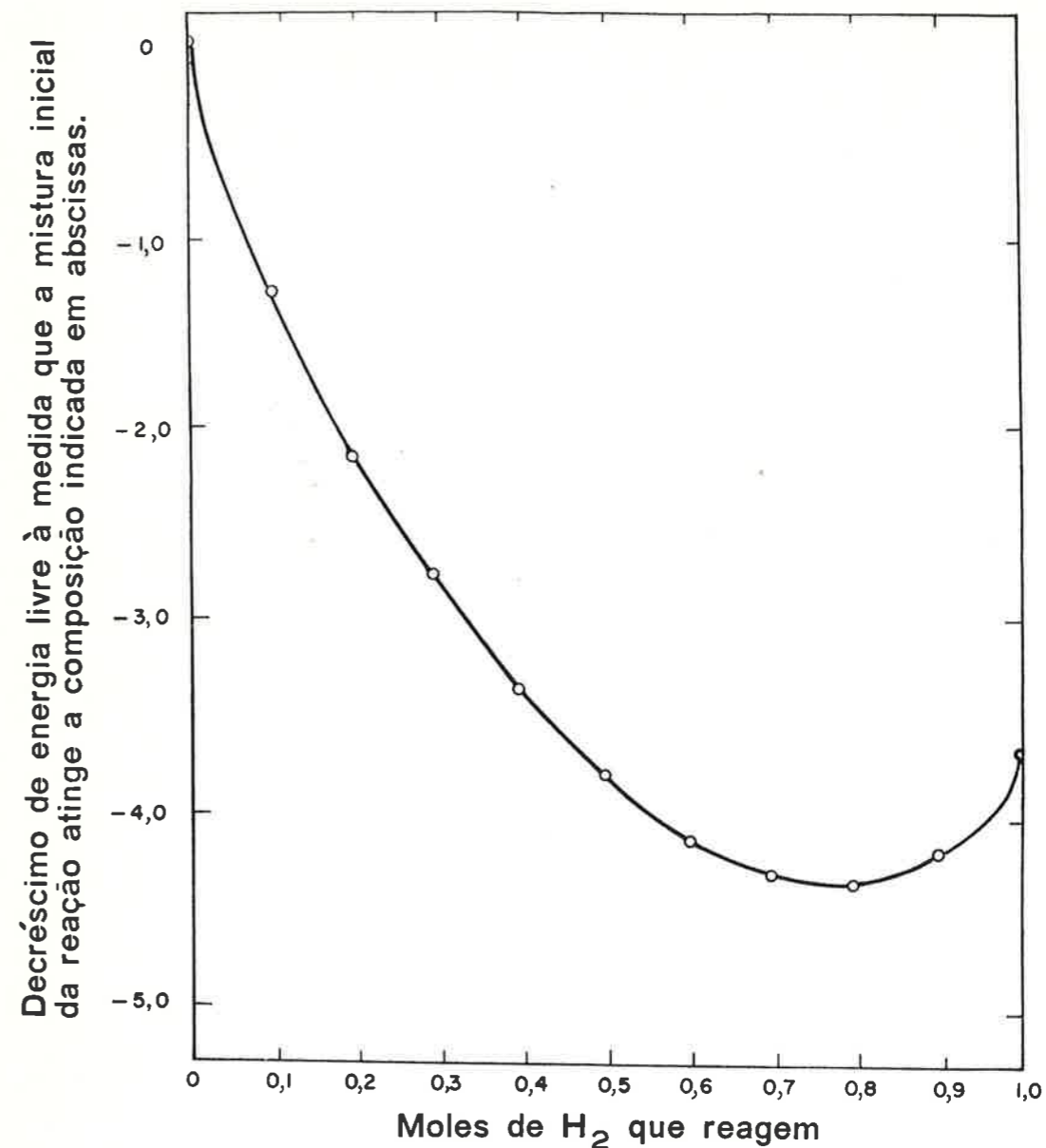


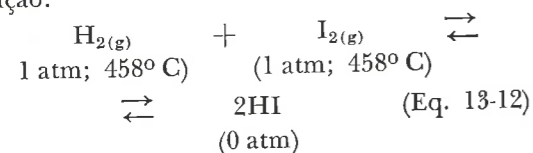
Figura 13 - 3. Variações da energia livre com variações da composição da mistura de reação quando um mol de H_2 a 1 atm e um mol de I_2 a 1 atm (pressão total 2 atm) são reunidos a 458° C.

fração tão pequena dos componentes da mistura reagia, que não havia alteração significativa nas relações das concentrações (ou pressões parciais) dos componentes do sistema.

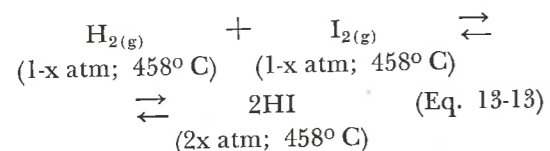
Na prática entretanto o químico geralmente está interessado em que uma reação prossiga até se completar - isto é, êle deixa que as concentrações variem até que não se verifique mais variação destas ou das pressões parciais.

Como ilustração, consideramos as variações de energia livre que ocorrem quando uma mistura de H_2 , I_2 e HI reage a 458° C. Esta é a temperatura na qual foram executadas muitas experiências e para a qual, portanto, há dados disponíveis. Nesta temperatura, o I_2 é um gás. Consideremos uma mistura cuja composição inicial seja: um mol de hidrogênio e um mol de iôdo, numa pressão total de duas atmosferas. As con-

dições iniciais podem ser representadas pela equação:



Depois que a reação tiver progredido até um ponto onde não haja mais alteração nas concentrações, as condições finais podem ser representadas pela equação:



onde $2x$ é a pressão parcial do HI formado. A equação 13-13 também representa as condições em qualquer fase da reação, sendo $2x$ a pressão parcial do HI formado nesta fase particular.

Exercício: Mostre que a pressão total deste sistema não varia enquanto a reação prossegue.

A diminuição de energia livre pode ser calculada para várias composições, à medida que a reação continua por meio de cálculos, em geral trabalhosos. O gráfico da Fig. 13-3 representa as diminuições de energia livre que ocorrem quando a mistura inicial descrita acima reage até atingir a composição indicada pelos valores das abscissas do gráfico. O número de moles de H_2 que reagiram em cada caso corresponde ao "x" da equação 13-13.

Passando-se da mistura original para qualquer outra mistura representada no gráfico, há uma diminuição de energia livre. Isto indicará que é possível que o H_2 e o I_2 sejam completamente transformados em HI? Nossos argumentos anteriores disseram que este não é o caso. A explicação se encontra no valor mínimo da curva. A reação prossegue espontaneamente até que este mínimo tenha sido atingido — isto é, até que 0,78 moles de H_2 e I_2 tenham reagido, formando-se 1,56 moles de HI. Para passar do lado direito além deste mínimo — para converter mais H_2 e I_2 em HI — seria necessário um aumento de energia livre.

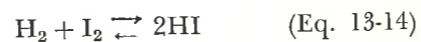
É importante fazer uma distinção entre as situações representadas pelos gráficos das Figs. 13-1 e 13-2, e a situação considerada na Fig. 13-3. Nos dois primeiros casos, tratava-se da diferença de energia livre entre os reagentes e os produtos, em cada uma das composições especificadas nas abscissas. Na Fig. 13-3, temos a diferença entre as energias livres do sistema na composição especificada nas abscissas, e do sistema nas condições iniciais.

13-7. Equilíbrio químico.

O único ponto do gráfico da Fig. 13-3 no qual a composição da mistura não pode variar espontaneamente, é o ponto mínimo. Vimos, também, nas Figs. 13-1 e 13-2, que havia misturas de H_2 e HI, a 25°C , que tinham composições que não se alteravam espontaneamente. Os mínimos das três figuras consideradas representam sistemas, que estão em estado de equilíbrio. O ato de atingir o equilíbrio químico por parte de um sistema de reação como aquele representado na Fig. 13-3 é o que estávamos falando quando usamos a expressão "extensão de uma reação química", na pág. 275.

A condição de equilíbrio é importante para a compreensão da reatividade química. Como resultado de muitos estudos de laboratório sobre sistemas em equilíbrio, realizados durante os últimos cem anos, formulou-se uma descrição geral do equilíbrio químico. Experimentalmente, verificou-se que, enquanto a concentração de equilíbrio de cada componente depende das quantidades dos outros componentes, é possível, por outro lado, formular uma expressão matemática para uma dada reação a uma dada temperatura.

Para a reação:

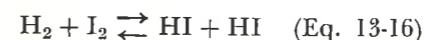


a expressão de equilíbrio (quociente de equilíbrio) é escrita

$$\frac{p_{\text{HI}}^2(\text{eq.})}{p_{\text{H}_2}(\text{eq.}) p_{\text{I}_2}(\text{eq.})} = \text{constante} \quad (\text{Eq. 13-15})$$

onde $p_{\text{HI}}(\text{eq.})$ significa a pressão parcial de HI na mistura de equilíbrio, etc. Esta expressão re-

sulta do fato de caráter geral, que a expressão de equilíbrio deve ser formulada a partir da equação balanceada, escrevendo o produto da pressão parcial (concentração) de cada produto da reação, dividido pela pressão parcial (concentração) de cada reagente. A reação $\text{H}_2 - \text{I}_2$ pode ser reescrita assim:



A expressão de equilíbrio, neste caso, seria:

$$\frac{p_{\text{HI}}(\text{eq.}) p_{\text{HI}}(\text{eq.})}{p_{\text{H}_2}(\text{eq.}) p_{\text{I}_2}(\text{eq.})} = \text{constante} \quad (\text{Eq. 13-17})$$

ou, combinando os dois fatores idênticos do numerador:

$$\frac{p_{\text{HI}}^2(\text{eq.})}{p_{\text{H}_2}(\text{eq.}) p_{\text{I}_2}(\text{eq.})} = \text{constante} = K \quad (\text{Eq. 13-18})$$

que é a mesma expressão que havia sido escrita mais acima. Façamos uma verificação desta relação, empregando alguns dados experimentais obtidos para o sistema a 458°C . Nesta temperatura, como dissemos, todos os componentes da mistura são gases. Partindo de 1 mol de H_2 a 1 atm e um mol de I_2 a 1 atm, as pressões parciais de equilíbrio foram determinadas e os seguintes valores foram encontrados:

$$\begin{array}{ll} p_{\text{H}_2}(\text{eq.}) & = 0.22 \text{ atm} \\ p_{\text{I}_2}(\text{eq.}) & = 0.22 \text{ atm} \\ p_{\text{HI}}(\text{eq.}) & = 1.56 \text{ atm} \end{array}$$

A constante de equilíbrio, portanto, será:

$$K = \frac{(1,56)^2}{(0,22)(0,22)} = 50,6. \quad (\text{Eq. 13-19})$$

Numa outra experiência, as pressões parciais iniciais foram: para o H_2 , 1 atm; para o I_2 , 1 atm

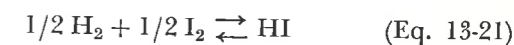
e para o HI, 1 atm. As pressões parciais de equilíbrio foram:

$$\begin{array}{ll} p_{\text{H}_2}(\text{eq.}) & = 0.33 \text{ atm} \\ p_{\text{I}_2}(\text{eq.}) & = 0.33 \text{ atm} \\ p_{\text{HI}}(\text{eq.}) & = 2.34 \text{ atm} \end{array}$$

Portanto, a constante de equilíbrio será:

$$K = \frac{(2,34)^2}{(0,33)(0,33)} = 50,6. \quad (\text{Eq. 13-20})$$

É conveniente lembrar que uma constante de equilíbrio e, portanto, uma expressão de equilíbrio, são conceitos referidos a uma equação particular. Se a equação representativa da reação entre hidrogênio e iodo tivesse sido escrita:



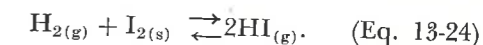
a expressão do equilíbrio teria sido:

$$\frac{p_{\text{HI}}(\text{eq.})}{p_{\text{H}_2}^{1/2}(\text{eq.}) p_{\text{I}_2}^{1/2}(\text{eq.})} = K' \quad (\text{Eq. 13-22})$$

Pode ser facilmente demonstrado, que:

$$K' = \sqrt{K}. \quad (\text{Eq. 13-23})$$

A 25°C , o iodo é sólido. Para indicar isto, podemos escrever a equação da reação assim:



Então teremos:

$$\frac{p_{\text{HI}}^2(\text{eq.})}{p_{\text{H}_2}(\text{eq.}) p_{\text{I}_2}(\text{eq.})} = K'' \quad (\text{Eq. 13-25})$$

Uma vez que o iodo é sólido a 25°C , ele tem uma pressão fixa, ou constante (e pequena: 0,0005 atm), e a expressão de equilíbrio pode ser reescrita assim:

$$\frac{P_{\text{HI}}^2(\text{eq.})}{P_{\text{H}_2}(\text{eq.})} = K''' \quad P_{\text{I}_2}(\text{eq.}) = K'''' \quad (\text{Eq. 13-26})$$

A 25° C, $K''' = 0,353$.

Exercício: Porque K tem um valor numérico diferente de K''' ?

Note-se que neste sistema a soma das pressões parciais de HI e H_2 não precisa ter um valor fixo e determinado. Apenas o quociente é fixo.

13 — 8. Equações de reações e constantes de equilíbrio.

A descrição de uma reação química que atinge a um equilíbrio requer duas expressões. Primeiramente, a equação da reação que mostra a quantidade de uma substância que reage com a outra, conforme a reação prossegue. Desta forma, a equação química:



diz que, para cada mol de óxido de nitrogênio (IV) dímero formado, devem desaparecer dois moles de óxido de nitrogênio (IV) monômero. Nada diz, porém, sobre as quantidades relativas ou absolutas de material presentes no início ou no fim da reação. Em segundo lugar, o quociente de equilíbrio descreve a situação depois que o equilíbrio é atingido numa dada temperatura. Ele descreve o sistema depois que toda a transformação tiver se completado. Para a equação da reação que acabamos de formular, teremos, então:

$$\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}(\text{eq.})}{P_{\text{NO}_2}^2(\text{eq.})} = K \quad (\text{Eq. 13-28})$$

o que significa o seguinte: no equilíbrio, a pressão do óxido de nitrogênio (IV) dímero, dividida pelo quadrado da pressão do óxido de nitrogênio (IV) monômero, é constante desde que a temperatura seja constante.

Embora a equação da reação e o quociente de

equilíbrio estejam relacionados entre si, estas duas grandezas descrevem duas características diferentes da reação. Em conjunto, elas mostram como as substâncias que reagem se transformam enquanto a reação caminha para o equilíbrio, e como elas estão relacionadas quando finalmente o equilíbrio é atingido.

13 — 9. Energia livre e constantes de equilíbrio.

As reações como aquelas que estivemos descrevendo conduzem a equilíbrios, e vimos também como uma constante pode descrevê-lo. No início deste capítulo mostramos que, nas reações espontâneas, ocorre uma diminuição de energia livre. Evidentemente, deve haver algum tipo de relação entre as variações de energia livre que ocorrem quando uma reação atinge espontaneamente o equilíbrio, e a constante de equilíbrio desta reação.

No momento, podemos apenas citar esta relação. Para um desenvolvimento desta relação a partir de princípios básicos, você necessitará um estudo mais avançado de química. A relação mencionada é a seguinte:

$$\Delta F^0 = -4,576 \times 10^{-3} T \log K * \quad (\text{Eq. 13-29})$$

onde:

$$\Delta F^0 = \text{variação de energia livre-padrão (kcal)}$$

$$T = \text{temperatura absoluta (graus)}$$

$$K = \text{constante de equilíbrio.}$$

Foi mencionado da Secção 8-11, que os dados referentes às energias de reação e organização podiam ser combinados para darem valores de energia livre.

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S. \quad (\text{Eq. 13-30})$$

No capítulo X, dissemos que a variação de energia livre de uma reação é igual ao trabalho elétrico que pode ser obtido de uma cela construída de maneira adequada, podendo ser calculada da equação:

$$\Delta F^0 = -\frac{nE\mathcal{F}}{4183} \quad (\text{Eq. 13-31})$$

Notamos, agora, que a equação que relaciona a

* Veja, no Apêndice F, uma discussão dos logaritmos.

variação de energia livre padrão à constante de equilíbrio fornece uma terceira maneira de determinar a energia livre padrão de uma reação. A simples determinação da composição da mistura de equilíbrio fornece dados com os quais é possível calcular não apenas a constante de equilíbrio, mas também a variação de energia livre-padrão.

Inversamente, se a energia livre padrão para uma reação tiver sido determinada — por exemplo medindo-se o trabalho elétrico numa cela — é possível calcular a constante de equilíbrio da reação.

Uma vez que ΔF^0 é igual ao logaritmo da constante de equilíbrio, multiplicado por uma constante de proporcionalidade negativa e uma vez que todo número menor do que um tem um logaritmo negativo, o valor ΔF^0 será positivo para qualquer reação cuja constante de equilíbrio for menor do que a unidade. Tal reação não será espontânea na direção indicada pela equação correspondente, estando todos os reagentes e produtos a 1 atm de pressão ou em concentração 1 M. Por outro lado, uma constante de equilíbrio maior do que a unidade resulta num valor negativo da ΔF^0 e indica uma reação espontânea quando todos os reagentes e produtos têm pressão de 1 atm ou concentração 1 M. Tanto as constantes de equilíbrio quanto as variações de energia livre, fornecem, em formas diferentes, a mesma informação sobre a capacidade de reação de um sistema.

13 — 10. Constantes de equilíbrio dos haletos de hidrogênio.

Podemos, agora, aplicar a equação que relaciona a energia livre à constante de equilíbrio

(Eq. 13-29) para as reações de formação de haletos de hidrogênio, consideradas no capítulo VIII. A partir dos dados da Tabela 8 — 5, é possível calcular valores de energia livre padrão para a formação dos haletos de hidrogênio, empregando o método usado na página 154. Usando estes valores de energia livre, calculados, e a equação 13-29, pode-se determinar as constantes de equilíbrio para as reações de formação dos haletos de hidrogênio. As constantes podem ser vistas na última coluna da Tabela 13 — 2. Examinando os valores do haleto menor para o maior, vemos que as constantes de equilíbrio variam de ca. 10^{47} para aproximadamente 10^9 (do flúor para o bromo). Estes números elevados indicam que a mistura de equilíbrio consistirá quase totalmente do haleto de hidrogênio, contendo apenas traços de hidrogênio o halogênio livres. Por outro lado, para o iodeto de hidrogênio a constante de equilíbrio calculada é pequena, indicando que o equilíbrio (conforme já vimos em secções anteriores deste capítulo) existem quantidades consideráveis de tôdas as três substâncias participantes da reação.

13 — 11. Reações de uma substância com vários reagentes.

Foi demonstrado, na Secção 13-1, que toda tentativa de atribuir a um reagente uma reatividade fixa está fadada a falhar. Aprendemos, no entanto, a descrever as reatividades de duas substâncias que interagem reciprocamente em termos de variações de energia livre e constantes de equilíbrio. Para experimentarmos a força dos nossos argumentos, façamos uma pergunta. Que acontecerá se um pouco de HCl for adicionado a

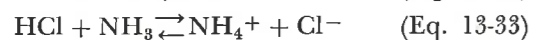
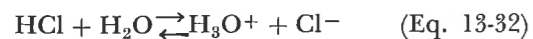
Tabela 13 — 2

Energias padrão e constantes de equilíbrio para a formação de haletos de hidrogênio a 25° C

Haleto	$1/2\text{H}_2 + 1/2\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{HX}$			
	ΔH^0 Energia de reação padrão kcal/mol	ΔF^0 Energia livre padrão kcal/mol	$T\Delta S^0$ Energia de organização padrão kcal/mol	K Constante de equilíbrio
HF	-64,2	-64,7	+0,5	$2,5 \times 10^{47}$
HCl	-22,06	-22,77	+0,71	$4,9 \times 10^{16}$
HBr	-8,66	-12,72	+4,06	$2,1 \times 10^9$
HI	+6,20	+0,31	+5,89	$5,9 \times 10^{-1}$

uma solução aquosa de amônia? Será que ele reagirá muito com amônia, ou com a água, ou talvez reaja igualmente com ambos?

As equações para as duas reações são as seguintes:



As expressões de equilíbrio são:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{H}_2\text{O}]} = K_1 \quad (\text{Eq. 13-34})$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{NH}_3]} = K_2 \quad (\text{Eq. 13-35})$$

Nestas expressões, os colchetes, [], são usados para representar as concentrações molares das várias espécies moleculares e iônicas existentes na solução. Assim [HCl] seria lido: "concentração de cloreto de hidrogênio (em moles por litro de solução)". Sendo a água um dos reagentes, esperaríamos que a concentração mudasse. No entanto, para a água pura, [H₂O] é 55,5 M. (Como chega a este valor?) Para reações em solução diluída, a quantidade total de água formada na reação é pequena, e portanto o valor [H₂O] não irá variar apreciavelmente, podendo ser considerado constante. Portanto, este valor pode ser in-

cuído na expressão de equilíbrio da mesma maneira como a pressão de vapor constante do iodo na reação hidrogênio-iodo a 25° C. Podemos, agora, escrever:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 1,7 \times 10^6 \quad (\text{Eq. 13-36})$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}][\text{NH}_3]} = 2 \times 10^9 \quad (\text{Eq. 13-37})$$

Os valores numéricos das constantes de equilíbrio foram calculados a partir da Tabela 13 - 3. Note-se que o valor [Cl⁻], que aparece em ambas as expressões de equilíbrio, deve ser o mesmo, uma vez que as duas reações estão sendo realizadas na mesma solução. Da mesma maneira, [HCl] deve ser idêntico nas duas expressões, as quais podem, pois, ser rearranjadas de modo a fornecerem a relação de [Cl⁻] para [HCl]. Estas duas expressões depois podem ser igualadas, pois equivalem ao mesmo valor:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = \frac{1,7 \times 10^6}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (\text{Eq. 13-38})$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 2 \times 10^9 \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{Eq. 13-39})$$

e igualando:

$$\frac{1,7 \times 10^6}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2 \times 10^9 \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{Eq. 13-40})$$

Tabela 13 - 3

Comparação das variações de energia livre padrão para algumas reações do HCl a 25° C

	$\Delta H^\circ *$	$\Delta F^\circ *$	$\Delta S^\circ *$
$\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	-17,96	-8,58	+9,38
$\text{Na}^+\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}^+\text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{Na}^+\text{Cl}^-_{(aq)}$	-13,36	-19,09	+5,63
$\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
$\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}^+\text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{Cl}^-_{(aq)}$	-12,42	-12,63	+0,21
$\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
$\text{Na}^+\text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}^+\text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3_{(aq)} + \text{Na}^+\text{Cl}^-_{(aq)}$	-1,83	-8,69	+6,86
$\text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
$\text{Na}^+\text{F}^-_{(aq)} + \text{H}^+\text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{HF}_{(aq)} + \text{Na}^+\text{Cl}^-_{(aq)}$	0	-4,33	+4,33
$\text{F}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HF}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			

* ΔH° é a energia de reação padrão, kcal/mol

* ΔF° é a energia livre padrão, kcal/mol

* ΔS° é a energia de organização padrão kcal/mol

ou rearranjando:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,2 \times 10^3 \quad (\text{Eq. 13-41})$$

Daí, concluímos que, quando se adiciona HCl a uma solução de NH₃ em H₂O, a reação prossegue até que a concentração [NH₄⁺] seja 1200 vezes maior do que o produto de [H₃O⁺] e [NH₃].

13 - 12. Por que reagem as substâncias?

No início deste capítulo, declaramos que a reatividade química tem dois aspectos. A velocidade da reação relaciona-se à energia de ativação associada com um mecanismo de reação particular. A extensão da reação, como vimos há pouco, está relacionada à variação total de energia livre. Evidentemente, ambos estes aspectos são determinados, primariamente, pela natureza dos reagentes e produtos. A natureza dos reagentes e produtos depende da força das ligações existentes e da geometria molecular.

Além disto, a extensão da reação está relacionada à composição do sistema reagente, uma vez que a variação final de energia livre é afetada por alterações da composição. No presente capítulo, foi discutida esta dependência entre a extensão da reação e a concentração (ou pressão parcial).

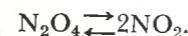
Embora a compreensão das energias de ativação e dos mecanismos de reação seja muito importante para a compreensão da química, os aspectos cinéticos desta ciência não podem, no momento, ser discutidos em termos tão simples como puderam ser os equilíbrios. Por isto, neste texto, referir-nos-emos apenas ocasionalmente a mecanismos de reação, deixando uma discussão detalhada deste tópico para estudos mais avançados.

BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

- Benson, S. W., *Chemical Calculations*, John Wiley & Sons, New York (1952), Chapters X, XIII e XVII.
 Boyd, R. N., "A Procedure for Solving Equilibrium Problems", *J. Chem., Ed.*, 29, 198 (1952).
 Radimer, K. J., "Solution of Problems Involving Equilibrium Constants", *J. Chem. Ed.*, 27, 251 (1950).

PROBLEMAS

1. A constante de equilíbrio para a dissociação do óxido de nitrogênio (IV) dímero tem o valor 0,141.



No equilíbrio, num sistema particular, a concentração observada para o NO₂ foi 0,10 M. Qual é a concentração de N₂O₄ no equilíbrio?

2. Calcule o valor ΔF° para a dissociação de N₂O₄.
 3. Qual é a constante de equilíbrio para a dissociação de iodeto de hidrogênio a 448° C, se as concentrações de equilíbrio medidas foram 0,00443 g/litro de H₂, 0,558 g/litro de I₂ e 1,997 g/litro de HI?
 4. O cloreto de fósforo (V) dissocia-se de acordo com a equação:



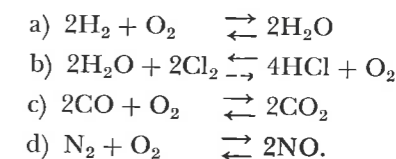
Certa quantidade de PCl₅ foi aquecida num recipiente de 2 litros a 250° C. Uma vez atingido o equilíbrio, verificou-se que o recipiente continha 14,10 moles de PCl₅, 1,08 moles de PCl₃ e 1,08 moles de Cl₂. Qual é o ΔF° para a dissociação do PCl₅?

5. A constante de equilíbrio da reação a 600° C

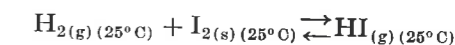


é 4,5. Certa quantidade de SO₃ gasoso foi colocada num frasco de 1 litro, a 600° C, deixando-se atingir o equilíbrio. No equilíbrio, o frasco continha dois moles de O₂. Que peso de SO₃ gasoso foi colocado inicialmente no frasco?

6. Escreva as expressões de equilíbrio para as seguintes reações, na fase gasosa:



7. Na Fig. 13 - 2, não aparecem os pontos correspondentes a ΔF° . Explique.
 8. Usando a constante de equilíbrio (K''' , página 284) para a reação:



calcule as pressões parciais de H₂ e I₂ nas seguintes pressões: 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 atm. Faça um gráfico das pressões parciais calculadas em função das pressões totais.

9. Escreva os quocientes de equilíbrio e calcule as constantes para os cinco sistemas da Tabela 13 - 3.
 10. Determine as concentrações de equilíbrio quando se adiciona HCl e HF a uma solução de HCO₃⁻.

ÁCIDOS E BASES

CAPÍTULO 14

O estudo da química simplifica-se toda vez que grupos de substâncias podem ser reunidos em grandes classes que apresentem as mesmas reações. Os ácidos e as bases são duas destas classes. As reações do cloreto de hidrogênio, discutidas na Secção 13-11, são reações típicas de ácidos. As substâncias ali mencionadas, com as quais ele reagia, são denominadas bases. No presente capítulo, estudaremos as características estruturais responsáveis pelas reações dos ácidos e das bases.

14 - 1. A natureza dos ácidos e das bases.

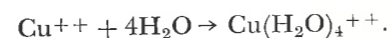
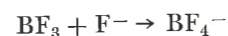
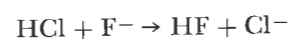
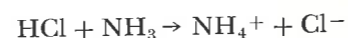
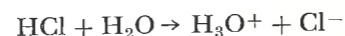
Já em 1663, *Robert Boyle* declarou que soluções aquosas eram "ácidas" se tivessem sabor azêdo e fizessem com que certos corantes vegetais mudassem de côr (p. ex., tornassol azul fica vermelho). Verificou-se que os ácidos alteravam a velocidade de muitas reações onde as bases não produzam efeito, e vice-versa. Soluções "básicas" eram identificadas pelo contacto (tornavam as mãos escorregadias) e pelo gôsto amargo. Estas soluções faziam com que o tornassol vermelho ficasse azul.

Os químicos antigos já haviam constatado que uma base e um ácido podiam combinar-se entre si, em proporções adequadas, de maneira que as propriedades características de ambos desaparecessem. *Gay Lussac*, em 1814, chamou esta reação de "neutralização". Estas várias propriedades deram aos primeiros químicos a possibilidade de classificar as substâncias como ácidas ou básicas.

Os químicos modernos aprenderam muito mais sobre este fenômeno. As teorias que tentaram explicar as primeiras definições operacionais e os modernos fatos experimentais tiveram que incluir um grupo muito mais amplo de substâncias.

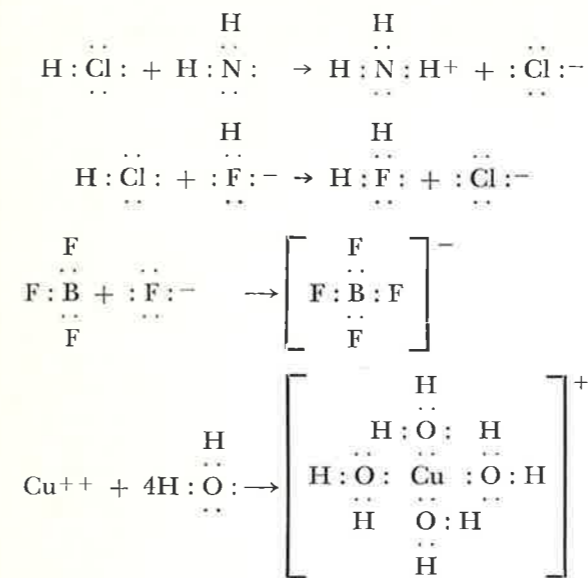
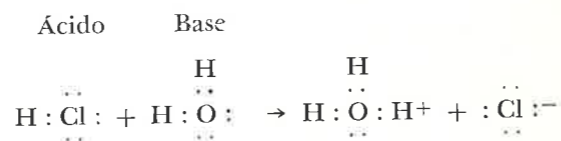
Examinemos algumas reações que os químicos modernos consideram típicas reações de ácidos e bases:

Ácido Base

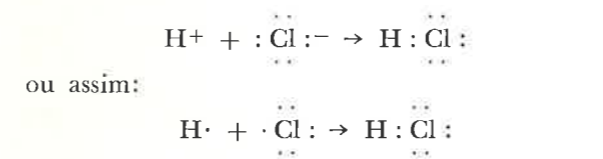


Escritas desta maneira, estas reações não parecem ser semelhantes. Consideremos, porém, se não existem certas propriedades comuns às moléculas ou aos íons identificados como ácidos, e outras comuns às bases. Porque o HCl e o BF_3 são ácidos, enquanto H_2O e NH_3 são bases? Deve-se procurar uma explicação para isto no tipo de elementos que formam estas substâncias? Será importante a estrutura ou o tipo de ligação? Ou será que a explicação reside na maneira como os átomos estão dispostos no espaço? E a energia envolvida, será a mesma em uma reação ácido-base acima referida? Existe, afinal, alguma coisa que possibilite ao químico dizer se uma determinada substância deve ser classificada como ácido ou como base?

Se escrevermos estruturas de Lewis para os reagentes e os produtos das reações acima, aparecem algumas semelhanças interessantes, que não eram visíveis anteriormente.



Observe que, em cada caso, o primeiro reagente reage com um par de elétrons fornecido pelo segundo. Em todos os casos, praticamente, a ligação covalente formada desta maneira tem caráter polar. Os dois átomos não contribuem igualmente para a formação da ligação. Uma ligação formada pela doação de ambos os elétrons pelo mesmo núcleo é denominado de ligação covalente coordenada. É preciso ressaltar que tal ligação, uma vez formada, não difere em nada de qualquer ligação covalente polar formada de outra maneira. De fato o cloreto de hidrogênio poderia ser formado assim:

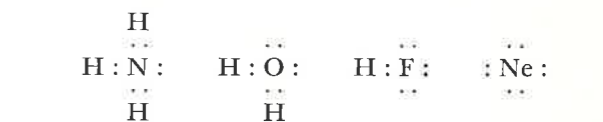


Embora na primeira reação o Cl^- contribua com ambos os elétrons da ligação H-Cl e na segunda um elétron vem do átomo de H e um do átomo de Cl, a ligação HCl resultante é idêntica nos dois casos. A primeira reação é uma reação ácido-base típica. O mesmo não se dá para a segunda reação.

14 - 2. A teoria de Lewis.

Em 1923, *G. N. Lewis* definiu como base toda substância que tenha um ou mais pares de elé-

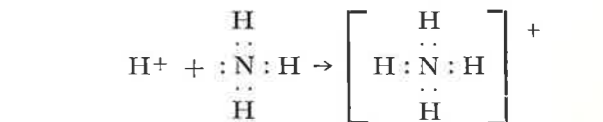
trons isolados, e como ácido toda substância que pode reagir com uma base, ligando-se a um dos pares de elétrons isolados. O termo "isolado", no entanto, precisa ser melhor explicado. Desenhando-se as estruturas de Lewis, não fica claro por que amônia, água, fluoreto de hidrogênio e neônio não seriam todos bases, uma vez que as estruturas de Lewis parecem indicar que todas estas substâncias tenham pares eletrônicos "isolados":



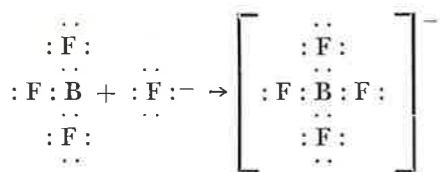
Os modelos destas quatro substâncias isoeletrônicas, construídos com as nuvens de carga, também não alteram esta idéia. O grau de exposição dos pares de elétrons, porém, depende das atrações relativas por parte do núcleo central. Pode-se obter uma idéia qualitativa da exposição relativa dos pares eletrônicos com base nas eletronegatividades. Na série NH_3 , H_2O , HF, quanto menor a eletronegatividade do átomo central ($N = 3,1$, $O = 3,5$; $F = 4,1$), maior será a sua força como base. Tais considerações, no entanto, devem ser empregadas com cuidado, pois a eletronegatividade não constitui um critério ideal para avaliar a força de bases.

É preciso acrescentar algo sobre o neônio. Uma vez que este elemento não forma compostos, não se lhe pode atribuir um valor de eletronegatividade. Embora ele apresente quatro pares de elétrons não compartilhados, ninguém conseguiu provar algum caráter básico para o neônio. Pode-se dizer que as nuvens eletrônicas são mantidas tão próximas do núcleo, que todo próton que se aproxime é repellido pela carga +10 do núcleo. Isto acontece apesar da alta densidade eletrônica reinante na superfície do átomo de neônio.

Na definição de Lewis, a palavra "substância" é usada para indicar não só compostos, mas também íons. Quando um próton reage com a molécula de amônia, temos o exemplo de um ácido (próton) ligando-se a um par de elétrons não compartilhado da base (amônia).



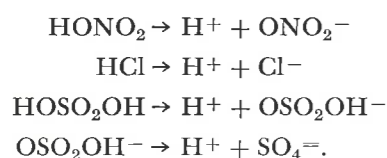
Da mesma maneira, o trifluoreto de boro e o íon fluoreto reagem como ácido e base.



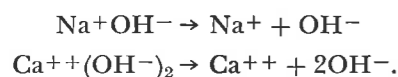
Examinando estas estruturas de Lewis, podemos ver, agora, mais claramente, o que significa um par de elétrons isolado. Poderíamos admitir que o NH_4^+ nunca seria uma base, uma vez que não contém pares eletrônicos isolados. Mas ele pode funcionar como ácido, perdendo um próton para uma base. Inversamente, o BF_4^- nunca poderia funcionar como ácido, mas deveria ser capaz de agir como base, uma vez que existem muitos pares de elétrons isolados.

14 — 3. A teoria de Arrhenius.

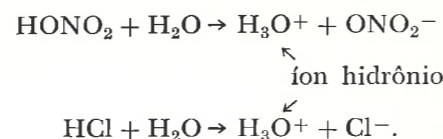
Uma teoria de ácidos e bases um pouco mais restrita fora sugerida por *Sante Arrhenius* em 1884. Ele sugeriu que substâncias que contivessem hidrogênio, e que se dissociassem com fornecimento de prótons, em solução aquosa, fossem considerados ácidos, e substâncias que dissociassem dando íons hidroxila seriam as bases. Assim, classificou como ácidos as substâncias seguintes: ácido nítrico, clorídrico e sulfúrico e o íon hidrogenossulfato.



Hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio foram por ele classificados como bases.

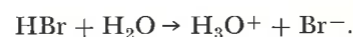


Uma vez que um próton simples nunca pode existir em soluções aquosas, é preciso exprimir as idéias de Arrhenius numa linguagem que considere a água como um reagente. Com os conhecimentos atuais, podemos pois, modificar a definição de Arrhenius, dizendo que substâncias que em solução aquosa formem íons hidrônio, são ácidos.



Existem provas experimentais de que a partícula responsável pelo caráter ácido é o H_3O^+ e não o H^+ . A água é insolúvel em dióxido de enxofre líquido. O brometo de hidrogênio é solúvel em dióxido de enxofre líquido, e a solução não conduz a corrente elétrica. Portanto, não há íons presentes; o HBr não forneceu íons de hidrogênio. Se agora tomarmos uma solução de brometo de hidrogênio em dióxido de enxofre líquido, e adicionarmos água, esta se dissolve, mas a dissolução cessa quando um mol de água tiver sido adicionado para cada mol de HBr presente. Se esta solução for eletrólizada, forma-se bromo no eletrodo positivo, enquanto no eletrodo negativo aparecem hidrogênio e água. Todos estes fatos são facilmente explicáveis se admitirmos a existência do íon H_3O^+ .

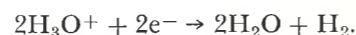
Para a dissolução:



Para a eletrólise, no eletrodo positivo:



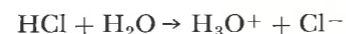
No eletrodo negativo:



Pesquisas mais recentes sugerem que o próton hidratado, em soluções diluídas, tem a fórmula H_9O_4^+ , com quatro moléculas de água arranjadas tetraédricamente ao redor do próton. Apesar disto, porém, nós representaremos o próton hidratado com a fórmula mais simples H_3O^+ .

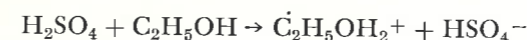
14 — 4. A teoria de Brønsted-Lowry.

Em 1923, outra teoria de ácidos e bases foi proposta independentemente, por *Brønsted* (Dinamarca) e *Lowry* (Inglaterra). Definiram como ácido toda substância que pode doar prótons, e como base toda substância que pode aceitar prótons. Na reação do HCl com água para formar o íon hidrônio e um íon cloreto,

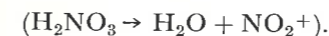
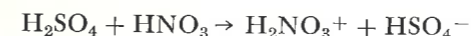
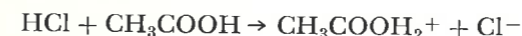
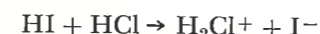


o HCl (doador de um próton) é um ácido e a água (receptor do próton) é uma base.

De maneira semelhante, na reação:



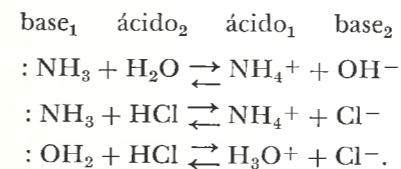
o H_2SO_4 é um ácido, e o $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ uma base. Mesmo a dissolução de um ácido suficientemente forte em cloreto de hidrogênio líquido dá uma reação quase idêntica, na qual o HCl agora funciona como base.



Em cada um destes casos, o ácido atribui um caráter catiônico (H_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, H_2Cl^+) ao solvente (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl).

14 — 5. Ácidos e bases conjugadas na teoria de Brønsted-Lowry.

A teoria de Brønsted-Lowry dá ênfase especial ao caráter conjugado das reações ácido-base. Nas reações abaixo, por exemplo, podemos reconhecer dois pares conjugados (ácido₁-base₁ e ácido₂-base₂)



Um exame detalhado da primeira reação sugere que, de acordo com as idéias de Brønsted-Lowry, a água funciona, ali, como um ácido, uma vez que doa um próton à amônia. A água nesta reação é um ácido, e a partícula remanescente após a doação do próton, ou seja o OH^- , é a base conjugada. A amônia (base_1) é a base conjugada do novo ácido, NH_4^+ , caracterizado como ácido₁. Reações ácido-base, do ponto de vista da teoria de Brønsted-Lowry, são competições entre duas bases pela posse do próton. A extensão da reação será determinada pela força relativa das duas bases, e pelas concentrações respectivas (capítulo XIII). Na primeira das reações acima, que está deslocada bastante para a esquerda, o OH^- (base_2) é uma base mais forte do que o NH_3 (base_1). Os efeitos de concentração, neste caso, são de importância secundária.

A luz de suas experiência de laboratório, diga qual será a base vencedora da competição nas duas últimas reações da série acima.

14 — 6. Comparação das definições.

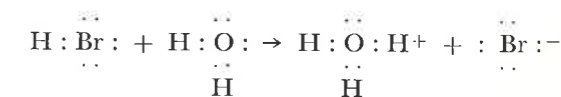
A generalização de Brønsted-Lowry tem um alcance mais amplo do que a definição de *Arrhenius*, mas é bem mais restrita do que a definição eletrônica apresentada por Lewis. A grande utilidade do conceito de Brønsted-Lowry, para soluções aquosas, consiste em chamar a atenção não apenas para o que é um ácido mas também para seu papel numa determinada reação química.

A definição de Arrhenius restringe a classe dos ácidos às substâncias que fornecem íons de hidrogênio por dissociação, e a classe das bases às substâncias que possam dissociar-se em íons hidroxila. A teoria de Brønsted-Lowry mantém, em princípio a mesma definição para os ácidos, mas amplia o conceito de base, incluindo todas as substâncias que possuam pares eletrônicos reativos não compartilhados. A teoria de Lewis usa a definição de Brønsted-Lowry para as bases, mas amplia a definição de um ácido para incluir qualquer substância que possa formar uma ligação covalente com um par eletrônico não compartilhado de uma base.

A generalizações em química são julgadas de acordo com sua utilidade, sendo abandonadas quando esta estiver ultrapassada. Todas estas três teorias apresentadas ainda estão em uso corrente, pois cada uma delas pode ser aplicada, com proveito, em sistemas apropriados. Qual das três teorias ácido-base será escolhida em cada caso? Isto depende simplesmente de qual delas melhor se adapte à situação particular que está sendo estudada. O problema é semelhante ao de um homem que esteja escolhendo uma ferramenta para cortar um pedaço de madeira. Se ele estiver fazendo um quebra-cabeça, usará uma serra tico-tico, mas se ele for derrubar uma árvore, preferirá uma serra de lenhador.

14 — 7. Comparação das reações ácido-base com as reações de oxido-redução.

Na reação de HBr com H_2O ,



a água é uma base (na linguagem de Lewis) que fornece um par de elétrons para a formação de uma nova ligação covalente com o próton que, inicialmente, estava ligado ao bromo. Já que a reação ocorre da maneira como está escrita, a água pode ser considerada como sendo uma base mais forte do que o íon brometo — isto é, o próton prefere compartilhar um par de elétrons com o oxigênio e não com o bromo. Inversamente, o HBr pode ser considerado um ácido mais forte do que o H_3O^+ . A “fôrça” de um ácido depende das características da base com a qual ele está reagindo.

Somos levados a crer que existam reações nas quais o ácido apenas tolera o par de elétrons, e outras nas quais o ácido agarre firmemente o par eletrônico. De fato, é fácil compreender que o ácido poderia ser atraído tão fortemente pelo par de elétrons, que ele eventualmente retiraria estes elétrons completamente da base. Isto seria um exemplo de óxido-redução (ver Seção 10-13). Assim, podemos ver que o comportamento ácido-base está intimamente relacionado a muitos fenômenos de óxido-redução. Tal relação pode ser representada na forma de uma sucessão contínua de acontecimentos:

agentes oxidantes

- removem os elétrons completamente; não formam novas ligações covalentes coordenadas.

ácidos

- aceitam compartilhar um par de elétrons; formam novas ligações covalentes coordenadas.

bases

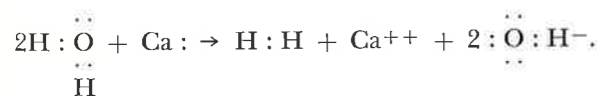
- oferecem o compartilhamento de um par de elétrons; formam novas ligações covalentes coordenadas.

agentes redutores

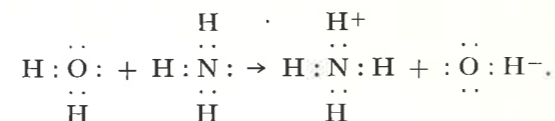
- doam elétrons completamente; não formam novas ligações covalentes coordenadas.

Podemos usar a água como exemplo de uma substância que toma parte em todo este conjunto de reações.

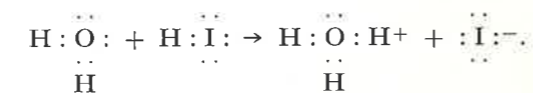
Água como agente oxidante:



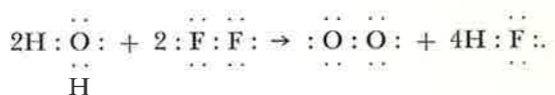
Água como ácido:



Água como base:

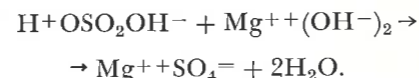
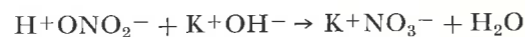
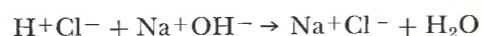


Água como agente redutor:



14 — 8. Neutralização.

No seu sentido mais amplo, a palavra neutralização indica um cancelamento de fatores opostos. A observação de que certas substâncias com propriedades características reagiam, quando misturadas, produzindo compostos mais “neutros”, conduziu a uma das generalizações mais antigas da química. Um “ácido” reage com uma “base”, dando um “sal” (Gay Lussac, 1814). Meio século mais tarde, as idéias de Arrhenius tinham melhorado este conceito, reconhecendo-se que a formação de água (tanto quanto a formação de sal) era comum a todas as neutralizações em solução aquosa.



A característica da neutralização, nestes sistemas, é a reação



Quando realizamos qualquer das reações acima no laboratório, usando soluções diluídas, a formação do novo sal de maneira nenhuma fica evidente. Usando indicadores (definidos na Seção 14-11), verificamos que os efeitos que provavam a existência de íons H^{+} e OH^{-} desapareceram. Mas só se evaporarmos a solução até a

* Por razões de simplicidade, não escreveremos sempre o íon-hidrogênio na forma hidratada, embora deva ficar subentendido que ele estará sempre hidratado em soluções aquosas.

secagem completa poderemos obter o produto cristalino, sólido, não volátil, por exemplo cloreto de sódio, nitrato de potássio ou sulfato de magnésio. Tais produtos como estes influenciaram a fantasia dos primeiros químicos e deram o nome a uma grande classe de compostos, que são agrupados como sendo salinos, devido aos seus retículos iônicos, semelhantes ao do sal comum, $Na^{+}Cl^{-}$.

No entanto, vimos que a “formação de um sal” na neutralização tem pouco significado quando trabalhamos em soluções aquosas diluídas. Os íons do sal existiam antes da reação, não se podendo dizer que eles se combinaram de alguma forma, até o momento em que se evapora a água para formar cristais do sal.

14 — 9. Calores de neutralização.

Um dos aspectos quantitativos das reações de neutralização em solução aquosa consiste em medir a quantidade de energia libertada. Sendo correta a idéia de que a reação essencial, em todos estes casos, seja a mesma:



então o calor libertado por mol de água formada deverá ser uma constante. Usando-se soluções diluídas de ácidos e bases fortes, verifica-se que isto de fato acontece. O calor de neutralização é 13.700 cal (13,7 kcal) por mol. Quando se neutraliza um ácido fraco obtém-se um valor diferente para o calor de neutralização. A reação, neste caso, envolve mais do que simples interações de íons H^{+} e OH^{-} presentes nas soluções.

Exercício: Quais são as reações que ocorrem no último caso mencionado?

14 — 10. Titulação.

Uma vez que a reação entre ácidos e bases fortes é praticamente total, e uma vez que qualquer excesso de ácido ou base, além da quantidade necessária para a neutralização, pode ser facilmente acusada por meio de indicadores, soluções ácidas podem ser usadas para determinar a quantidade de base existente numa solução desconhecida (e vice-versa). Para fins quantitativos, deve-se, primeiramente, determinar precisamente a concentração do ácido (ou da base); depois, deve haver um método de medir o volume de

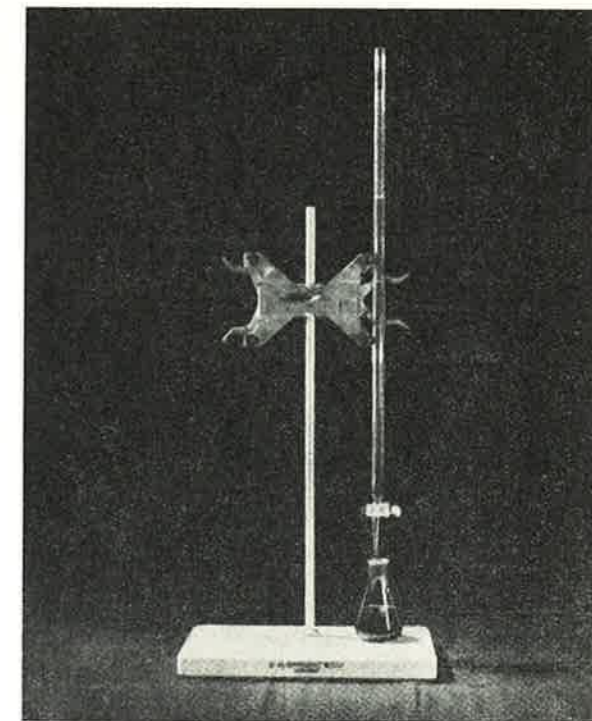
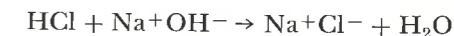


Figura 14 — 1. Aparelho para titulação.

solução desconhecida, que neutralizará um volume da solução conhecida, em termos de pesos ou concentrações da base desconhecida (ou do ácido desconhecido). Este tipo de análise chama-se análise volumétrica, pois os volumes são medidos diretamente, e os pesos apenas indiretamente. O processo usado na análise volumétrica é chamado de titulação.

Suponhamos que desejamos medir a quantidade de base (por exemplo, $Na^{+}OH^{-}$) existente numa solução aquosa. Colocamos a solução básica num frasco e gotejamos, lentamente, com agitação, de uma bureta, uma solução padrão (isto é, uma solução de concentração conhecida) de algum ácido forte, como HCl, até que a solução fique neutra. Atingido o ponto final, fazemos a leitura do volume de ácido padrão gasto na bureta (Fig. 14 — 1). Depois, por cálculos baseados na equação



e no peso de HCl presente no ácido padrão usado na titulação, será possível determinar o peso de $Na^{+}OH^{-}$ presente na amostra. Uma vez preparada a solução padrão não é preciso fazer

pesagens durante o processo da análise. Por este motivo, a análise volumétrica geralmente é muito mais rápida do que os processos analíticos nos quais as quantidades dos reagentes e produtos são medidas por pesagens diretas (análises gravimétrica).

Exercício: Escreva uma equação para a titulação de hidróxido de sódio com ácido sulfúrico. Quantos moles de ácido sulfúrico seriam necessários para reagirem completamente com um mol de hidróxido de sódio?

14 - 11. Determinações dos pontos finais.

Pode-se empregar diversos processos para determinar o ponto em que a reação é completa: o ponto final. Pode-se colocar eletrodos adequados no frasco de titulação, realizando medidas de energia elétrica que revelarão as diferentes concentrações dos íons de hidrogênio e hidroxila no decurso da titulação.

Muitas vezes, a melhor maneira de detectar o ponto final é empregar um indicador. Um indicador é uma substância colorida, cuja cor varia de acordo com o caráter ácido ou básico da solução. Muitas substâncias deste tipo são conhecidas. Algumas delas, como o tornassol, a cochonilha e o repólho roxo, são pigmentos naturais. Outros, como a fenolftaleína, o vermelho de metila e o verde de bromocresol, são produtos químicos sintéticos. De um modo geral, as substâncias sintéticas são mais apropriadas, uma vez que podem ser designadas para fins específicos. Colocam-se algumas gotas de indicador no frasco de titulação (Fig. 14 - 1) no início da experiência; adiciona-se o ácido (isto é, se a determinação for da concentração de uma base) até que a primeira mudança de cor se torne perceptível. Este ponto é considerado o ponto final. Eventualmente, poderá ser interessante inverter o processo e adicionar a base ao ácido, para poder comparar os resultados.

Na análise volumétrica, é conveniente exprimir a concentração das soluções em moles de soluto por litro de solução. Esta concentração é designada como a molaridade da solução. Uma solução que contenha um mol de um soluto por litro é dita um molar (1M). Embora os sólidos iônicos não consistam de moléculas individuais (capítulo X) e, portanto, não possuam "pêso molecular", é conveniente considerar o pêso-fórmula destas substâncias também como represen-

tando um "mol". Assim, o pêso-fórmula do $\text{Cu}^{++}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é 249,5 g, e uma solução contendo 249,5 g de $\text{Cu}^{++}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por litro será uma solução um molar. Da mesma forma, uma solução que contenha 2,495 g desta substância num litro será 0,01 M*.

Exercício: Quanto ácido nítrico existe em 50 ml de solução 3 M?

14 - 12. Fôrça relativa de ácidos.

Estamos interessados não apenas na quantidade de ácido ou base que possamos ter, mas também na reatividade deste ácido ou desta base. A teoria de Brønsted-Lowry para as reações ácido-base sugere um meio de distinguir, qualitativamente, entre ácidos, bases e substâncias neutras (neutro, aqui, não significa carga elétrica, mas ausência de caráter ácido ou básico), admitindo que possamos partir de um ácido conhecido e de uma base conhecida. O ácido conhecido e a base conhecida poderiam ser encontrados por meio das definições introduzidas na Seção 14-1. Se agora se permite que a base conhecida reaja com cada uma das substâncias a serem testadas, todas aquelas que reagem são ácidos e aquelas que não reagem são substâncias neutras ou outras bases. Permitindo-se, agora, que o ácido conhecido reaja com cada uma das substâncias a serem testadas, as que reagem serão bases, e as que não reagem ou são substâncias neutras ou ácidos. Com o uso de apenas duas reações, qualquer substância poderia, assim, ser enquadrada em uma das três categorias ácido, base ou substância neutra. Também seria possível preparar uma escala das fôrças relativas dos ácidos e das bases.

O esquema descrito na introdução do capítulo XIII pode ser usado para avaliar preliminarmente as reatividades. Assim, cada ácido pode ser usado para determinar quais substâncias da lista são suficientemente básicas para reagirem com ele, e quais não são. Desta maneira, pode-se construir um arranjo ordenado, no qual cada substância acima de uma substância escolhida qualquer reagirá como um ácido, e cada substância abaixo reagirá como base com a substância selecionada.

Embora seja possível fazer tal lista, ela infelizmente é inutilizada por causa das dificuldades

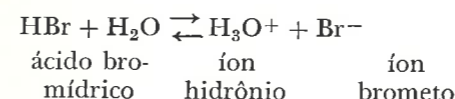
* As vezes a concentração de uma substância iônica em solução é denominada de "formalidade" da solução, para indicar que foi usado o pêso-fórmula, ao invés de um verdadeiro pêso molecular.

descritas em detalhe no capítulo XIII. Isto equivale a dizer que a lista só terá valor para uma concentração particular. Em outra concentração, a ordem poderá ser diferente.

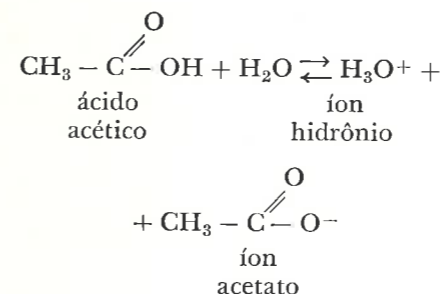
14 - 13. Constantes de ionização de ácidos.

Os químicos, porém, não se contentaram por muito tempo com tais escalas relativas. Conforme a ciência progride, aumenta a necessidade de colocar as coisas em termos quantitativos. Isto foi feito, de maneira satisfatória, para soluções aquosas de ácidos e bases. O conceito do equilíbrio químico, discutido no capítulo XIII, fornece uma base para o desenvolvimento de uma escala quantitativa.

Se, por exemplo, considerarmos a ionização de um ácido como um equilíbrio:



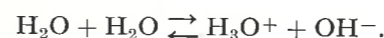
ou:



então poderemos escrever as seguintes expressões para as constantes de equilíbrio dos ácidos bromídrico e acético:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-]}{[\text{HBr}][\text{H}_2\text{O}]} = K, \text{ e } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

A própria água sofre apenas uma leve ionização, de acordo com a reação:



Esperaríamos pois que a expressão:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

tivesse um valor muito baixo. Além do mais, da última expressão resulta:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]$$

equação onde o membro à direita, sendo produto de três constantes, é também uma constante. Esta constante pode ser indicada pelo símbolo K_{pi} , sendo o valor $K_{pi} = K \times 55,5 \times 55,5$. K_{pi} é denominado o produto iônico da água. Na verdade, existe um mol de H_3O^+ para 10.000.000 de litros de água, ou seja, a concentração é 10^{-7} moles/litro. Portanto, $K_{pi} = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$. De fato, é um número pequeno.

Aplicando a mesma simplificação às equações precedentes do HBr e CH_3COOH , obteremos:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-]}{[\text{HBr}]} = K [\text{H}_2\text{O}] \text{ e } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K [\text{H}_2\text{O}]$$

Vemos que os membros à direita destas expressões são constantes, e podemos fazer $K [\text{H}_2\text{O}] = K_i$, onde K_i é a constante de ionização (ou constante de dissociação). O K_i de uma substância dá-nos uma medida de sua capacidade de dissociar, o que, para os ácidos, constitui uma medida da sua fôrça relativa à base água.

Resumindo: em solução diluída, um ácido forte terá uma constante de ionização elevada, enquanto um ácido fraco apresentará uma constante de ionização pequena.

Para o HI (ácido forte):

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{I}^-]}{[\text{HI}]} \approx 10^9.$$

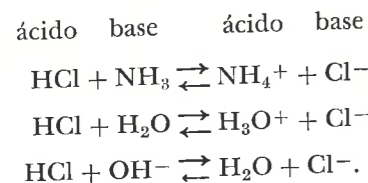
Para o CH_3COOH (ácido fraco):

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,86 \times 10^{-5}.$$

Neste ponto, o estudante deve observar o seguinte: a forma final da expressão de equilíbrio, para o ácido, equivale à expressão que ele teria obtido se tivesse omitido a água na expressão original. Mesmo assim, é importante lembrar que esta expressão final descreve um sistema químico no qual a água efetivamente participa.

14 - 14. Fôrças relativas dos ácidos halogenídricos.

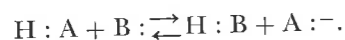
Na Seção 12-14 foram escritas algumas equações representativas das reações do cloreto de hidrogênio com amônia, água e íon hidróxido.



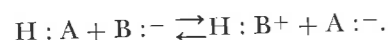
Nestes três exemplos, todos os equilíbrios estão deslocados quase completamente para a direita. Isto é, o cloreto de hidrogênio é um ácido muito mais forte do que o íon amônio, o íon hidrônio, ou a água. Ou podemos dizer também, que a amônia, a água e o íon hidroxila são bases consideravelmente mais fortes (como receptoras de prótons) do que o íon cloreto. Como podemos medir as forças relativas dos ácidos halogenídricos? Em cada caso particular, deveríamos ter ao menos uma idéia qualitativa quanto à posição do seguinte equilíbrio:



Mas um próton não pode permanecer livre, sem se combinar. Portanto, qualquer determinação deverá incluir um receptor de prótons (ou seja, uma base), e devemos estudar o seguinte equilíbrio, onde B: representa a base:



Se a base fôsse um íon de carga negativa a reação seria a seguinte:

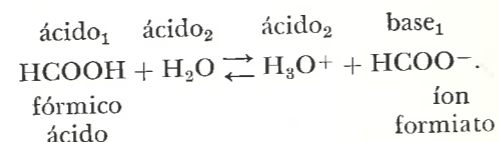


A dificuldade, agora, é que a posição deste equilíbrio é determinada não apenas pela força do ácido HA, mas também pela força da base B:. Em outras palavras, na reação acima não estamos medindo a força do ácido HA, mas sim sua capacidade de doar um próton a esta base particular, B: (ou B:-). No entanto, se examinarmos o comportamento de uma série de ácidos com uma base comum, B:, poderemos, certamente, concluir algo sobre a força relativa destes compostos como ácidos.

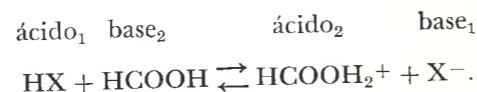
Na prática, conhecem-se muitos ácidos moderadamente fracos, para os quais a água constitui uma base conveniente. Para o cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio e iodeto de hidrogênio, porém, a água é extremamente inadequada como base. Nestes casos, cada um dos ácidos é tão forte, que cada reação é virtualmente completa. Em outras palavras, a água é uma base demasiadamente forte, tem demasiada tendência a aceitar um próton, e a reação é demasiada-

mente fácil; não é possível discriminar as diferenças que nós queremos medir. É a mesma coisa como se um professor desse um teste tão fácil que todos os alunos tirassem 10. Como poderia ele, depois, determinar qual é o melhor estudante? Como vocês sabem muito bem, o professor resolve este problema dando uma prova mais difícil. O químico, quando mede as reatividades de ácidos fortes, procede de maneira análoga.

Suponhamos que, ao invés de fazermos cada um dos haletos de hidrogênio reagir com água, escolhessemos, como receptor de prótons, um composto diferente, digamos ácido fórmico (HCOOH). O ácido fórmico, em relação à água, é um ácido fraco.



Isto equivale a dizer que o ácido fórmico é uma base mais fraca do que a água. Portanto, ele estará menos disposto a aceitar um próton de cada um dos haletos de hidrogênio do que a água. Além disto, contendo pares eletrônicos não compartilhados nos átomos de oxigênio, ele presumivelmente poderia aceitar um ou mais prótons. A reação, em cada caso, seria:



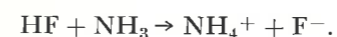
Note-se que a reação foi escrita na forma de um equilíbrio, pois o ácido halogenídrico não é suficientemente forte para fazer com que a reação se complete, já que a base é um receptor de prótons relativamente fraco: ácido fórmico. Medindo-se, em cada caso, a extensão da reação em direção à direita (isto é, medindo-se a posição do equilíbrio), obtém-se uma medida das forças relativas dos vários haletos de hidrogênio como ácidos. Tais medidas mostram que o iodeto de hidrogênio é o ácido mais forte nesta série, seguido pelo brometo de hidrogênio, cloreto de hidrogênio, e depois fluoreto de hidrogênio.

14 — 15. Explicação estrutural das diferenças relativas de acidez.

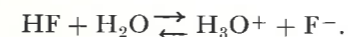
A. Ácidos potenciais do tipo HA.

Na Seção 12-2 vimos que, numa série de hidretos, do LiH até o HF, a eletronegatividade

crescente do átomo ligado ao hidrogênio faz com que esta ligação, primeiramente, se torne menos polar (LiH até CH₄), e depois novamente mais polar (CH₄ até HF). O aumento do caráter iônico da ligação, nos três últimos membros da série, NH₃, H₂O e HF, sugere que a tendência do HF de entregar um próton, H⁺, deverá ser maior do que a da água; esta, por sua vez possui maior tendência que a amônia em dissociar-se em H⁺ e NH₂⁻; isto quando todos os três são comparados em condições semelhantes. Na prática, geralmente lidamos com a reação de um ácido particular com uma base particular (e foi visto que estes termos são relativos). No laboratório, verificamos que o HF age como ácido em relação à amônia, esta relativamente básica, formando os íons estáveis de amônio e fluoreto:

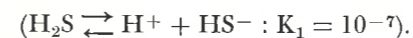


Em relação à água, menos básica, o HF se comporta de maneira semelhante:



No entanto, a reação com amônia é virtualmente completa, enquanto a com água não o é.

Examinemos alguns dos hidretos dos elementos do terceiro período, antes de tirar conclusões de caráter geral. Moléculas como SiH₄, PH₃, H₂S e HCl são análogas, respectivamente, ao CH₄, NH₃, H₂O e HF. Da mesma forma, quando caminhamos da esquerda para a direita ao longo do período, o tamanho do átomo central cresce apenas muito pouco, enquanto a eletronegatividade aumenta bastante. O pequeno tamanho e a alta eletronegatividade (2,8) do átomo de cloro sugerem que a ligação no H-Cl deverá ser altamente polarizada, com tendência a dissociar-se em H⁺ e Cl⁻ quando as condições forem favoráveis; assim acontece na presença de um solvente receptor de prótons, como a água. Experimentalmente, verificamos que tal fato ocorre, sendo o HCl um ácido forte em relação à bases tais como água e amônia (Seção 11-12). O sulfeto de hidrogênio, contendo o átomo de enxofre menos eletronegativo, constitui um ácido muito mais fraco.



O PH₃ em solução aquosa não se comporta como ácido.

A partir do exame destas duas séries de hidretos podemos, com bastante confiança, concluir que a força ácida de um hidreto binário, HA,

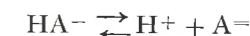
está relacionada diretamente à eletronegatividade do elemento A.

Existe porém, um defeito neste esquema. Estudando os hidretos do grupo VII, HF, HCl, HBr e HI, já verificamos que a força como ácido aumenta do HF para o HI. Como reconciliar isto com o fato de ser o caráter iônico da ligação H-X maior no HF e menor no HI? Podemos explicar, se relembrarmos o grande aumento que ocorre no tamanho dos átomos, quando caminhamos do F⁻ para o I⁻, na família dos halogênios. O pequeno íon F⁻ tem grande densidade de carga, e a ligação entre ele e o H⁺, embora seja de caráter praticamente iônico, pode ser imaginada como uma ligação curta e forte, "pouco disposta" a deixar que o íon H⁺ se afaste. No HI, porém, o hidrogênio está ligado ao grande átomo de iôdo, cuja densidade de carga é baixa, e cuja carga efetiva está muito mais afastada. Portanto o íon H⁺ está muito menos fortemente ligado. A facilidade com que a ligação H-A é ionizada depende primariamente do tamanho e da densidade de carga do átomo A, e não diretamente da eletronegatividade de A. Isto é verdadeiro quando estamos comparando hidretos de um período horizontal, e também quando estudamos hidretos de um grupo, no sentido vertical. Isto pode ser ilustrado, examinando os compostos H₂O, H₂S, H₂Se e H₂Te (hidretos do grupo VI). A água, ácido muito fraco, apresenta a constante de ionização K₁ = 1,8 × 10⁻¹⁶ (K₁ = K_{pi}/55,5). O que deveremos esperar dos valores de K₁ para o H₂S, etc.? De acordo com as idéias desenvolvidas acima, a resposta seria: cada vez maior. O telureto de hidrogênio (H₂Te) deveria ser, das três substâncias, a mais extensamente ionizada. Verifica-se que isto é verdadeiro; K₁ para o H₂S = 1 × 10⁻⁷; para o H₂Se = 2 × 10⁻⁴; para o H₂Te = 2 × 10⁻³.

Devemos notar que estes valores de K₁ correspondem, todos, à "primeira constante de ionização", isto é, representando a dissociação:



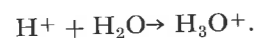
A dissociação do segundo próton:



é muito pequena, pois esta segunda ionização exigirá a remoção de um próton do HA⁻, já negativamente. A primeira constante de ionização, geralmente, é cerca de 100 000 vezes maior do que a segunda.

B. Ácidos potenciais do tipo MOH.

Quando um hidreto como HCl ou H₂S age como ácido na presença de água (ou de outro receptor de prótons), a ligação a ser rompida já está mais ou menos polarizada, e esta polaridade é aumentada pela perda de muita energia, na formação do próton solvatado — quase 300 kcal/mol do caso de

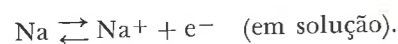


Suponhamos, para efeito de raciocínio, que o próton esteja ligado a M através do oxigênio. Este é o caso das substâncias que poderíamos chamar de hidróxidos do tipo M-O-H. É possível dizer, de maneira muito grosseira, que os hidróxidos dos metais tendem a ser básicos, enquanto que os dos não-metais tendem a ser ácidos. Vejamos porque isto acontece.

Evidentemente, a ligação, no M-O-H, pode ser cindida de duas maneiras diferentes:



A natureza do átomo M determinará as forças relativas das ligações M-O e O-H. Podemos admitir por ora, que ligações simples sejam constituídas de pares eletrônicos compartilhados, com graus variáveis de polaridade; assim, podemos usar a eletronegatividade do átomo M como base para decidir a atração ou repulsão de pares de elétrons ao longo destas ligações. Daí, poderemos prever se a dissociação iônica seguirá um esquema do Tipo A ou do Tipo B. Primeiramente, consideremos os dois casos extremos: os hidróxidos de sódio e cloro. O sódio (Z = 11) é um metal. O elétron solitário 3s do átomo de sódio, relativamente grande, está prêsso muito fracamente conforme mostra a baixa energia de ionização, de 5,1 e. v. no estado gasoso, e o potencial normal, + 2,7 volts para a reação:



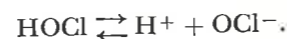
Evidentemente, o sódio é um forte doador de elétrons; sua eletronegatividade (apenas 0,9) reflete isto. Aprendemos, anteriormente (Seção 11-20), que, se a diferença de eletronegatividade entre dois átomos ligados for maior do que 1,7, a ligação tenderá a ser iônica. Uma vez que a eletronegatividade do oxigênio é 3,5, podemos ver que no Na-OH, a ligação Na-O será certamente iônica. Portanto, a dissociação seguirá o es-

quema Tipo A, e a substância hidróxido de sódio será uma base, Na⁺OH⁻.

Os hidróxidos de outros metais alcalinos comportar-se-ão de maneira semelhante, sendo a força relativa da base, dentro de um grupo, determinada pelo tamanho e pela eletronegatividade do átomo metálico. Assim, o KOH é mais forte e o LiOH mais fraco do que o NaOH, embora as diferenças sejam pequenas. Esta diferença não pode ser medida em solução aquosa, uma vez que os hidróxidos dos metais alcalinos são completamente ionizados em água.

Exercício: A partir da discussão das forças relativas dos ácidos halogenídricos (Seção 14-14), sugira um solvente para determinar a força relativa das bases KOH, NaOH e LiOH.

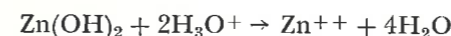
Não é difícil prever o que deverá acontecer quando avançamos ao longo do terceiro período, do sódio para o cloro. No Cl-O-H, o átomo central M (ou seja, o Cl) é um não-metal. M é pequeno e tem grande afinidade por elétrons (eletronegatividade do Cl = 2,8). Portanto, o átomo de Cl exerce uma forte atração sobre os elétrons que o ligam ao átomo de oxigênio, e, resultantemente, o par eletrônico que liga o O ao H é puxado mais para perto do oxigênio. Do ponto de vista das diferenças de eletronegatividades (3,5 - 2,8), o Cl e o O devem continuar ligados por covalência, enquanto o deslocamento do par de elétrons, do H para o O, poderá ocasionar uma dissociação em OCl⁻ e H⁺.



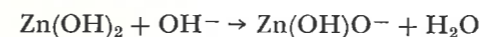
Assim, a dissociação a ser esperada é do Tipo B, e o Cl-O-H é classificado como um ácido, ácido hipocloroso, cuja fórmula geralmente é escrita na forma HOCl. O ácido hipocloroso é bastante fraco ($K_1 = 10^{-9}$).

Dentro dos limites do terceiro período, vimos como as propriedades químicas do MOH variaram desde as de uma base forte, NaOH (grupo I), até as de um ácido fraco, HOCl (grupo VII). Não examinaremos mais detalhadamente os compostos intermediários, mas é de se esperar que haja uma variação gradual de propriedades, isto é, acidez gradualmente crescente, conforme M se torna mais não-metálico. Alguns hidróxidos deverão possuir caráter interme diário, com pouca diferença na força das ligações M-O e O-H. Em tais casos, o tipo de ionização poderá ser determinado pelo meio ambiente no qual se encontra a molécula MOH. Limitando nossa dis-

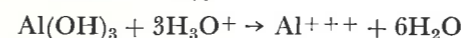
cussão ao caso de ácidos e bases em solução aquosa, veremos que a presença de um excesso de H₃O⁺ pode forçar MOH a agir como base, enquanto um excesso de ions OH⁻ poderá fazer com que a molécula MOH funcione como ácido. Hidróxidos que apresentam tal comportamento [p. ex. Be(OH)₂, Al(OH)₃, Zn(OH)₂] são denominados hidróxidos anfóteros:



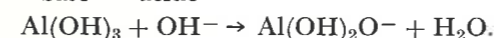
base ácido



ácido base



base ácido



ácido base

C. Forças dos oxiácidos.

Ácido hipocloroso (HOCl) é um exemplo simples do importante grupo dos oxiácidos, ao qual pertencem compostos tão conhecidos como o ácido nítrico (HONO₂), ácido sulfúrico (HOSO₂OH) e ácido fosfórico [HOPO(OH)₂]. É neste grupo que encontramos os ácidos comuns mais fortes. O motivo ficará claro se considerarmos a série dos oxiácidos do cloro, da qual o HOCl é o primeiro membro.

Na Tabela 14 - 1, encontram-se os nomes, as fórmulas e as estruturas de Lewis dos quatro

oxiácidos do cloro, assim como os nomes e as fórmulas de seus ânions. Os nomes entre parênteses correspondem à nomenclatura de Stock.

Os três pares eletrônicos não compartilhados existentes no Cl do H : O : Cl : poderão ser doados, sucessivamente, a três átomos de O, até que, no ácido perclórico, todos os elétrons 3s e 3p estarão compartilhados. A formação de outras ligações requeriria a introdução de oxigênio formando ligações do tipo peróxido (-O-O-), que geralmente são muito instáveis, ou então o preenchimento de orbitais do nível 3d.

Exercício: Descreva as ligações existentes nos quatro ânions (Tabela 14 - 1), em termos de orbitais. Qual é a forma geométrica de cada um dos quatro ânions?

Que tipo de variação deveremos esperar na força destes oxiácidos do cloro, e que acontecerá com outros oxiácidos? Evidentemente, se a primeira ligação Cl-O (no HOCl) enfraquecia a ligação O-H, permitindo que houvesse alguma dissociação em ions H⁺, deveremos esperar que a repetição disto aumentasse a força do ácido. Verificamos que a força dos ácidos aumenta o do HOCl para o HOClO₃, sendo o ácido perclórico o mais forte de todos os ácidos comuns (ver Tabela 14 - 2).

Não devemos confundir a força de um ácido com o número de átomos de hidrogênio existentes em sua fórmula molecular. O ácido bórico, (HO)₃B, é um dos ácidos mais fracos, en-

Tabela 14 - 1

Oxiácidos do cloro

Nome do ácido	Fórmula	Estrutura de Lewis	Nome do ânion	Fórmula do ânion
Ácido hipocloroso	HOCl	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ H : O : Cl : \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	Hipoclorito (clorato I)	ClO ⁻
Ácido cloroso	HOCIO	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ H : O : Cl : O : \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	Clorito (clorato III)	ClO ₂ ⁻
Ácido clórico	HOCIO ₂	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ H : O : Cl : O : \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ : O : \\ \cdot\cdot \end{array}$	Clorato (clorato V)	ClO ₃ ⁻
Ácido perclórico	HOCIO ₃	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ H : O : Cl : O : \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ : O : \\ \cdot\cdot \\ : O : \\ \cdot\cdot \end{array}$	Perclorato (clorato VII)	ClO ₄ ⁻

Tabela 14 — 2

Fôrças de vários ácidos
Os valores indicados são as primeiras constantes de ionização

a) HOCl	$3,2 \times 10^{-8}$	b) HOCl	$3,2 \times 10^{-8}$
HOBr	2×10^{-9}	HOCIO	1×10^{-2}
HOI	2×10^{-10}	HOCIO ₂	> 1
		HOCIO ₃	>> 1
c) HOSOOH	$1,3 \times 10^{-2}$	d) HOPO(OH)	$1,1 \times 10^{-2}$
HOSO ₂ OH	> 1	HOSO ₂ OH	> 1
		HOCIO ₃	>> 1
e) CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	f) CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$
ClCH ₂ COOH	$1,4 \times 10^{-3}$	ClCH ₂ COOH	$1,4 \times 10^{-3}$
Cl ₂ CHCOOH	5×10^{-2}	ClCH ₂ CH ₂ COOH	$8,6 \times 10^{-3}$
Cl ₃ CCOOH	2×10^{-1}		
g) H ₂ O	$1,8 \times 10^{-10}$	h) HOSOOH	$1,3 \times 10^{-2}$
H ₂ S	$1,1 \times 10^{-7}$	HOS _e OOH	$2,7 \times 10^{-3}$
H ₂ Se	$1,9 \times 10^{-4}$	HOTeOOH	2×10^{-3} *
H ₂ Te	$2,3 \times 10^{-3}$		

* Valor muito duvidoso devido às dificuldades envolvidas na medida.

quanto o HONO₂ e o HOCIO₃ são dois dos mais fortes. Em qualquer ácido que possua dois ou mais átomos de hidrogênio substituíveis, a extensão da dissociação do primeiro hidrogênio é bem maior do que no caso do segundo ou terceiro (Secção 14-15 A).

Exercício: Escreva equações para a primeira, segunda e terceira ionizações do HOPO(OH)₂. Escreva expressões para as três constantes de equilíbrio correspondentes.

Finalmente, poderemos considerar, brevemente, a relação entre a eletronegatividade do átomo central e a fôrça de uma série de oxiácidos. As relações anteriormente descobertas continuam válidas. Se examinarmos uma série de oxiácidos, seja dentro de um grupo, p. ex. HOCl, HOBr e HOI, seja num período, p. ex. HOPO(OH)₂, HOSO₂OH, e HOCIO₃, um fator comum logo aparece. Este fator é a atração exercida pelo átomo central M sobre os elétrons da ligação M-O, e, em consequência, sobre os da ligação H-O. Quanto maior fôr esta atração, tanto mais forte será o ácido. Neste ponto, já sabemos bem que um tamanho pequeno e uma elevada eletronegatividade são as propriedades do átomo central que conduzem a uma fôrça considerável num oxiácido. Portanto, deveríamos prever que a fôrça do ácido aumentasse na ordem HOI, HOBr, HOCl e HOPO(OH)₂, HOSO₂OH, HOCIO₃. Daí, esperaríamos que o ácido hipoiódico, HOI, fôsse extremamente fraco, e que o HOPO(OH)₂ fôsse

moderadamente fraco. Estas e outras previsões são plenamente confirmadas pelos dados da Tabela 14 — 2.

Uma generalização muito útil foi formulada por Pauling*. "O valor da primeira constante de ionização é determinado pelo valor de m na fórmula MO_m(OH)_n: se m fôr zero (não há excesso de átomos de oxigênio sobre os átomos de hidrogênio, como no HOCl), o ácido será muito fraco com um valor de K₁ ≤ 10⁻⁷; para m = 1,0, o ácido é fraco, com K₁ = 10⁻²; para m = 2 (K₁ ≈ 10³) ou para m = 3 (K₁ ≈ 10⁸, o ácido será forte."

Parece que, na série de ácidos HOM, HOMO, HOMO₂ e HOMO₃, cada ácido é cerca de 100 000 vezes mais forte que o anterior.

Os quatro ácidos da parte (e) da Tabela 14 — 2 fornecem uma ilustração ainda mais eloquente do poder dos átomos eletronegativos de deslocarem elétrons numa molécula, de maneira que haja dissociação da ligação O-H. Verificamos que o ácido acético é bastante fraco. Porém, se alguns átomos de hidrogênio do grupo CH₃ deste ácido orgânico forem substituídos por átomos de cloro, o valor de K₁ cresce continuamente. Aqui todos os outros fatores são constantes (diferentemente do caso quando passávamos de P → S → Cl ou de I → Br → Cl e o efeito do cloro eletronegativo, ao atrair os elétrons, torna-se muito evidente.

* L. Pauling, *General Chemistry*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 2.^a edição, pág. 454 (1953).

Exercício: Justifique as fôrças relativas dos três ácidos contidos na parte (f) da Tabela 14 — 2.

No início deste curso nos familiarizamos com conceitos muito importantes do campo da estrutura molecular, como os raios atômico e iônico, fôrças elétricas e tipos de ligações. Na presente seção, tentamos aplicar, de maneira coerente, estas idéias a várias séries de hidretos e hidróxidos, para verificarmos se existem regras simples que governem as relações entre fôrças de ácidos, potenciais de ionização e eletronegatividade. De um modo geral, nossos esforços foram coroados de êxito.

Neste ponto, o estudante já deve ter alguma confiança na sua capacidade de fazer previsões racionais, seguindo esta linha. Pode adquirir ainda mais experiência, tentando resolver os problemas existentes no fim deste capítulo. No entanto, é preciso uma advertência. As propriedades das substâncias são o resultado final de muitas fôrças, das quais algumas são compreendidas apenas imperfeitamente. Devemos esperar exceções ocasionais em relação ao comportamento, as quais nossas teorias não podem prever, mesmo se a previsão fôr feita por especialistas. Tais exceções muitas vezes conduzem a uma revisão das nossas idéias sobre a estrutura de certas moléculas.

BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

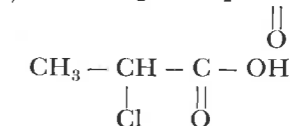
- Bell, R. P., "Acids and Bases", John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1952).
Luder, W. F., "Contemporary Acid-Base Theory", *J. Chem. Ed.*, 25, 555 (1948).
Nightingale, E. R., "The use of Exact Expressions in Calculating Hydrogen Ion Concentrations", *J. Chem. Ed.*, 34, 277 (1959).

PROBLEMAS

- Decida quais dos compostos ou íons abaixo pode funcionar como base de Brønsted, como ácido de Brønsted, como ambas ou como nenhuma. Mostre por meio de equações.
CO₃⁼ HOCO₂⁻ H₂O OH⁻ CH₄ HOSO₂⁻ H₃O⁺ NO₂⁻ NH₃ HS⁻ S⁼ NH₄⁺ Ne
- Arranje os íons e compostos abaixo na ordem de sua acidez relativa (ver Secção 14-5). Se você não fôr capaz de decidir a posição de uma das substâncias teoricamente, ou com base no seu raciocínio, como decidiria no laboratório?

HCl H₂O HOSO₃⁻ H₂S HOCIO₃
HI OH⁻ NH₃ HBr SO₄⁼

- Para cada um dos pares de bases abaixo relacionados, determine qual das duas é a base mais forte, dando as suas razões.
 - hidróxido de célio e hidróxido de berílio.
 - hidróxido de cálcio e hidróxido de bário.
 - hidróxido de célio e hidróxido de bário.
 - hidróxido de berílio e hidróxido de bário.
- Para cada um dos pares de ácidos abaixo relacionados, selecione aquele que é mais forte, dando as razões da escolha.
 - H₃PO₄ ou H₃AsO₄
 - HIO₃ ou H₂TeO₄
 - HCOOH ou CH₃COOH
 - Cl — CH₂ — CH₂ — C — OH ou



- Dê o nome e a fórmula dos sais de cálcio (Ca⁺⁺) dos seguintes ácidos:
CH₃COOH HOCOOH HCN HOIO₂
HOCIO₃ HBr HOSO₂OH HOCl HONO
HOPO(OH)₂
- Defenda ou critique a declaração: "Uma solução incolor (sistema ácido-base) contendo fenolftaleína é uma indicação de acidez".
- Defenda ou critique a declaração: "A fôrça de um ácido depende apenas da sua capacidade de doar prótons".
- Defenda ou critique a declaração: "Um ácido pode ser ao mesmo tempo forte e diluído".
- Defenda ou critique a declaração: "Um ácido pode ser ao mesmo tempo fraco e concentrado".
- Defenda ou critique a declaração seguinte, fornecendo exemplos se necessário: "Um íon negativo pode ser um ácido".
- Escreva equações para as reações de HCl aquoso com (Na⁺)₂CO₃⁼ e com Na⁺HOSO₂⁻. Escreva as equações, usando HOSO₂OH, ao invés de HCl.
- Escreva as reações de neutralização para os casos seguintes, e, em cada um deles, indique o ácido, a base, e o "sal" ou "produto neutro".

- a) HBr reage com $\text{Ca}^{++}(\text{OH}^-)_2$
 b) NH_3 reage com $\text{HOPO}(\text{OH})_2$
 c) CH_3COOH reage com Na^+OH^-
 d) HOSO_2OH reage com K^+OH^-
13. Quais dentre as declarações abaixo relativas aos sais você considera corretas? Justifique suas respostas com exemplos específicos.
 a) De um modo geral, os sais são solúveis em água.
 b) A reação de um anidrido básico com um ácido produzirá um sal.
 c) Poucos sais possuem pontos de fusão inferiores a 500°C .
 d) Os cátions de todos os sais são íons metálicos.
 e) Quando se funde um sal, êle se dissocia em íons.
14. Os cloretos de metais típicos são iônicos. enquanto os cloretos dos não metais típicos não são iônicos. Mencione as propriedades físicas ou químicas específicas que indicariam se o composto XCl_3 é iônico ou não.
15. Uma solução de um ácido completamente dissociado, HA, tem um rótulo indicando ser 1M. Quantos litros das soluções abaixo seriam necessárias para neutralizar um litro de HA? (admita qque tôdas elas estejam 100 % dissociadas).
 a) 1M de Na^+OH^-
 b) 1M de $\text{Ca}^{++}(\text{OH}^-)_2$
 c) 2M de K^+OH^-
 d) 0,5M de $\text{Ba}^{++}(\text{OH}^-)_2$
16. Que pêso de soluto é necessário para preparar um litro de cada uma das seguintes soluções aquosas?
 a) 0,5M de acetato de sódio
 b) 0,5M de acetato de sódio (a partir de ácido acético e hidróxido de sódio)
 c) 2M de nitrato de cálcio
 d) 0,2M de hidróxido de bário
 e) 3M de carbonato de sódio, usando $\dots (\text{Na}^+)_2\text{CO}_3 = .10\text{H}_2\text{O}$.
17. Que pêso de soluto existe em:
 a) 500 ml de HOSO_2OH 6M
 b) 3 litros de $\text{HOPO}(\text{OH})_2$ 0,5M
 c) 100 ml de $\text{Ca}^{++}(\text{OH}^-)_2$ 0,1M
 d) 10 litros de $\text{Ba}^{++}(\text{Cl}^-)_2$ 0,2M
 e) 0,5 litros de $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2\text{Mg}^{++}$ 0,5M?
18. Um professor de química dispõe de 11,7 g de sulfato de prata sólido, $[(\text{Ag}^+)_2\text{SO}_4=]$, para preparar uma solução 0,05M. Que volume de solução pode ser preparado com esta quantidade de soluto disponível? (Resp.: 0,75 litros).
19. O CH_3COOH é um ácido fraco. O que acontece com a concentração de H^+ de uma solução de CH_3COOH , se:
 a) adicionarmos água?
 b) adicionamos HCl gasoso?
 c) adicionarmos Na^+Cl^- sólido?
20. Uma solução de um ácido fraco, HA, foi rotulada "0,10M". Verificou-se que ela continha $1,3 \times 10^{-3}\text{H}^+$ e $1,3 \times 10^{-3} \text{A}^-$ /litro. Qual é a porcentagem de dissociação deste ácido?
21. Uma solução do ácido fraco CH_3COOH foi analisada, verificando-se, no equilíbrio, a existência das seguintes concentrações (por litro). Qual é a constante de dissociação (K_1), do CH_3COOH ?
 $[\text{H}^+] = 4,25 \times 10^{-3}$
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,25 \times 10^{-3}$
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,00$.
22. MOH é uma base fraca, com uma constante de dissociação $K_1 = 3 \times 10^{-9}$. Calcule a concentração de OH^- numa solução 0,535M. (Resp.: 4×10^{-5} molar).
23. Uma solução de HCl em água, contendo 20,2 % de HCl, em pêso, e tendo uma densidade de 1,016, é fervida (760 mm) verificando-se ser o seu ponto de ebulição 110°C . Qual é a formalidade deste ácido de ponto de ebulição constante? (Resp.: 5,6).
24. Para neutralizar 10 ml de uma certa base desconhecida, foram necessários 4,5 ml de $\dots \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,2M.
 a) Qual é a molaridade da base?
 b) Se a base fôsse $\text{Ca}^{++}(\text{OH}^-)_2$, que pêso dela estaria presente na amostra de 10 ml?
 c) Se tivéssemos usado HCl 0,2M, ao invés de H_2SO_4 0,2M, que volume de ácido teria sido necessário para a neutralização?
- 25) Quais dos seguintes compostos, de acôrdo com a sua previsão, deverão ser básicos e quais ácidos? Seria algum dêles neutro?
 a) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ f) FrOH
 b) BrOH g) ONOH
 c) $\text{SeO}_2(\text{OH})_2$ h) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$
 d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ i) $\text{Al}(\text{OH})_3$.
 e) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$

ÁGUA

CAPÍTULO 15

15 — 1. A ocorrência da água.

No capítulo XII, preocupamo-nos com os hidretos de vários elementos, e pode ter parecido ao estudante que muitos dêles eram pouco comuns e talvez de pouca importância prática. Tal objeção porém não poderia ser feita no caso do hidreto usual do oxigênio, a água. Sua importância, tanto teórica como prática é tão óbvia, que achamos necessário dedicar-lhe um capítulo especial. A química da água é realmente cheia de surpresas. Em seus primeiros estudos de ciências, vocês já ficaram ao par da abundância da água na crosta terrestre, (cerca de $1,6 \times 10^{18}$ toneladas): os oceanos, rios, lagos, todos os tecidos vivos, etc. Ela serve tanto como solvente quanto como matéria prima em grande número de operações executadas na indústria química, assim como é essencial em tôdas as reações que se processam nos organismos vivos.

Exercício: Suponha que as moléculas existentes em 1 mol de água pudessem ser marcadas e fôssem jogadas no oceano em Santos. Deixando passar alguns milhares de anos para que o equilíbrio fôsse atingido, quantas destas moléculas você esperaria que se encontrassem em Recife, na mesma quantidade de água?

Examinemos uma questão que freqüentemente costuma ser ignorada: por que o hidreto de oxigênio, H_2O , é tão abundante neste planeta? A amônia, o metano e o fluoreto de hidrogênio, são todos compostos cujas moléculas têm aproximadamente o mesmo pêso molecular que a água. No entanto, êles são raros em nossa atmosfera. Aquêles que se recordam da grande abundância de oxigênio, raciocinarão, naturalmente,

que a água — um compôsto de oxigênio — tinha que ocorrer abundantemente. Mas a questão não é tão simples. O silício é rodeado de 2 a 4 átomos de oxigênio formando silicatos não voláteis — areia, argila, e outros minerais. Metais como o alumínio e o ferro são mais abundantes do que o hidrogênio e formam compostos estáveis com o oxigênio. Porque o silício, o alumínio e o ferro não se apoderaram de todo o oxigênio, excluindo a água da terra? A explicação da abundância da água deve ser encontrada nas suas próprias propriedades.

Primeiramente, a volatilidade da água é baixa, em comparação com compostos como o metano e a amônia (Tabela 12 — 1). Nas temperaturas e pressões reinantes na terra, êstes gases leves (leves em comparação com o CO_2 , de pêso molenular 44) teriam velocidades de escape relativamente altas. Podemos imaginar que, no decorrer dos séculos, durante as trocas de energia que sofreram as moléculas gasosas, a maior parte das moléculas do metano e da amônia tenham adquirido a velocidade de escape de 40.000 km por hora. Conseqüentemente, a nossa atmosfera há muito tempo perdeu tudo o que possuía dêstes gases. Em planêtas maiores e mais frias, como Júpiter, por exemplo, o metano e a amônia são, de fato, componentes da atmosfera.

15 — 2. Fôrças intermoleculares na água: a ponte de hidrogênio.

Baseados na discussão apresentada na Seção 5-25, deveríamos prever poucas diferenças nas fôrças de van der Waals existentes entre as moléculas das três substâncias isoeletrônicas: metano, amônia e água. A água possui momento dipolar, uma vez que sua molécula tem a forma

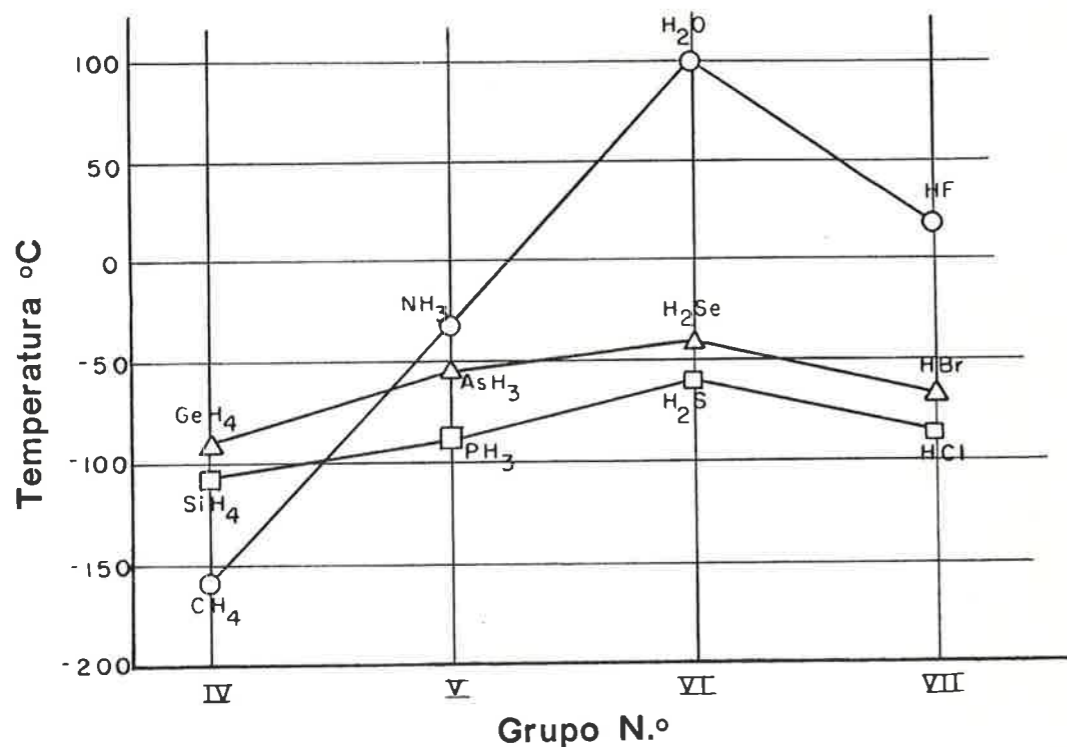


Figura 15 - 1. Pontos de ebulição dos hidretos dos elementos dos Grupos IV, V, VI e VII.

de um V. Se compararmos a água com outros compostos, de momento dipolar mais alto, mas de ponto de ebulição mais baixo, concluiremos que só isto não é suficiente para justificar o alto ponto de ebulição da água. Por exemplo: água, $\mu = 1,80$ D, P. E. = 100° C.; fluoreto de metila, CH₃F ($\mu = 1,81$ D; P. E. = -78° C); e acetoneitrila, CH₃CN ($\mu = 3,94$ D; P. E. = $81,6^{\circ}$ C).

Na Fig. 15 - 1, encontram-se os pontos de ebulição dos hidretos dos elementos pertencentes aos grupos IV, V, VI e VII. Estes dados mostram, claramente, que os hidretos dos três elementos mais eletronegativos (nitrogênio, oxigênio e flúor) possuem pontos de ebulição notavelmente altos. Esta elevação do ponto de ebulição não é apresentada pelo metano, onde o hidrogênio está ligado a um elemento de eletronegatividade aproximadamente igual à sua própria. Nesta última série, assim como nas outras séries que se iniciam com os hidretos dos elementos do terceiro período, o ponto de ebulição cresce conforme aumenta a área da superfície das moléculas; isto é, conforme aumentam as forças de van der Waal.

Estes dados mostram, então, que uma das condições necessárias para um ponto de ebulição anormalmente alto é a presença de um átomo fortemente eletronegativo, mas que a presença de tal átomo não é a única exigência. Entre os cloretos dos elementos do grupo V, não encontramos elevação abrupta de ponto de ebulição (Fig. 15-2) mesmo no caso do tricloreto de nitrogênio, que é o cloreto do único elemento fortemente eletronegativo do grupo. Tampouco o cloreto de arsênio III apresenta um ponto de ebulição fora da linha dos pontos de ebulição dos haletos menos fortemente eletronegativos do arsênio. Parece, pois, que duas coisas são necessárias para que apareça um ponto de ebulição anormalmente alto — primeiramente, a presença de um elemento fortemente eletronegativo (com pares eletrônicos não compartilhados), e, em segundo lugar, um átomo de hidrogênio ligado a este elemento. A força intermolecular particularmente forte que resulta deste fato é denominada de ponte de hidrogênio.

O hidrogênio é o menor átomo de todos os elementos — um próton no centro de uma nu-

vem de carga eletrônica. Quando o hidrogênio está ligado a um elemento fortemente eletronegativo, a nuvem eletrônica é fortemente atraída pelo núcleo do elemento eletronegativo, e o próton é repellido por este núcleo, de modo que ele fica quase na superfície da sua nuvem eletrônica. Uma parte do seu campo elétrico positivo se dirige para fora da nuvem de carga, formando uma região carregada positivamente, na superfície da molécula. Esta região positivada é atraída pelas cargas negativas de outras moléculas. Assim, numa molécula de fluoreto de hidrogênio, o núcleo do átomo de hidrogênio, relativamente desprotegido, pode aproximar-se bastante de uma nuvem de carga negativa de um átomo de flúor que faça parte de outra molécula de HF. As duas moléculas, desta forma, são mantidas unidas por uma ligação dipolar exagerada, conhecida pelo nome de ponte de hidrogênio. Note-se que um grande número de moléculas de fluoreto de hidrogênio podem ser ligadas por pontes de hidrogênio (Fig. 15 - 3). No fluoreto de hidrogênio, as pontes de hidrogênio são tão fortes, que as moléculas permanecem associadas mesmo no estado de vapor.

As moléculas da água e da amônia também são ligadas por pontes de hidrogênio. Na amônia, existe um arranjo tetraédrico de pares de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio. Três destes pares são compartilhados por três átomos de hidrogênio. O quarto par fica disponível para a formação de pontes. Usando uma analogia, podemos dizer que as moléculas de amônia possuem três ganchos e um colchêto. Portanto, cada molécula tende a formar uma ponte de hidrogênio com uma molécula adjacente, e as moléculas de amônia se associam na forma de cadeias ou anéis.

No fluoreto de hidrogênio, a situação é inversa. O arranjo tetraédrico de pares eletrônicos (nomenclatura de nuvens de carga), com um dos pares compartilhado por um átomo de hidrogênio, corresponde, na nossa analogia, a um gancho e três colchêtos. Portanto, como na amônia, as moléculas de fluoreto de hidrogênio se agregam em cadeias ou anéis.

As moléculas de água, possuindo dois pares eletrônicos não compartilhados, e dois átomos de hidrogênio num arranjo tetraédrico (Fig. 4 - 7), de acordo com a nossa analogia, possuem

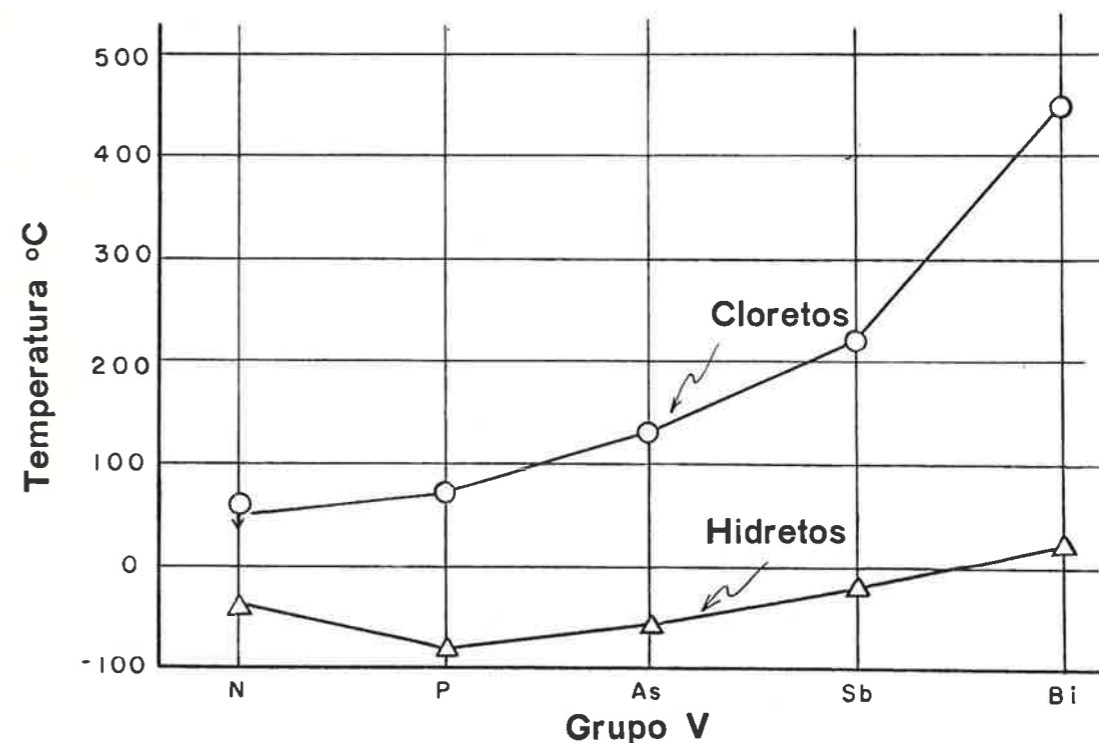


Figura 15 - 2. Pontos de ebulição dos cloretos e dos hidretos dos elementos do Grupo V.

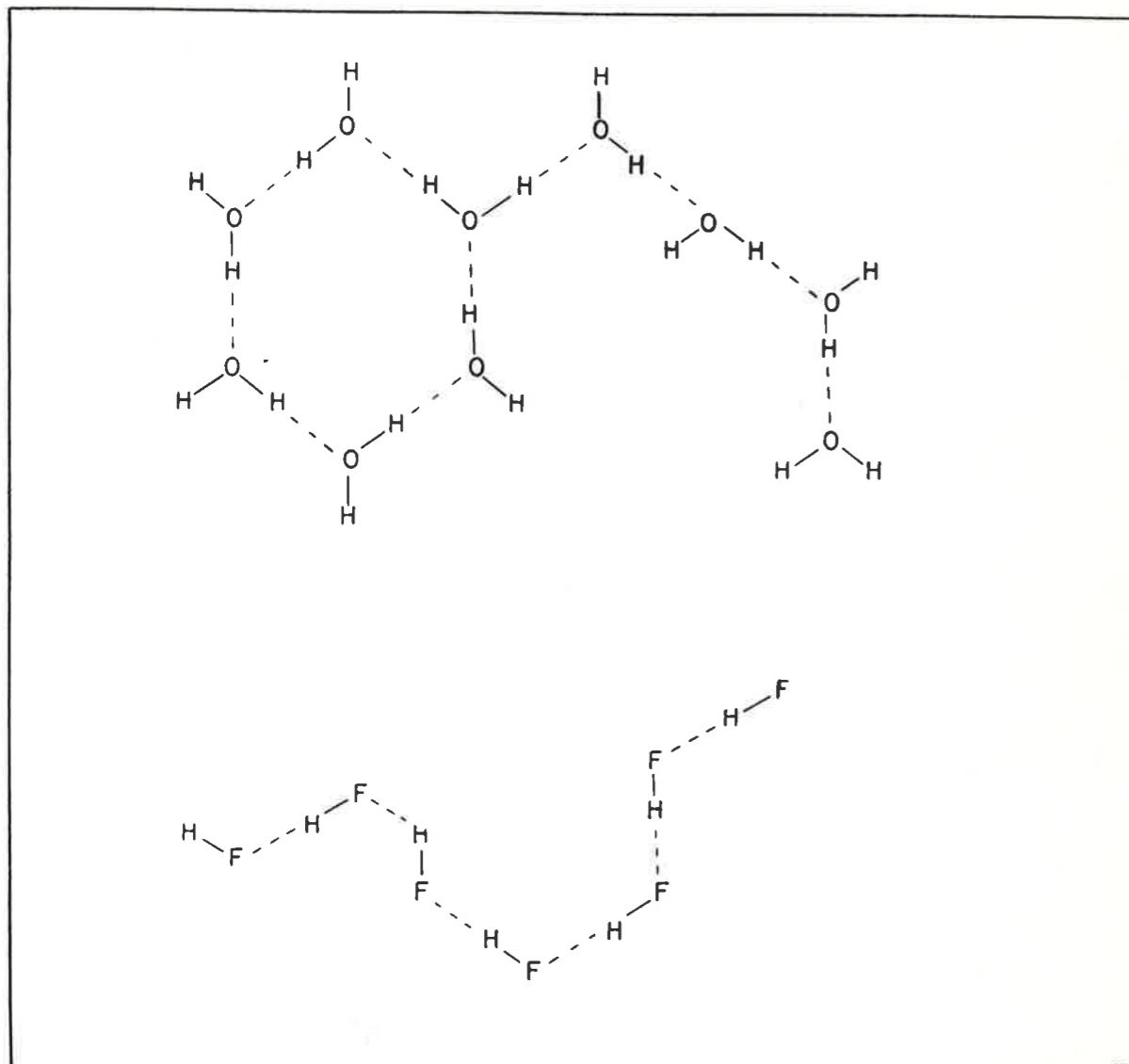


Figura 15 — 3. Pontes de hidrogênio na água e no fluoreto de hidrogênio.

dois ganchos e dois colchêtes. As moléculas de água, por isto, podem ser ligadas não apenas em cadeias e anéis, mas também em retículos tridimensionais. Isto ajuda a explicar as propriedades físicas extraordinárias da água.

Embora as pontes de hidrogênio sejam importantes, não se deve pensar que elas tenham a mesma força das ligações covalentes. Mesmo as pontes de hidrogênio mais fortes, como no caso do fluoreto de hidrogênio, têm energias de li-

gação menores que 10 kcal por mol, enquanto as ligações covalentes apresentam energias de ligação de 50 a 100 kcal por mol.

15 — 3. Caráter neutro da água.

Além da forte associação das moléculas da água, existe outra propriedade que a distingue dos outros hidretos: seu caráter essencialmente neutro. Embora a água possa agir ora como áci-

Tabela 15 — 1

Capacidades caloríficas de várias substâncias

Substância	Fórmula	Temp. °C	Estado	Capacidade calorífica à pressão constante	
				cal/mol	cal/g
Alumínio	Al	20	s	5,78	0,214
Amônia	NH ₃	25	g	8,636	0,506
Benzeno	C ₆ H ₆	20	l	31,7	0,406
Metano	CH ₄	25	g	8,60	0,538
Água	H ₂ O	15	l	18,0	1,000
Glicerol	HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH	50	l	55,26	0,600
Alcool etílico	CH ₃ CH ₂ OH	25	l	26,8	0,581

do, ora como base, quando reage com várias substâncias, este comportamento é relativo. A água se encontra na região média entre acidez e basicidade. Est fato nos leva a chamá-la de neutra.

Para efeito de comparação, por exemplo, qualquer amônia presente em nossa atmosfera seria removida rapidamente, reagindo com os ácidos comuns encontrados em a natureza (dióxido de carbono, dióxido de enxofre, etc.), enquanto todo o fluoreto de hidrogênio rapidamente atacaria os materiais mais básicos comuns na crosta terrestre, como, p. ex., o carbonato de cálcio. Tais reações cessaram de ocorrer há muito tempo na atmosfera e na crosta terrestres. A água, neutra, dissolveu os produtos de tais reações, e nós os encontramos entre os sais dos oceanos. A água apresenta, naturalmente, reações químicas importantes, como foi visto anteriormente. Mas, na grande maioria dos casos, e representando o papel que representa na terra, a substância estável, polar, altamente associada, chamada água líquida, é o nosso solvente por excelência.

15 — 4. Capacidade calorífica da água.

Com base na estrutura da água, é possível encontrar uma explicação satisfatória para algumas outras de suas propriedades físicas. Não é raro verificar-se que o local escolhido para construir uma fábrica é escolhido em virtude da disponibilidade de água. A maioria das indústrias químicas se localiza à beira de rios. Usando a linguagem especializada, eles iniciam suas operações "entrando na correnteza" (going on stream). Não estamos considerando, aqui, a seleção de um local para uma fábrica baseados na disponibilidade da água como fonte de energia, mas sim nas suas propriedades físicas peculiares, que fa-

zem dela um bom agente refrigerante. A água, sob este ponto de vista, é particularmente eficiente. Uma vez que a capacidade calorífica de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um grama da substância de um grau Celsius, esperamos que um refrigerante eficiente seja uma substância que tenha elevada capacidade calorífica; isto é, uma substância que exija uma grande quantidade de calor para elevar sua temperatura de poucos graus. Na Tabela 15 — 1, estão algumas capacidade caloríficas de substâncias típicas.

Em determinadas circunstâncias, outros líquidos diferentes da água podem ser usados como refrigerantes. Por exemplo, em certas máquinas de combustão interna refrigeradas por um líquido, e que operam a temperaturas muito elevadas, a água se evaporaria rapidamente, mesmo com o seu ponto de ebulição relativamente alto. Muitos motores de avião refrigerados por líquido empregam, como refrigerante, o dietileno-glicol, de ponto de ebulição mais elevado. Esta substância é um líquido semelhante ao glicerol e, como a água, contém grupos — OH ligados por covalência. Por outro lado, em países de clima frio, a água pode não ser muito prática como líquido refrigerante em motores de automóveis, devido ao perigo de congelamento. Aqui novamente, os glicóis e álcoois, com seus baixos pontos de fusão, são largamente empregados.

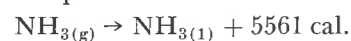
15 — 5. Calores de fusão e vaporização.

A água também se distingue das outras substâncias devido ao seu alto calor de fusão e calor de vaporização. O calor de fusão é definido como a quantidade de calor necessária para transformar um grama do sólido em um grama de líquido

na temperatura do seu ponto de fusão. O calor de vaporização é a quantidade de calor necessária para a vaporização de um grama do líquido à temperatura constante; o valor citado geralmente é aquele obtido no ponto de ebulição da substância. Alguns dados representativos podem ser encontrados na Tabela 15 — 2.

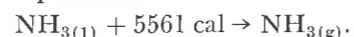
Os altos valores encontrados para o alumínio (ligação metálica) e para o fluoreto de sódio (ligação iônica) correspondem ao esperado, assim como os valores muito baixos para o argônio (forças de van der Waals fracas). A água e a amônia se distinguem do resto devido ao seu baixo peso molecular, e devido as suas pontes de hidrogênio. Assim, a transformação de água em vapor requer quantidades consideráveis de energia — a qual pode ser recuperada quando o vapor se condensa novamente.

O alto valor do calor de vaporização da amônia, combinado com seu baixo ponto de ebulição ($-33,4^{\circ}\text{C}$), faz com que esta substância seja um material adequado como gás refrigerante. A aplicação de pressão sobre amônia gasosa aproximará as moléculas, de modo que as forças de van der Waals aumentarão. A compressão de um gás faz com que ele fique mais quente, pois o gás está sendo submetido à ação de um trabalho, e a energia absorvida serve para aumentar a energia cinética média das partículas; isto é, a temperatura aumenta. O compressor da amônia está colocado fora do refrigerador, afastado do espaço que queremos resfriar, de forma que os gases comprimidos podem ser resfriados pelo ar circundante. Nestas condições, a amônia será convertida num líquido, com a libertação de 5581 calorias por mol de amônia.



Se a amônia líquida agora fôr bombeada através do espaço que desejamos resfriar, por meio

de um encanamento que lhe permita expandir-se, ela retirará calor do meio ambiente, e se vaporizará. Assim, calor é removido do espaço em questão e transportado para o exterior. Como seria de se esperar, o calor é conservado constantemente nos dois processos.



Exercício; A água possui um alto calor de vaporização. Porque ela não é usada como meio de refrigeração? Seria possível imaginar uma situação na qual se possa fazer uso do alto calor de vaporização da água?

Refrigeradores domésticos comuns empregam um composto não tóxico, dicloro-difluorometano (CF_2Cl_2 ; P. E. -28°C ; calor de vaporização, 40 cal/g). Neste caso sacrifica-se a eficiência pela segurança.

15 — 6. Densidade da água e do gelo.

Já mencionamos que a água é um líquido desaconselhado no radiador de um automóvel, numa noite muito fria. O motivo fica bem claro pelo exame dos dados da Tabela 15 — 3.

Tabela 15 — 3

Densidade da água e do gelo	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade (g/ml)
-5 (sólido)	0,9297
0 (sólido)	0,9168
0 (líquido)	0,99987
2	0,99997
$3,98$	1,00000
6	0,99997
10	0,99973

Tabela 15 — 2

Calores de fusão e de vaporização de várias substâncias

Substância	Fórmula	Calor de fusão		Calor de vaporização	
		kcal/mol	cal/g	kcal/mol	cal/g
Alumínio	Al	2,6	96,2	67,9	2510
Amônia	NH_3	1,351	79,3	5,581	327
Argônio	Ar	0,281	7,03	1,558	39,0
Benzeno	C_6H_6	2,35	30,1	7,35	94,1
Álcool etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,200	26,1	9,21	200
Glicerol	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	4,370	47,5	—	—
Água	H_2O	1,4363	79,7	9,717	539,2
Fluoreto de sódio	Na^+F^-	7,8	186	50	1190

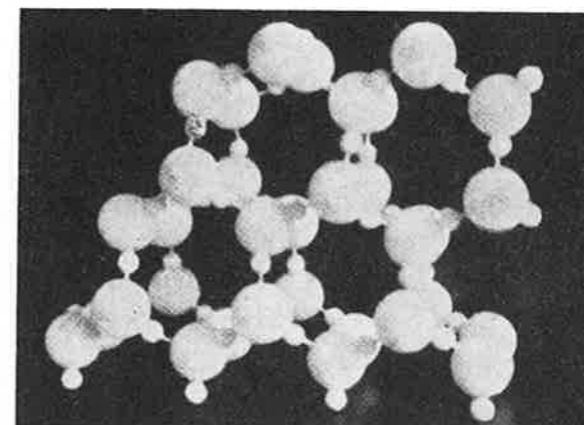


Figura 15 — 4. Estrutura do gelo.

Estes dados mostram que, ao congelar-se, a água sofre uma diminuição de densidade; portanto, uma dada massa de água deve, ao congelar-se, ocupar um volume maior; maior, às vezes, do que o volume do radiador. A expansão no congelamento da água pode ser prejudicial para os proprietários de automóveis, mas um benefício para os peixes. Pois, se o gelo fôsse mais denso do que a água, os lagos se congelariam do fundo para a superfície, e os situados em climas nórdicos se transformariam num único bloco de gelo.

Os dados acima mostram um outro fenômeno estranho. A água líquida, a 0°C , contrai-se quando aquecida até 4°C . A partir daí, ela começa a se comportar de forma usual, expandindo-se pelo aquecimento. A água, seguramente, é uma substância estranha!

Este fenômeno aparentemente misterioso é explicado quando se conhece a estrutura do gelo. Vejamos o que acontece com um pedaço de gelo quando elevamos sua temperatura de -5°C até 6°C . A -5°C , as moléculas, no retículo cristalino do gelo, se arranjam de maneira a tornarem mínima a energia, e utilizarem ao máximo as pontes de hidrogênio (Fig. 15 — 4). Os átomos e moléculas possuem energia cinética, mas não o suficiente para quebrarem as pontes de

hidrogênio. Anteriormente, falamos das pontes de hidrogênio apenas como uma ligação para manter as moléculas próximas umas às outras. Aqui, convém considerarmos as pontes de hidrogênio sob outro ponto de vista: manterem as moléculas de água nas suas posições no retículo, impedindo-as, assim, de entrarem nos canais hexagonais vazios existentes no cristal (Fig. 15 — 4). Conforme se aumenta a temperatura as vibrações das moléculas dentro do retículo se tornam mais rápidas. O retículo do gelo expande. A 0°C , a energia cinética das partículas é suficiente para romper o retículo cristalino e permitir um movimento relativamente livre das moléculas: o gelo funde. As moléculas não são mais mantidas afastadas uma das outras, pelas pontes de hidrogênio, num retículo regular, e a água a 0°C é consideravelmente mais densa do que o gelo à mesma temperatura. Nestas baixas temperaturas, porém, as energias cinéticas médias são de tal ordem de grandeza, que nem todas as pontes de hidrogênio são rompidas; assim, a água líquida ainda contém "cachos" de moléculas que retêm algum caráter remanescente do retículo cristalino do gelo (Fig. 15 — 5).

Continuando o aquecimento, mais e mais destes cachos são quebrados, permitindo um colapso ainda maior da estrutura, com um pequeno aumento de densidade. Quando atingimos 4°C , este fator é equilibrado pela tendência da densidade diminuir, devido à crescente energia cinética das partículas, e, acima de 4°C , a água começa a expandir-se vagarosamente com aumento da temperatura.

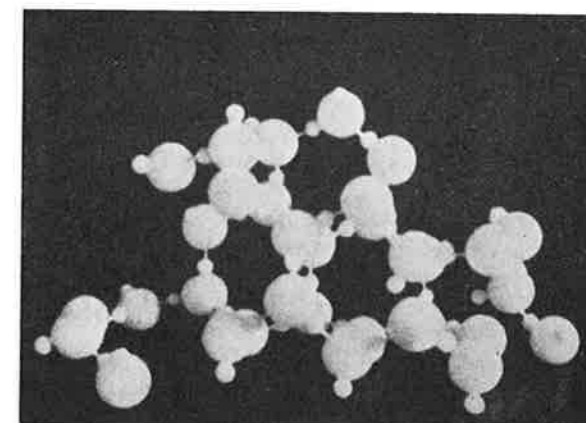


Figura 15 — 5. Estrutura da água abaixo de 4°C .

15 — 7. A água como solvente.

Uma propriedade verdadeiramente excepcional da água é a sua capacidade de dissolver um grande número de substâncias. Em consequência, os oceanos são uma fonte praticamente inexaurível de substâncias extremamente importantes como magnésio e bromo (na forma de seus sais dissolvidos), assim como de grandes quantidades de outros materiais (Tabela 15 — 4).

Um número muito elevado de substâncias, a maioria das quais constituída de sais iônicos, são muito solúveis em água. Por outro lado, outras como de naftaleno, óleo, gasolina, resinas, plásticos (todos compostos covalentes), ou chumbo, prata ou mercúrio (todos metais), e alguns sais como sulfato de bário ou cloreto de prata, não são muito solúveis em água. Mesmo os sais denominados insolúveis (BaSO_4 , AgCl , AgI), dissolvem-se um pouco na água (Seções 10-4 e 13-1).

Tabela 15 — 4

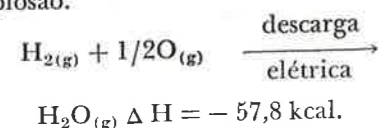
Quantidades aproximadas de várias substâncias dissolvidas (na forma de sais) em 1 quilograma de água do mar

Elemento	
Cloro	18,98 g
Sódio	10,56 g
Magnésio	1,27 g
Cálcio	0,40 g
Potássio	0,38 g
Rubídio	2×10^{-4} g
Bromo	$6,5 \times 10^{-2}$ g
Iodo	5×10^{-6} g
Ouro	6×10^{-9} g
Prata	3×10^{-7} g

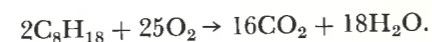
15 — 8. Síntese da água.

A água é tão barata e abundante, que ninguém a sintetiza intencionalmente. Mas ela aparece como produto secundário em muitas reações (veja, por exemplo, algumas das reações da Seção 10-8).

Ela pode ser obtida a partir dos elementos, seja por meio de uma descarga elétrica, seja por meio de uma chama, já que o hidrogênio queima na presença de oxigênio. A reação é extremamente rápida e exotérmica, podendo ocorrer uma explosão.



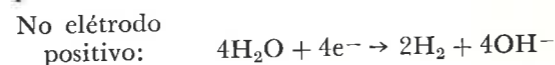
A combustão de qualquer substância que contenha hidrogênio forma água, ao lado de outras substâncias. Este conceito inclui todos os combustíveis fósseis, gás natural, óleo, carvão, turfa e também madeira. Como exemplo, podemos escolher um constituinte da gasolina, C_8H_{18} .



Todos os organismos vivos oxidam substâncias contendo carbono e hidrogênio, e por isto a água também é sintetizada no processo vital conhecido como metabolismo.

15 — 9. Eletrólise da água.

Como você sabe, a passagem de uma corrente elétrica através da água ocasiona a sua decomposição em hidrogênio e oxigênio. A condutividade da água é muito baixa. No entanto, ela pode ser aumentada pela adição de uma pequena quantidade de um eletrólito. Assim, a eletrólise pode prosseguir com velocidade considerável. A introdução de elétrons no eletrodo negativo forma um mol de hidrogênio a partir de cada mol de água, e a descarga de elétrons no eletrodo positivo forma meio mol de oxigênio a partir de cada mol de água.

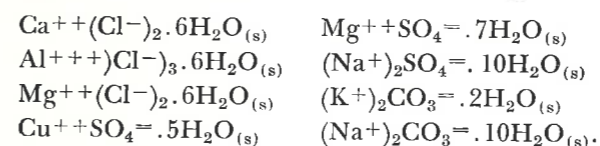


Exercício: Seria o cloreto de sódio um sal satisfatório para ser dissolvido na água com o fim de aumentar a sua condutividade? Suponha que a concentração de cloreto de sódio na solução aquosa fosse gradualmente aumentada. Esperaria você que aparecessem outras reações, complicando o quadro descrito pela equação acima? Compare a eletrólise das soluções aquosas de NaCl com a do cloreto de sódio fundido (Fig. 10 — 9). No laboratório poderiam ser submetidas à eletrólise algumas soluções de NaCl de concentrações crescentes, para testar as respostas às perguntas acima. Os dados relativos às variações de energia livre, contidos na Tabela 10 — 5, poderão ser úteis na interpretação dos resultados experimentais.

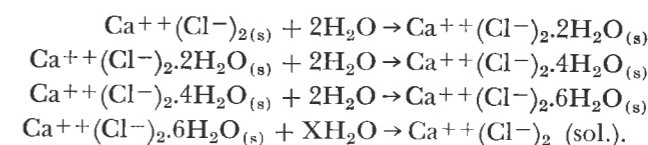
15 — 10. Hidratação.

A. Hidratos

A natureza polar da molécula da água, e sua tendência a orientar-se quando sob a influência de um íon, foram discutidas anteriormente (Seção 10-3). Devido a esta tendência, muitos íons ligam-se fortemente com água. Os aquo-complexos resultantes são chamados de hidratos. A água combinada desta maneira, geralmente expressa em moles de água por mol do composto, é denominada de água de hidratação. Uma substância que não contenha água é chamada de anidra. Alguns hidratos comuns são os seguintes:



Um composto anidro que remove água do ar para formar um hidrato é chamado higroscópico. Se a formação do hidrato ocorrer com bastante rapidez, o composto anidro poderá ser usado como agente secante — por exemplo para remover a água de um líquido orgânico como o clorofórmio. Nos compostos da tabela, o $\text{Mg}^{++}\text{SO}_4$, o $(\text{Na}^+)_2\text{SO}_4$ e o $(\text{K}^+)_2\text{CO}_3$ são bons secantes. O $\text{Ca}^{++}(\text{Cl}^-)_2$ é pouco eficiente mas é barato. Ele forma dois outros hidratos estáveis:



Os hidratos acima recebem os seguintes nomes: cloreto de cálcio diidratado, cloreto de cálcio tetraidratado, e cloreto de cálcio hexaidratado.

B. Os fatores que governam a hidratação.

A energia da ligação íon-dipolo entre o cátion ou ânion e uma molécula de água é tanto maior quanto maior for a carga do íon, e tanto menor quanto maior for a distância entre eles. Esta generalização ajuda a explicar a tendência das moléculas de água a se ligarem a íons. As quantidades importantes são (a) a carga do íon e (b) o tamanho do íon. Quando evaporamos soluções de cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de alumínio, verificamos que os sais de Mg^{++} e Al^{+++} aparecem hidratados, mas o de Na^+ é anidro.

Para explicar este fato podemos recorrer a conhecimentos e dados anteriormente citados. Conforme avançamos da esquerda para a direita, ao longo do terceiro período, isto é, do Na^+ para o Mg^{++} e Al^{+++} , a carga relativa aumenta. Mas os diâmetros destes íons decrescem:

0,95 Å, 0,65 Å, e 0,50 Å. Ambos estes fatores levam à conclusão de que a força da ligação entre cada um destes íons e as moléculas de água aumenta na ordem: Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} . De fato assim acontece. A força das ligações nos hidratos de sais de Mg^{++} e Al^{+++} constitui um problema na eletrólise industrial de tais compostos, com o fim de obter magnésio e alumínio metálicos. As moléculas de água que circundam o íon de sódio em solução são fracamente ligadas. A ligação entre as moléculas de água e os íons de sódio é tão fraca, que os sais de sódio chegam a cristalizar sem água de hidratação.

O tamanho do íon também pode ser usado para explicar a formação dos hidratos dentro de um grupo particular. Por exemplo, no grupo I, os sais hidratados de lítio são comuns; os sais hidratados de sódio não são numerosos; e sais hidratados de potássio constituem uma exceção. O diâmetro destes íons aumenta na mesma ordem: 0,60 Å, 0,95 Å e 1,33 Å.

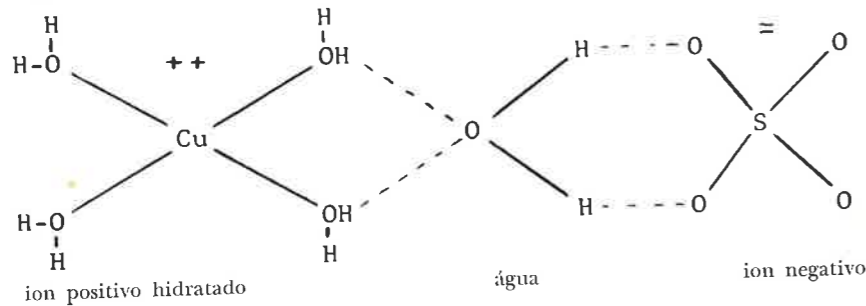
Uma vez que a maioria dos íons negativos têm diâmetros grandes, eles geralmente não são hi-

dratados. Os seguintes tamanhos iônicos (em Å) ilustram este fato: $\text{Cl}^- = 1,81$, $\text{Br}^- = 1,95$, $\text{I}^- = 2,16$, $\text{S}^{2-} = 1,84$, $\text{NO}_3^- = 2,76$, $\text{PO}_4^{3-} = 3,16$ e $\text{SO}_4^{2-} = 3,10$. (Compare com os tamanhos dos íons positivos).

C. Estrutura dos hidratos.

As estruturas dos vários hidratos apresentam um elevado grau de complexidade. O número de moléculas de água que se ligam a qualquer íon positivo ou negativo depende, como já dissemos, do tamanho do íon. Assim, encontramos um máximo de seis moléculas de água ao redor do Ca^{++} (raio iônico = 0,97 Å), e quatro ao redor do Be^{++} (raio = 0,31 Å). Quatro e seis são "números de coordenação" comuns de hidratos. Em alguns casos, como por exemplo no $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

a estrutura do hidrato cristalino pode ser explicada como um agregado de íons positivos hidratados e íons negativos. Em outros casos, as moléculas de água podem constituir uma ponte entre os diferentes tipos de íons negativos e íons positivos hidratados (p. ex., alumínio). O sulfato de cobre (II) pentaidratado tem um tipo de estrutura intermediário. Quatro das cinco moléculas de água circundam o íon de cobre (II), enquanto a quinta liga o íon positivo hidratado ao íon sulfato. O arranjo destas cinco moléculas de água, no sulfato de cobre (II) pentaidratado cristalino, está representado esquematicamente no desenho abaixo:



15 - 11. Reações de hidrólise.

Pode ser observado, no laboratório, que soluções de sais como o $(Al^{+++})_2(SO_4^=)_3$ e, em menor extensão, o $Mg^{++}(Cl^-)_2$, são ácidas, enquanto soluções de Na^+Cl^- são neutras. A reação de sais como sulfato de alumínio e cloreto de magnésio com água, dando soluções ácidas, é chamada de hidrólise. Alguns químicos definem a hi-

drólise como sendo qualquer reação na qual participa a água. Nós usaremos uma definição mais restrita. Definiremos a hidrólise como o rompimento de ligações OH nas soluções de certos sais.

Considerando os cloretos dos elementos do terceiro período, verificamos que a acidez de soluções aquosas dos mesmos aumenta na ordem: Na^+ (neutro), Mg^{++} , e Al^{+++} . Em solução, cada um destes íons positivos está rodeado por seis (número de coordenação = 6) moléculas de água. Podemos escrever as suas fórmulas assim: $Na(H_2O)_6$, $Mg(H_2O)_6^{++}$ e $Al(H_2O)_6^{+++}$. Os tamanhos relativos destes íons, em comparação

com uma molécula de água, são ilustrados pela Fig. 15 - 6.

É óbvio que a distância entre o núcleo do íon de alumínio e cada um dos átomos de hidrogênio da molécula de água, é menor do que nos dois outros exemplos. Este fator, juntamente com a maior carga relativa do íon de alumínio, conduz a uma tendência de romper-se uma das ligações O-H quando a remoção do próton é

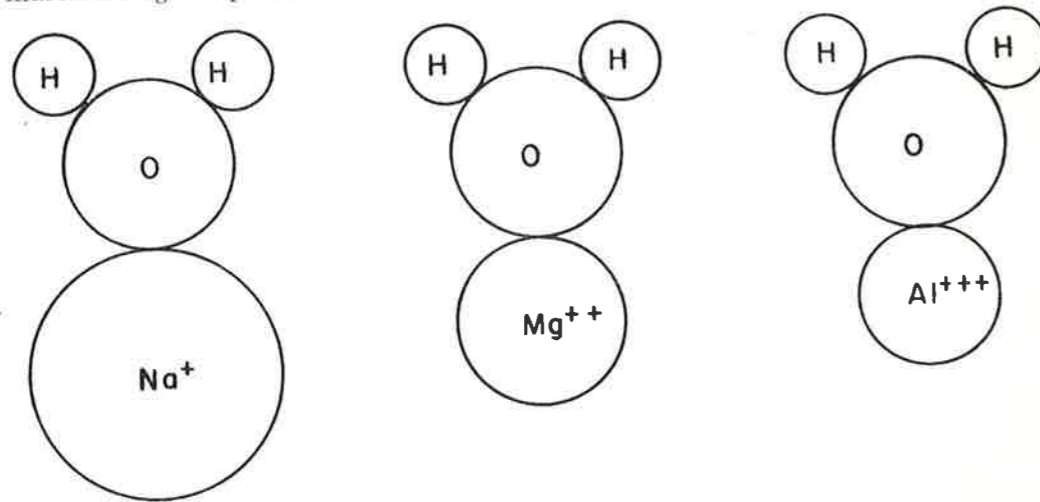


Figura 15 - 6.

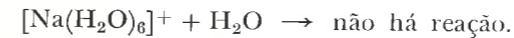
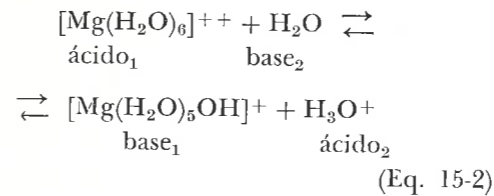
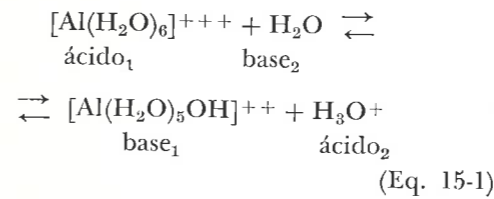
Tamanhos relativos dos íons Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} comparativamente a uma molécula de água.

facilitada por uma base, mesmo sendo ela tão fraca como a água.

Poderíamos argumentar também que a proximidade da alta carga nuclear do alumínio (+ 3) repele o próton, enfraquecendo, desta maneira, a ligação O-H. Esta repulsão será tanto maior quanto mais curta a distância entre o próton e o íon central. Será também tanto maior quanto maior for a carga deste íon.

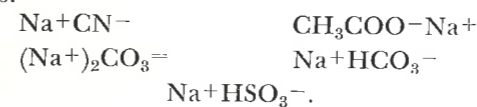
Por outro lado, poderíamos também argumentar que o enfraquecimento da ligação O-H ocorre pelo fato da nuvem eletrônica da água ser atraída pelo íon central. Quanto maior a carga do íon, mais a nuvem eletrônica será atraída para o íon e afastada do próton.

As reações dos três íons hidratados com água podem ser representadas da seguinte maneira:

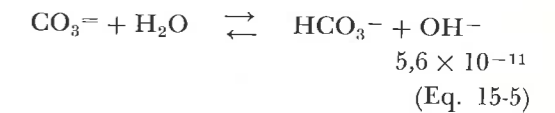
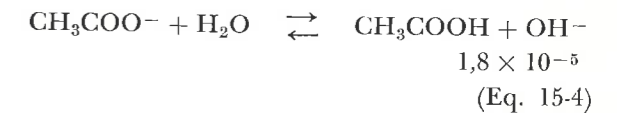
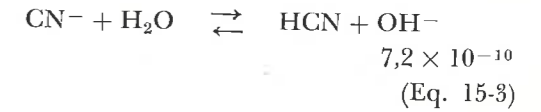
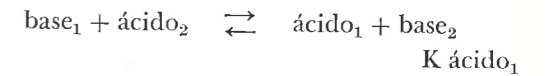


O íon de alumínio hidratado reage com água em maior extensão do que o íon de magnésio hidratado. O íon de sódio hidratado não reage com água. Usando o conceito de Brönsted-Lowry, podemos dizer que o ácido₁ da equação 15-1 é um ácido mais forte do que o ácido₁ da equação 15-2. O íon de sódio hidratado não é ácido. As reações estão escritas na forma de equilíbrios, e de fato, mesmo no caso do íon hidratado de alumínio, o equilíbrio está bem deslocado para a esquerda. Em outras palavras, o $Al(H_2O)_6^{+++}$ e o $Mg(H_2O)_6^{++}$ são ácidos fracos.

Muitos outros sais reagem com água, dando soluções ácidas ou básicas, de acordo com a força relativa dos íons que agem como bases ou ácidos. Como exemplos de sais que fornecem soluções básicas, examinemos os seguintes sais só-



Em solução aquosa, os íons de sódio estarão hidratados, mas, como acabamos de ver, eles não sofrem hidrólise. Os íons negativos, porém, hidrolisam, de acordo com as seguintes reações:



Se considerarmos a constante de dissociação do ácido₁, em cada caso, torna-se evidente que a extensão da hidrólise do íon negativo (base₁) deve depender desta constante. Quanto menor a constante de dissociação do ácido₁, maior será o grau da hidrólise.

15 - 12. Concentração de H^+ e OH^- em soluções salinas.

Uma avaliação quantitativa da extensão das reações acima pode ser feita com a aplicação de definições já usadas anteriormente. Para determinarmos $[OH^-]$ na equação 15-3, precisamos saber o K_{II} para o equilíbrio representado por esta equação, como mostra a expressão:

$$K_{\text{hidrólise}} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-][H_2O]} \quad (\text{Eq. 15-6})$$

donde $K_{II} = (K_{\text{hidrólise}}) \times H_2O = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$
(Eq. 15-7)

Mas a equação 15-7 pode ser obtida pela combinação de duas outras equações. A primeira é a equação relativa à constante de dissociação do ácido fraco HCN:

$$K_{HCN} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 7,2 \times 10^{-10}. \quad (\text{Eq. 15-8})$$

A segunda é a equação do produto iônico da água:

$$K_{pi} \text{ para a água} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (\text{Eq. 15-9})$$

Se dividirmos a equação 15-9 pela equação 15-8, resulta:

$$K_H = \frac{K_{pi}}{K_{HCN}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} = \frac{10^{-14}}{7,2 \times 10^{-10}} \quad (\text{Eq. 15-10})$$

Agora podemos responder quantitativamente. Qual é a concentração $[\text{OH}^-]$ em uma solução 0,1 M de Na^+CN^- ? de $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$? e de $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$? Qual é a concentração $[\text{H}^+]$ nestas soluções?

Se um pouco de $[\text{CN}^-]$ reage com água, conforme está indicado na equação 15-3, e se n é o número de pêsos-fórmula de CN^- que reagem, então o $[\text{CN}^-]$ remanescente = $0,1 - n$, e \dots $[\text{HCN}] = n$. Mas a equação 15-3 também sugere que, para cada molécula de HCN formada, produz-se um OH^- . Assim, a equação 15-10 torna-se uma equação quadrática com uma incógnita, podendo, ser resolvida.

Se fizermos outra admissão, o que muitas vezes se justifica, o problema se torna ainda mais simples. Ou seja, se $[\text{HCN}]$ for pequeno em comparação com $[\text{CN}^-]$, então $0,1 - n = 0,1$. Esta aproximação reduz a equação 15-10 à forma:

$$\frac{n^2}{0,1} = \frac{10^{-14}}{7,2 \times 10^{-10}}$$

$$n^2 = \frac{0,1 \times 10^{-14}}{7,2 \times 10^{-10}}$$

$$n = 1,2 \times 10^{-3} = 0,0012.$$

Uma vez que $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = 0,0012$, vemos que este valor, de fato, é pequeno em comparação com 0,1, e podemos dizer que a nossa simplificação era justificável.

Se $[\text{OH}^-] = 0,0012 = 1,2 \times 10^{-3}$ fórmula-gramas por litro, qual é o valor de $[\text{H}^+]$ na equação 15-9. Temos:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,2 \times 10^{-3}} = 8,3 \times 10^{-12}.$$

Este é um número pequeno, mas não é zero.

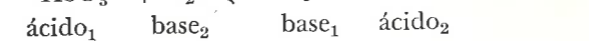
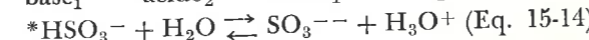
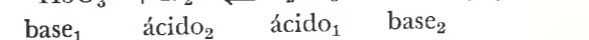
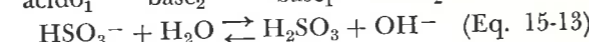
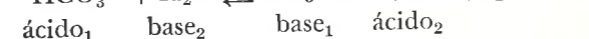
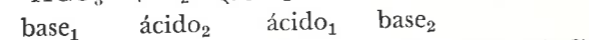
Exercício: Por meio de equações semelhantes determine o valor de $[\text{OH}^-]$ para as so-

luções de $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ e \dots $\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$ sugeridas anteriormente. Qual é o valor de $[\text{H}^+]$ nestas soluções?

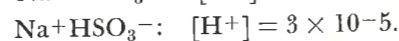
Resumidamente, os cálculos estão baseados nas seguintes afirmações: primeiramente, que o valor $[\text{H}_2\text{O}]$ é constante (base para a equação 15-7), apesar da equação 15-3 sugerir que há um consumo de água; em segundo lugar, que a ionização da própria água não modifica apreciavelmente o valor de $[\text{OH}^-]$, na equação 15-3; em terceiro lugar, que $[\text{HCN}]$ é desprezível em comparação com $[\text{CN}^-]$.

A hidrólise de HCO_3^- e HSO_3^- apresenta um novo problema, o qual pode ser resolvido facilmente no laboratório. Uma vez que estes íons podem funcionar ora como ácidos (equações 15-12 e 15-4) ora como bases (equações 15-11 e 15-13), queremos saber qual das duas ações predomina.

Se considerarmos as constantes de dissociação para o ácido₁, em cada caso, é evidente que a extensão da hidrólise dos íons negativos (base₁) deve depender da constante de dissociação do ácido₁. Quanto menor a constante, maior será o grau de hidrólise.



Pode ser determinado experimentalmente no laboratório que as concentrações de íons de hidrogênio em soluções 0,1 M destes sais são:



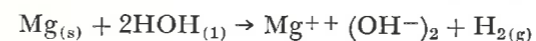
Portanto, o íon hidrogenocarbonato é mais forte como base do que como ácido, e o íon hidrogenossulfito é mais forte como ácido do que como base. As reações predominantes estão marcadas com um asterisco (*).

Se examinarmos as primeiras constantes de ionização do H_2CO_3 ($K = 4,3 \times 10^{-7}$) e do \dots H_2SO_3 ($K = 1,7 \times 10^{-2}$), poderemos compreender ainda melhor os resultados acima. A base conjugada (HCO_3^-) do ácido fraco (H_2CO_3) é mais forte do que a outra base conjugada (HSO_3^-) do ácido mais forte (H_2SO_3).

15 — 13. Reações da água com elementos.

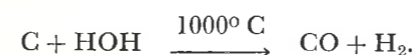
Uma das reações mais espetaculares da química é a de certos metais com a água. Metais como sódio, potássio e magnésio deslocam hidrogênio da água, mais ou menos vigorosamente, conforme o caso. O sódio reage rapidamente com água fria, "dançando" sobre a água devido à evolução de hidrogênio gasoso. O potássio reage mais vigorosamente, geralmente despreendendo calor suficiente para fazer o hidrogênio se inflamar. Como você esperaria que se comportassem os outros elementos do grupo I, ao reagirem com a água?

O magnésio, do grupo II, reage menos energeticamente do que o sódio, mas sua reação com água quente é violenta:



Qual seria a sua previsão para o caso dos outros elementos do grupo II?

Uma reação de importância comercial, e que emprega água, é a redução do vapor por meio de coque a altas temperaturas.



A mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, denominada gás d'água, constitui um combustível satisfatório onde o gás natural não existe ou é mais caro.

15 — 14. Outras reações da água.

Chamamos a atenção para as diversas reações da água que já foram discutidas neste texto: com halogênios (Seção 12-14 B); com hidretos (Seção 12-8).

BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

- Cavelti, J. E., "Concerning Two Oceans", *J. Chem. Ed.*, 24, 406 (1947).
Keirstead, R. E., "Water, a Basic Natural Resource", *J. Chem. Ed.*, 32, 99 (1955).
Taft, R. W., Jr., e Sisler, H. H., "Hydrogen Bonding", *J. Chem. Ed.*, 24, 175 (1947).

PROBLEMAS

- Escreva as reações de hidrólise para os seguintes compostos: K^+CN^- , $\text{Ca}^{++}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$, $\text{Mg}^{++}(\text{HCO}_3^-)_2$, $\text{K}^+(\text{HSO}_4^-)$, $(\text{K}^+)_2\text{SO}_3^{--}$.

As soluções destes sais serão básicas, ácidas ou neutras? Se sua experiência prévia não lhe permite responder nenhuma parte desta questão, como faria você para obter uma resposta no laboratório?

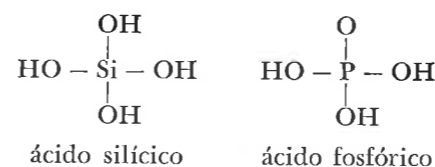
- Faça um esboço de uma cela que possa ser usada para a eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio. Trace o circuito, para mostrar como a corrente elétrica é transportada.
- Por meio de fórmulas de Lewis mostre a possibilidade da existência de pontes de hidrogênio na água, no sulfeto de hidrogênio, e no fluoreto de hidrogênio. Mostre, por meio de fórmulas de Lewis, a ponte de hidrogênio que se formaria ao dissolver-se cloreto de hidrogênio em água.
- Dê exemplos específicos para mostrar a relação entre:
 - Momento dipolar e ponto de ebulição.
 - Pontes de hidrogênio e ponto de ebulição.
 - Momento dipolar, pontes de hidrogênio e ponto de ebulição.
 - Calor de vaporização e tipos de ligação.
- Compare o potássio e o sódio como líquidos refrigerantes para serem usados a altas temperaturas.
- Faça uma previsão de qual das duas substâncias, em cada um dos pares seguintes, deverá apresentar o maior calor de vaporização, incluindo uma explicação apropriada:
 - Alumínio ou antimônio.
 - Amônia ou água.
 - Dióxido de carbono ou dissulfeto de carbono.
 - Iodeto de hidrogênio ou mrobeto de hidrogênio.
- O ponto de ebulição do cobre é 2582°C , e o do chumbo é 1750°C . Qual dos dois metais deverá ter o maior calor de vaporização? Explique.
- Quantas calorias serão absorvidas quando 10 g de benzeno sólido são convertidos em 10 g de benzeno líquido, no seu ponto de fusão?
- Quantos moles de água serão libertados quando 24,4 g de cloreto de bário diidratado são aquecidos?

10. Analisando-se um líquido orgânico verificou-se que continha como impureza, 9,0 % de água. Era possível usar carbonato de potássio ou sulfato de magnésio anidros para remover a água do líquido orgânico. Quantas gramas de cada um deles seriam necessários para secar 100 g do líquido impuro? Se cada um destes agentes puder ser adquirido pelo mesmo preço por quilo, qual o mais econômico?
11. 17,05 g de cloreto de cobre (II) diidratado foram aquecidos, obtendo-se um resíduo de 12,89 g. Os gases libertados durante a reação foram dissolvidos em água destilada, dando um total de 100 ml de solução. Foram necessários 25 ml de solução 0,1M de hidróxido de sódio para neutralizar 25 ml da solução obtida dos gases. Qual é a composição química do resíduo? Se o resíduo fosse dissolvido em água, e adicionado a uma solução de nitrato de prata, quantas gramas de cloreto de prata seriam formados?
12. As ligações entre íons de potássio e as moléculas de água são mais fortes do que as entre íons de lítio e moléculas de água? Explique.
13. Qual é o ácido mais forte, o íon de sódio hidratado ou o íon de alumínio hidratado? Explique.
14. Explique porque o íon hidrogenocarbonato é mais forte como base do que como ácido.
15. Uma vez que o gás de água é feito de carvão, porque este gás é considerado um combustível mais energético do que o carvão? Quilo por quilo qual dos dois combustíveis libertaria a maior quantidade de energia quando queimado ao ar? Quantos quilos de água a 20° C poderiam ser convertidas em vapor à custa desta energia?

A QUÍMICA DO GRUPO OH: ÁLCOOIS

CAPÍTULO 16

Nos próximos quatro capítulos, estudaremos um dos grandes princípios simplificadores da química — as propriedades de um grupo funcional. Na verdade, já fizemos algo semelhante quando examinamos o comportamento de uma série de compostos nos quais aparecia a estrutura M — OH (Seção 14-15). Havia, porém, duas variáveis no M — OH, o grupo funcional OH, e o átomo central M. No ácido silícico, por exemplo, quatro grupos funcionais (OH) circundam o átomo central silícico. No ácido fosfórico, três grupos OH e um átomo de oxigênio circundam o átomo central fósforo. Mesmo

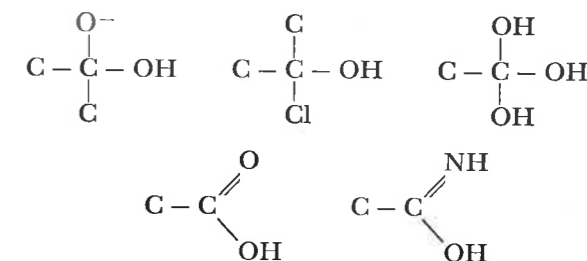


nestas duas moléculas, o estudo dos efeitos do átomo central sobre as propriedades do grupo funcional (OH) é dificultado, pois que duas variáveis foram alteradas ao mesmo tempo. Os átomos centrais são diferentes, mas a estrutura circundante também não é precisamente a mesma — quatro grupos OH versus três e um átomo de oxigênio. Estamos interessados nestas duas moléculas, mas também seria interessante estudar moléculas nas quais o átomo central permanecesse o mesmo, enquanto a estrutura envolvente fosse alterada sistematicamente. Isto é, deveremos perguntar o que acontece às propriedades de um grupo funcional OH, quando as outras ligações de M variam.

O átomo M particular que permite a mais ampla variação das outras ligações que nele convergem, é o átomo de carbono. O carbono ocupa uma posição única, pela sua faculdade de formar

ligações estáveis com outros átomos de carbono, podendo a estrutura circundante ser variada consideravelmente, mesmo continuando o grupo OH ligado ao carbono em questão.

Mostramos, abaixo, algumas maneiras de variarmos a estrutura circundante de um grupo OH. Nem tôdas são possíveis, devido à falta de estabilidade; nós também examinaremos este fenômeno.



Para examinarmos cuidadosamente o significado e as propriedades inerentes à natureza de um grupo funcional, estudaremos várias reações nas quais entra o grupo hidroxila. Necessariamente, isto introduzirá outras funções, de maneira que, na realidade, não podemos estudar um grupo funcional isoladamente. O nosso estudo se limitará a dois grupos, Cl e OH, na maioria dos casos, sendo eles estudados em várias situações.

O que esperamos é mostrar a vantagem deste método de estudo quando é preciso aprender as propriedades de um milhão de compostos de carbono. Esta tarefa obviamente seria impossível, se nos ocupássemos dos compostos individualmente. O método de estudar as propriedades de grupos funcionais foi usado eficientemente na química orgânica, pela primeira vez, num livro de texto de *Ira Remsen*, antes de 1890. Até há

alguns anos atrás, todos os livros de texto existentes sobre este assunto seguiram o princípio unificador daquele autor com um zelo quase religioso.

Alguma coisa da química do grupo OH já foi discutida em conexão com a teoria dos ácidos e das bases (capítulo XIV), e as propriedades do composto HOH foram o assunto do capítulo XV. O íon hidroxila é a base mais forte conhecida em solução aquosa, sendo desnecessário repetirmos aqui as suas propriedades químicas. Em compostos covalentes, as propriedades da ligação M-OH dependerão do caráter de M. Quando a diferença de eletronegatividade entre oxigênio e M for menor do que 1,7, aproximadamente, a ligação O-H muitas vezes será a mais fácil de ser rompida, e a substância será ácida, especialmente se houver um acúmulo de átomos de oxigênio em M, como $O_mM(OH)_n$ (Seção 14-15).

16 — 1. Hidróxi-compostos de origem.

Quantos grupos OH poderão ser colocados ao redor de um certo átomo? Se examinarmos a segunda e a terceira fileiras da tabela periódica, poderemos escrever os seguintes compostos de origem, baseados na admissão arbitrária de que cada elétron externo possa emparelhar-se com um elétron do oxigênio, no grupo OH:

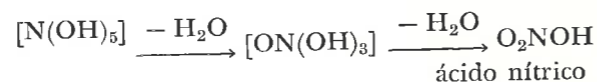
I	II	III	IV
LiOH	Be(OH) ₂	B(OH) ₃	C(OH) ₄
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	Si(OH) ₄
	V	VI	VII
	N(OH) ₅	O(OH) ₆	F(OH) ₇
	P(OH) ₅	S(OH) ₆	Cl(OH) ₇

Todos os compostos dos grupos I, II, III são conhecidos. Dos grupos V, VI e VII, todos estes compostos são desconhecidos. No grupo IV, conhecemos o Si(OH)₄, mas não o C(OH)₄. A admissão obviamente é demasiado arbitrária no caso do N(OH)₅, do O(OH)₆ e do F(OH)₇, uma vez que o N, o O e o F não possuem mais do que quatro orbitais disponíveis para ligações, ou seja: um 2s e três 2p. No P, S e Cl, os orbitais 3d também são disponíveis, mas mesmo assim desconhecem-se casos de um acúmulo de 5, 6 ou 7 grupos hidroxila ao redor de um só átomo central (no entanto, vide o PCl₅, e o SF₆).

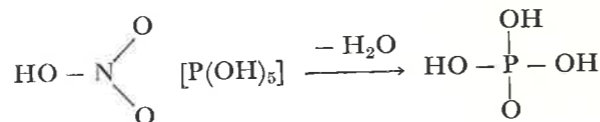
Os primeiros compostos conhecidos nesta série são o que se poderia chamar de produtos de desidratação dos compostos de origem. Por desidratação, queremos dizer perda de água. Na fórmula $Mg^{++}(OH^-)_2$, por exemplo, a perda dos elementos da água resulta na fórmula... $Mg^{++}O=$.

Daqui por diante, uma fórmula entre chaves significará que o composto correspondente é desconhecido.

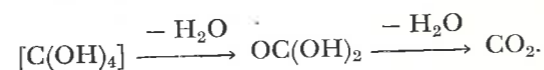
Tanto o composto de origem $[N(OH)_5]$ quanto o primeiro produto de desidratação, $[ON(OH)_3]$, são desconhecidos nesta série; mas o ácido nítrico, $HONO_2$, é uma substância familiar.



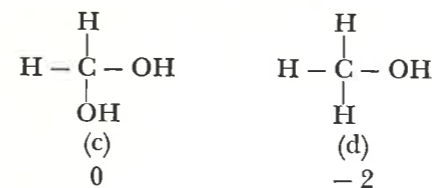
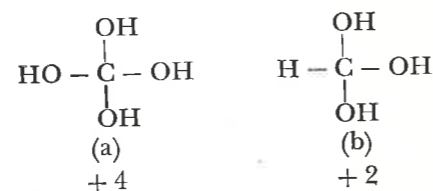
Na série correspondente do fósforo, conhecem-se o primeiro produto de desidratação, $(OH)_3PO$, do composto de origem, $[P(OH)_5]$. O átomo de fósforo maior, pode acomodar quatro grupos, coisa que o nitrogênio não pode.



No grupo IV, o primeiro produto de desidratação (ácido carbônico) não pode ser isolado, embora seja conhecido em solução; o $Si(OH)_4$, no entanto, é uma substância conhecida.



Examinemos uma outra série de compostos, que pode ser derivada do $[C(OH)_4]$ por sucessivas substituições de grupos OH por átomos H. Um efeito é a variação do número de oxidação, se admitirmos que uma ligação C-H dê ao carbono um número de oxidação igual a -1, enquanto uma ligação C-O lhe atribui o número de oxidação +1 (Seção 10-16). Embora apenas o último desta série de compostos (d) seja conhecido, conhecem-se produtos de desidratação



dos outros três: (a) $CO(OH)_2$, ácido carbônico; (b) $HCO(OH)$, ácido fórmico; (c) H_2CO , formaldeído. O último composto, (d), é denominado álcool metílico: CH_3OH .

Volvemos nossa atenção, agora, para este último composto, álcool metílico, que constitui um hidróxi-composto de origem para uma outra série, formada segundo um conjunto de regras diferentes daquelas que foram empregadas até agora nesta seção.

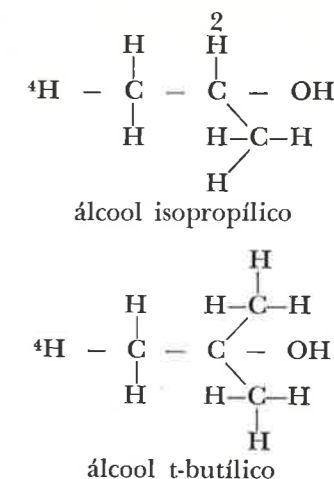
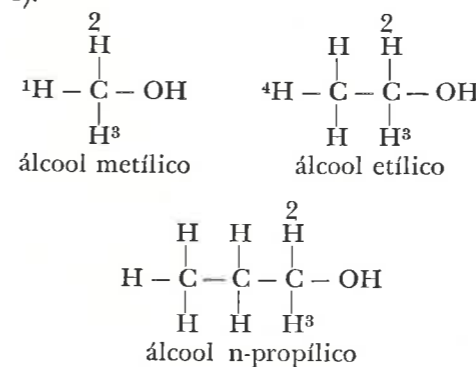
16 — 2. A série homóloga.

O carbono tem uma posição única na tabela periódica, devido a uma propriedade muito importante — ele pode formar ligações com outros átomos de carbono, formando longas cadeias de dezenas, centenas e até mesmo milhares de átomos. As cadeias mais longas conhecidas para outros casos de ligação entre átomos iguais são: silício, 6, nitrogênio, 5, e enxofre, 8 (uma estrutura elementar cíclica, S_8).

Podemos construir uma família de álcoois, tomando o álcool metílico como ponto de partida, se admitirmos duas coisas:

1. o carbono sempre tem quatro ligações (duas exceções)
2. o carbono poderá formar ligações estáveis com outros átomos de carbono.

Agora, para iniciarmos a elaboração da família, substituímos um hidrogênio por um carbono que tenha três átomos de H ligados a ele (admissão 1).



Usa-se um substituinte com átomos de hidrogênio nas outras três ligações, uma vez que assim as propriedades variam pouco. Ao invés de usar um grupo CH_3 , poder-se-ia também substituir o H por um grupo CF_3 , com apenas pequenas modificações nas propriedades; todas as outras substituições no carbono, porém, têm um efeito mais profundo. Muitas destas substituições teóricas aparentemente tornam os compostos incapazes de existirem, pois não se consegue prepará-los no laboratório.

A substituição de um H (assinalado como H^1 na fórmula do álcool metílico; ver acima) por um CH_3 produz o membro seguinte da série, álcool etílico; substituições semelhantes são indicadas acima, nos átomos H^1 , H^2 , H^3 e H^4 , obtendo-se membros sucessivos da família. Substituindo-se o H^4 , no álcool etílico, por um CH_3 , obtém-se álcool n-propílico; a substituição de H^1 e H^3 , no álcool metílico, por grupos CH_3 , fornece o álcool isopropílico. Finalmente, substituindo H^1 , H^2 e H^3 por grupos CH_3 , no álcool metílico, resulta o álcool *térccio*-butílico.

Tais manipulações no papel, baseadas nas duas admissões iniciais, simplesmente nos permitem prever a possibilidade da existência de uma família de compostos. Todos os álcoois representados acima, e muitos outros, de fato foram preparados no laboratório. Uma família deste tipo é chamada de série homóloga. Uma série homóloga pode ser definida como uma família de compostos que:

- a) diferem entre si por um grupo CH_2 ou $(CH_2)_n$,
- b) têm propriedades químicas semelhantes,
- c) têm propriedades físicas que variam de uma forma previsível.

Tabela 16 — 2

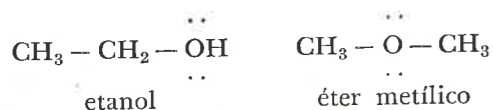
Pontos de ebulição de líquidos associados e não associados			
Líquidos associados		Líquidos não associados	
Composto	Fórmula	Pêso fórmula	P. E. ° C
Água	H ₂ O	18	100
Metanol	CH ₃ OH	32	66
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46	78
Ácido fórmico	HCOOH	46	100
Ácido acético	CH ₃ COOH	60	118
Composto	Fórmula	Pêso fórmula	P. E. ° C
Metano	CH ₄	16	-161
Etano	C ₂ H ₆	30	-89
Éter metílico	CH ₃ OCH ₃	46	-24
Cloreto de metila	CH ₃ Cl	50,5	-24
n-butano	C ₄ H ₁₀	58	0

16 — 4. Propriedades físicas dos álcoois.

Representando-se o grupo alquila do álcool como R — (Tabela 16 — 1), a fórmula geral simples, R — OH, representativa de todos os álcoois, facilita-nos a visão da estreita relação existente entre os álcoois e a água H — OH. Quanto menor for o grupo R, mais próxima será a relação, e mais próximas estarão as propriedades do álcool das da água.

Os pontos de ebulição dos álcoois de três carbonos ou menos são menores do que o da água, o que sugere que as pontes de hidrogênio, nos álcoois, são mais fracas do que na água. No entanto, eles também estão associados, até certo ponto. Uma prova disto resulta da comparação de seus pontos de ebulição com os de compostos de peso molecular comparável, nos quais não possam existir ponte de hidrogênio (Tabela 16 — 2).

Uma comparação entre o etanol e o éter metílico, ambos com peso molecular 46, mostra uma diferença de 102° C nos pontos de ebulição. O etanol contém um hidrogênio ligado ao oxigênio, hidrogênio este que fica disponível para a formação de pontes de hidrogênio, enquanto o oxigênio do éter metílico não possui hidrogênio.



O exame dos pontos de ebulição de vários álcoois, da Tabela 16 — 3, revela que, com peso molecular crescente, aparecem pontos de ebulição dada vez maiores. A regularidade só aparece quando comparamos uma seqüência particular, por exemplo, compostos de cadeia reta ou isoálcoois (nome comum). Conforme adicionamos grupos CH₂, o incremento do ponto de ebulição fica constante por algum tempo, aós o pri-

meiro intervalo, como na seqüência dos álcoois de cadeia reta: 66, 78, 98, 118, 138, 158. Mais tarde, a diferença diminui um pouco. Compostos de cadeia ramificada têm pontos de ebulição mais baixos do que seus isômeros de cadeia reta. Existe um aumento pouco significativo na densidade, mas a solubilidade dos álcoois em água diminui drásticamente após os quatro primeiros carbonos. Os pontos de fusão dependem de certo modo do arranjo cristalino, não sendo conveniente fazermos uma generalização nesta constante física.

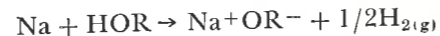
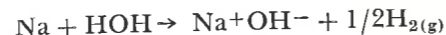
Em muitas propriedades físicas, a família dos álcoois se adapta, portanto, à terceira parte da definição de uma série homóloga.

16 — 5. Propriedades químicas dos álcoois.

Nas reações químicas, os álcoois apresentam as mesmas propriedades da água quando se trata de quebrar a ligação O-H; mas suas propriedades diferem das da água em reações onde a presença de um grupo R é significativa.

A. Reação com sódio

Os álcoois comportam-se exatamente da mesma maneira como a água, quando tratados com um metal alcalino como o sódio. O metanol reage quase tão rapidamente como a água; à me-



dida que o peso molecular cresce, porém, o vigor da reação diminui. Realmente, é preciso aquecer para se dar uma reação completa num tempo razoável, mesmo com o 2-metil-2-propanol. Os álcoois sólidos devem ser fundidos para que a reação ocorra com eficiência.

Tabela 16 — 3

Propriedades físicas dos álcoois

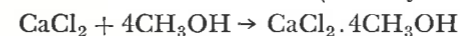
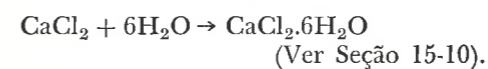
Fórmula	Nome de Genebra	P. F. ° C	P. E. ° C	Densidade (g/ml)	Sol. em H ₂ O
CH ₃ OH	metanol	-98	66	0,792	miscível
C ₂ H ₅ OH	etanol	-115	78	0,789	miscível
C ₃ H ₇ OH	1-propanol	-127	98	0,804	miscível
	2-propanol	-90	83	0,785	miscível
C ₄ H ₉ OH	1-butanol	-90	118	0,810	9 %
	2-butanol	-115	100	0,808	12 %
	2-metil-1-propanol	-108	108	0,802	10 %
	2-metil-2-propanol	25	83	0,779	miscível
C ₅ H ₁₁ OH	1-pentanol	-79	138	0,818	2,7 %
C ₆ H ₁₃ OH	1-hexanol	-52	158	0,822	0,6 %
C ₇ H ₁₅ OH	1-heptanol	35	176	0,824	0,2 %
C ₈ H ₁₇ OH	1-octanol	-17	195	0,829	0,05 %
C ₁₂ H ₂₁ OH	1-dodecanol	24	256	0,831	insolúvel
C ₁₈ H ₃₇ OH	1-octadecanol	58			insolúvel

O produto formado, Na⁺OR⁻, é chamado de alcóxido de sódio, em analogia com o nome hidróxido de sódio. O produto da reação com metanol é denominado met-(correspondendo a alcóxido de sódio).

Exercício: Usando fórmulas estruturais condensadas, escreva as reações entre o potássio e o 2-metil-2-propanol e entre o lítio e o 2-propanol. Dê o nome dos alcóxidos formados.

B. Reação com cloreto de cálcio.

O cloreto de cálcio pode ser usado para remover água do ar e de líquidos nos quais seja insolúvel, mas não é adequado como agente secante para álcoois, uma vez que reage com eles.

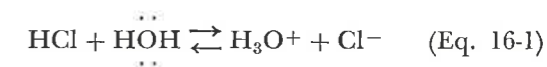


Da mesma forma como o produto com água é denominado hidrato, o produto da reação com álcool chama-se alcoolato. Alguns outros sais formam alcoolatos, p. ex. CuSO₄ · 2 CH₃OH, MgCl₂ · 6 CH₃OH.

O tamanho do álcool determina, até certo ponto, o número de molécula que se ligam a um certo sal. Com álcoois de peso molecular mais elevado, não se pode identificar compostos definidos; mas nenhum álcool líquido pode ser secado com cloreto de cálcio.

C. Reação com ácido clorídrico concentrado.

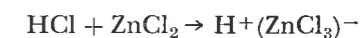
As reações da água com ácidos como o clorídrico e o sulfúrico foram discutidas anteriormente (Seção 14-4) A reação da equação 16 — 1 pode servir como modelo para a reação inicial dos álcoois com o ácido clorídrico, mas neste



caso ainda ocorrem outras alterações. A constante dielétrica da água é consideravelmente mais alta do que a dos álcoois, e o equilíbrio, no caso da equação 16 — 1, está bem mais deslocado para a direita do que no caso da equação 16-2a. No



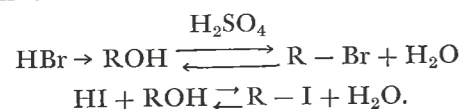
entanto, esta segunda reação é complicada pela possibilidade de outra reação (Eq 16-2b), que conduz a produtos que não se poderiam formar na equação 16-1. O carbono forma uma ligação forte com os halogênios, e o produto final é R-Cl. A posição do equilíbrio da equação 16-2a pode ser deslocada consideravelmente em direção dos produtos da equação 16-2b, se aumentarmos a força ácida do HCl (não podemos alterar a força básica do ROH). A adição de cloreto de zinco



liberta mais prótons do HCl. Isto, por sua vez, permite que a reação 16-2b se beneficie da formação de mais ROH₂⁺ da Eq. 16-2a.

A reatividade do grupo R também afeta a velocidade com que a reação vai produzir RCl. Geralmente, um grupo R terciário (ver Tabela 16-1) é mais reativo do que um secundário, e um secundário é mais reativo do que um primário, se R contiver sempre o mesmo número de átomos de carbono. Conforme aumenta o peso molecular do álcool, a velocidade da reação também diminui (Por quê?)

Uma vez que o HBr é um ácido mais forte do que o HCl, poderíamos esperar que o auxílio de outro ácido forte, como o ZnCl₂, fôsse menos necessária. Isto de fato acontece. O ácido sulfúrico já é suficiente para aumentar a força do HBr. O ácido halogenídrico mais forte de todos, o HI, não necessita de auxílio catalítico para reagir com álcoois.



Os produtos destas reações, que podem ser representados pela fórmula geral RX, são chamados de haletos de alquila, e constituem uma nova série homóloga. As propriedades físicas de alguns haletos de alquila são dadas na Tabela 16-4.

Tabela 16-4

Propriedades físicas de haletos de alquila

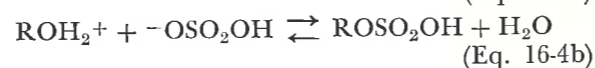
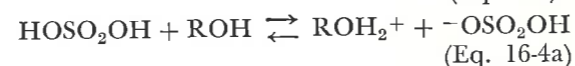
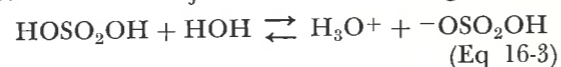
RX	Nome de Genebra	P. E., °C
CH ₃ Cl	Clorometano	-24
CH ₃ CH ₂ Cl	Clorometano	12
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	1-cloropropano	47
CH ₃ CHClCH ₃	2-cloropropano	35
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	1-clorobutano	78
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	1-bromobutano	102
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	1-iodobutano	131
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ F	1-fluorobutano	32

Os haletos de alquila são usados principalmente na preparação de outros compostos. Alguns têm empregos específicos: clorometano e cloroetano como gases refrigerantes; o cloroetano como anestésico local em odontologia.

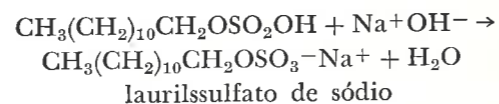
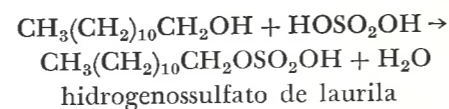
D. Reação com ácido sulfúrico.

Pode-se escrever equações análogas para as reações com ácido sulfúrico com água (Eq. 16-1) e com um álcool (Eq. 16-2), exceto pelo fato de que o ânion é diferente (Eq. 16-3) e que, naturalmente, os produtos terão um caráter diferente quando o composto de partida é um álcool (Eq.

16-4). É preciso notar que o produto ROSO₂OH ainda possui um hidrogênio ligado ao oxigênio, podendo-se esperar então que este produto apresente caráter ácido. Isto de fato acontece, e sua utilidade reside justamente nas vantagens resul-



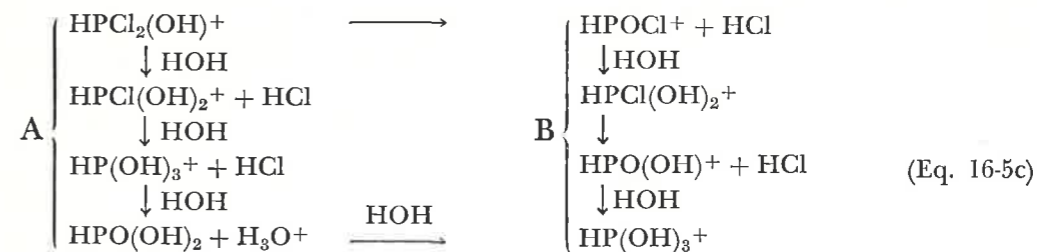
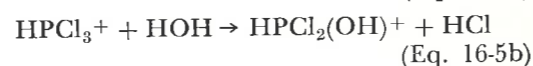
tantes desta propriedade. Quando R é uma cadeia longa, por exemplo de 12 carbonos, a neutralização do ácido com hidróxido de sódio fornece um sal que pode ser usado como detergente. A extremidade polar do sal torna o composto so-



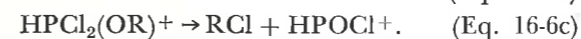
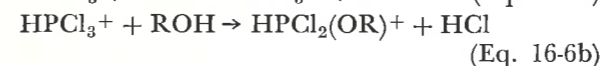
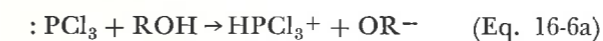
lúvel em água. A cadeia não polar ajuda a solubilizar o composto em solventes não polares. De um modo geral, esta dualidade de funções é necessária para dispersar a sujeira na água.

E. Reação com haletos de fósforo.

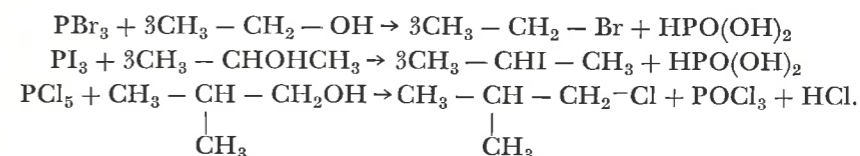
A hidrólise do tricloreto de fósforo nos dá uma indicação acêrca do comportamento deste composto (PCl₃) com os álcoois. O deslocamento sucessivo de átomos de cloro do PCl₃, pelos grupos OH da água, fornece, como produto final, o ácido fosforoso, HPO(OH)₂, (Eq. 16-5c). Isto pode-se dar por dois caminhos, A ou B. O caminho A se dá pelo deslocamento *simultâneo* de Cl, com evolução de HCl; o caminho B supõe o deslocamento do Cl pelo OH seja *seguido* pela perda de HCl e depois por outra reação com uma molécula de água. Ainda não foi determinado qual o caminho de fato seguido pela reação; aliás, isto constitui uma das maiores preocupações atuais da Química: o estudo do mecanismo detalhado das reações. Os químicos não estão apenas interessados em isolar novos produtos.



O deslocamento de Cl por OH da água é semelhante ao deslocamento de Cl pelo grupo OR proveniente de um álcool. O produto no qual estamos interessados, RCl, poderá provir do caminho ilustrado na equação 16-6. Outra vez, não se sabe ao certo quais são as fases intermediárias na libertação do RCl.



Outros haletos de fósforo podem reagir de forma semelhante, fornecendo haletos de alquila a partir de álcoois.



PROBLEMAS

- Escreva as fórmulas estruturais e os nomes pela nomenclatura de Genebra dos oito álcoois isômeros de fórmula C₅H₁₁OH.
- Compare a água e o etanol sob o ponto de vista:
 - das propriedades físicas
 - das propriedades químicas.
- Escreva equações para as reações entre as seguintes substâncias (use fórmulas estruturais condensadas):
 - potássio e 1-propanol
 - 2-propanol e cloreto de cálcio
 - 1-octadecanol e ácido sulfúrico
 - neutralização do produto de (c) com NaOH
 - 2-metil-2-butanol e ácido iodídrico
 - 1-pentanol e uma mistura de ácidos bromídrico e sulfúrico
 - 2-butanol e cloreto de zinco em ácido clorídrico.

- Se o silício substituísse o carbono de modo a formar o seguinte composto: (CH₃)₃Si-OH, que esperaria você em matéria de alterações de propriedades, quanto a:
 - acidez
 - reação com ácido clorídrico
 - reação com sódio.
- Faça um gráfico dos pontos de ebulição de álcoois, da Tabela 16-3, em função do peso molecular. Quais deles parecem não harmonizar com o resto? Explique.
- Compare as reações: hidróxido de sódio e ácido clorídrico, e ácido clorídrico e etanol.
- Apresente um mecanismo de obtenção de P(OR)₃ a partir de PCl₃ e R-OH.

- Porque o metanol é mais solúvel em água do que o 1-octanol? Qual dos dois seria mais solúvel em benzeno? Por quê?
- Considere a reação de um metal com um álcool. Esperar-se-ia que a reação do alumínio com etanol fôsse diferente da reação de sódio com etanol? Explique.
- O cloreto de magnésio forma um alcoolato com metanol, no qual existem seis moléculas de álcool; o alcoolato correspondente, para o etanol, contém apenas duas moléculas de álcool.
 - Explique esta diferença.
 - Se aquecêssemos estes dois alcoolatos, haveria alguma diferença entre as duas reações?
- Compare as reações do HCl, do HBr e do HI com álcool etílico, formando cloreto de etila, brometo de etila e iodeto de etila. Qual destas reações daria o maior rendimento de haleto de alquila? Explique.

HALETOS COVALENTES E OXHALETOS

CAPÍTULO 17

17 — 1. Definição.

A maioria dos elementos do lado superior direito da tabela periódica forma com os halogênios compostos cujo caráter é predominantemente covalente. O contraste existente entre estes compostos e um haleto de caráter iônico pode muito bem ser ilustrado pela comparação de duas substâncias: cloreto de sódio e tricloreto de fósforo. Na Tabela 17 — 1, um terceiro composto, tetracloreto de zircônio, foi incluído como exemplo de um composto cujas ligações apresentam caráter intermediário entre covalente e iônico. (Compare com os haletos de hidrogênio, Tabela 12 — 2).

De acordo com a regra mencionada anteriormente (págs. 227 e 228), haletos nos quais a diferença entre as eletronegatividades dos dois elementos é menor do que aproximadamente 1,7 podem ser chamados de haletos covalentes polares; quanto mais esta diferença se aproximar de zero, mais estritamente covalentes (e portanto não polares) serão os compostos.

No cloreto de sódio, a diferença entre as eletronegatividades é 2,1, valor este que está bem

do lado eletrovalente. No tricloreto de fósforo, a diferença de 0,9 mostra claramente que este composto pertence à classe covalente. E o tetracloreto de zircônio, no qual a diferença tem o valor 1,4, tem caráter intermediário (polar).

O comportamento dos haletos covalentes apresenta suficiente uniformidade para que possamos considerar todo o grupo (Tabela 17 — 2) como uma só família, mesmo não formando eles uma série homóloga. A comparação entre os compostos formados pelos quatro halogênios, com carbono e fósforo, aparece na Tabela 17 — 3.

Exercício: Usando as percentagens de caráter covalente e eletrovalente atribuídas aos haletos de hidrogênio (Seção 12-4), calcule a percentagem de caráter covalente nas ligações dos haletos de carbono e silício.

As eletronegatividades do oxigênio e do cloro não estão relativamente muito afastadas, e os oxihaleto (Tabela 17 — 4) podem ser estudados, com vantagem, juntamente com os haletos covalentes.

Tabela 17 — 1

Propriedades de três haletos

Fórmula	Diferença de eletroneg.	P. F., ° C	P. E., ° C	Solubilidades a 25° C					
				H ₂ O	NH ₃	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CS ₂	Éter
Na ⁺ Cl ⁻	3,0 — 0,9 = 2,1	800	1413	36	4,0	1,31	0,65	insol	insol
PCl ₃	3,0 — 2,1 = 0,9	-112	74	dec	dec	dec	dec	sol	sol
ZrCl ₄	3,0 — 1,6 = 1,4	331	subl.	sol	dec	dec	dec	—	—

Tabela 17 — 2

Propriedades físicas de cloretos covalentes

Grupo	Fórmula	Dif. de eletroneg. (Cl = 3,0)	P. F., ° C	P. E., ° C	Densidade (g/ml)	Cór
III	BCl ₃	1,0	-107	18		
	(AlCl ₃) ₂	1,5	180 subl.			
	(GaCl ₃) ₂	—	78	220	2,36	
IV	CCl ₄	0,5	-23	77	1,59	
	SiCl ₄	1,2	-89	57	1,52	
	GeCl ₄	1,3	-50	87	1,87	
	SnCl ₄	1,3	-33	114	2,27	
V	NCl ₃	0,		95 expl		líq. amarelo
	PCl ₃	0,9	-112	74	1,57	
	AsCl ₃	1,0	-18	130	2,16	
	SbCl ₃	1,2	73	220	3,14	
	BiCl ₃	—	232	447		
	PCl ₅	0,9	160 subl.			
	AsCl ₅	1,0	composto é desconhecido			
	SbCl ₅	1,2	2	135	2,34	
VI	S ₂ Cl ₂	0,5	-80	136	1,71	líq. amarelo-alaranjado
	Se ₂ Cl ₂	0,6	-85	127 dec		
	SCL ₂	0,5	-78	59 dec	1,62	líq. vermelho
	SeCl ₂	0,6		gas		
	TeCl ₂	0,9	175	324		
	SCL ₄	0,5	-31	dec		amarelo a -31° C
	SeCl ₄	0,6	191 subl.			
	TeCl ₄	0,9	214	390		
Ti	TiCl ₄	1,4	-23	136	1,76	
	ZrCl ₄	1,4	331 subl.			
Fe	HfCl ₄	1,4	314 subl.			
	(FeCl ₃) ₂		306 subl.			cristais verdes

Tabela 17 — 3

Haletos de carbono e fósforo

Dif. de eletroneg.	Fórmula	P. F., ° C	P. E., ° C	Densidade (g/ml)	Cór
1,5	CF ₄	-184	-138		incolor
0,5	CCl ₄	-23	77	1,59	incolor
0,3	CBr ₄	92	190	3,42	branco
0,	Cl ₄	90 subl.		4,32	vermelho
1,8	PF ₃	-152	-101		incolor
0,9	PCl ₃	-112	74	1,57	incolor
0,7	PBr ₃	-40	175		incolor
0,4	PI ₃	61			vermelho
1,8	PF ₅	-83	-75		incolor
0,9	PCl ₅	160 subl.			branco
0,7	PBr ₅	100			amarelo ou vermelho
0,4	PI ₅		composto desconhecido		

Tabela 17 — 4

Propriedades físicas dos oxicloretos					
Grupo	Fórmula	P. F., °C	P. E., °C	Densidade (g/ml)	Côr
IV	COCl ₂	-119	7	1,41	incolor
V	NOCl	-65	-6		gás amarelo-alaranjado
	NO ₂ Cl	-145	-16		gás incolor
	POCl ₃	1	105	1,67	
VI	SOCl ₂	-105	78	1,67	líquido incolor
	SO ₂ Cl ₂	-54	69	1,66	incolor
	SeOCl ₂	8	176	2,42	incolor
Cr	CrO ₂ Cl ₂		118	1,96	líquido vermelho
	MoO ₂ Cl ₂				amarelo-esbranquiçado
	WO ₂ Cl ₂	264			amarelo
	UO ₂ Cl ₂				verde-amarelado
	WOCl ₄	210	232		vermelho

17 — 2. Propriedades físicas.

Quando a diferença de eletronegatividade entre o halogênio e o átomo central for menor do que 1,7, o ponto de ebulição, o ponto de fusão ou o ponto de sublimação estarão, geralmente, abaixo de 300° C (Tabela 17 — 2). Os pontos de fusão e ebulição dos haletos iônicos, como bem mostram os dados relativos ao cloreto de sódio (Tabela 17 — 1), contrastam fortemente com tais valores.

Já que o oxigênio e o cloro possuem valores de eletronegatividades próximas, não esperamos grandes desvios nas propriedades físicas dos oxialetos covalentes. Podemos empregar a mesma diferença de eletronegatividades, isto é 1,7 (usando Cl como átomo central), como fronteira entre o caráter covalente e o caráter eletrovalente (Tabela 17 — 4).

17 — 3. Influência da simetria nas propriedades.

Por que os pontos de ebulição dos haletos covalentes do grupo IV são mais baixos do que os dos haletos adjacentes dos grupos V e VI, embora os pesos moleculares sejam consideravelmente maiores para os compostos do grupo IV? Os átomos centrais não diferem significativamente de tamanho, não podendo, portanto,

haver uma grande diferença nas áreas. A diferença que existe, de qualquer forma, está voltada para o lado errado, uma vez que a molécula menor apresenta o menor ponto de ebulição. A diferença significativa reside na simetria das moléculas do grupo IV. De acordo com a discussão do capítulo VII, esperaríamos que o SiCl₄ apresentasse a forma de um tetraedro regular, que o PCl₃ fosse uma pirâmide triangular, e que o SCl₂ tivesse a forma de um V. Dêstes, o SiCl₄ pode ser considerado simétrico. As quatro ligações individuais do SiCl₄ têm um caráter distintamente polar, conforme indica a diferença de eletronegatividade entre o Si e o Cl. No entanto, uma vez que êstes dipolos se encontram simetricamente opostos na estrutura tetraédrica, o momento dipolar da molécula é nulo. Êste não é o caso do PCl₃ e do SCl₂, assim como dos outros compostos correspondentes da Tabela 17 — 5. Conseqüentemente, o SiCl₄ possui menos atração intermolecular do que os outros compostos. Conforme vimos anteriormente, êste é um fator que governa os baixos pontos de ebulição de um grande número de compostos.

A reatividade química, por outro lado, depende mais diretamente das propriedades das ligações individuais existentes na molécula. Há uma diferença comparativamente pequena entre as reatividades químicas do SiCl₄, do PCl₃ e do SCl₂ (Ver Seção 17-5).

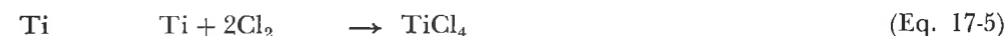
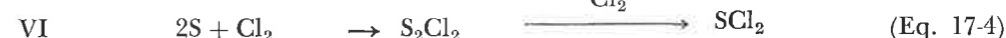
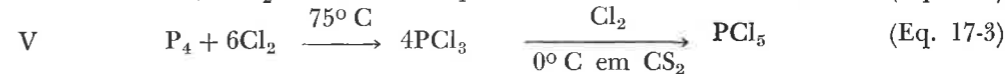
Tabela 17 — 5

Propriedades dos haletos covalentes dos grupos IV, V, VI	SiCl ₄	PCl ₃	SCL ₂
	Pesos-fórmula	170	137,5
P. E., °C	57	74	59
Dif. de eletroneg.	1,2	0,9	0,5
Momento dipolar	0,	0,8	
	GeCl ₄	AsCl ₃	SeCl ₂
	Pesos-fórmula	214	181
P. E., °C	87	130	
Dif. de eletroneg.	1,2	1,0	0,6
Momento dipolar	0,	2,1	
	SnCl ₄	SbCl ₃	TeCl ₂
	Pesos-fórmula	261	228
P. E., °C	114	220	324
Dif. de eletroneg.	1,3	1,2	0,9
Momento dipolar	0,	3,9	

17 — 4. Síntese de haletos covalentes.

A combinação direta dos dois elementos envolvidos é o melhor método geral para a síntese de haletos covalentes. O CCl₄ e o NCl₃, porém

Grupo



não são preparados desta maneira, sendo o seu comportamento também excepcional. Alguns devem ser aquecidos para que a combinação seja rápida, mas em outros casos desprende-se calor suficiente para manter as substâncias reagindo. Para a maioria das finalidades de laboratório, a purificação por destilação é suficiente.

Exercício: Escreva uma equação para a síntese de cloreto de antimônio (V), cloreto de selênio (IV) e cloreto de germânio (IV), por combinação direta.

17 — 5. Reações dos haletos covalentes.

A. Hidrólise.

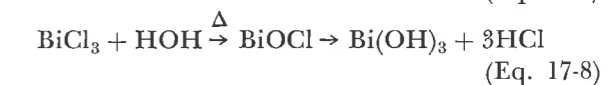
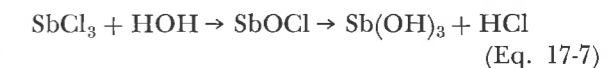
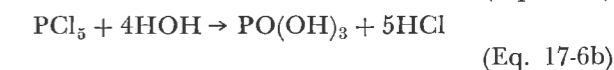
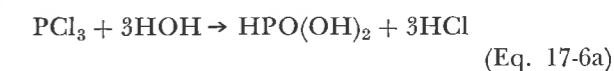
Todos os haletos covalentes da Tabela 17 — 2 reagem mais ou menos vigorosamente com

água, com exceção de dois: CCl₄ e NCl₃. Quando descemos por um determinado grupo, o peso molecular, naturalmente, aumenta, o átomo central adquire caráter mais metálico, e a violência da reação com água diminui. No grupo V, por exemplo, o último membro, BiCl₃, tem que ser aquecido para que a hidrólise ocorra de maneira completa.

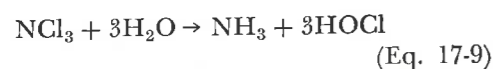
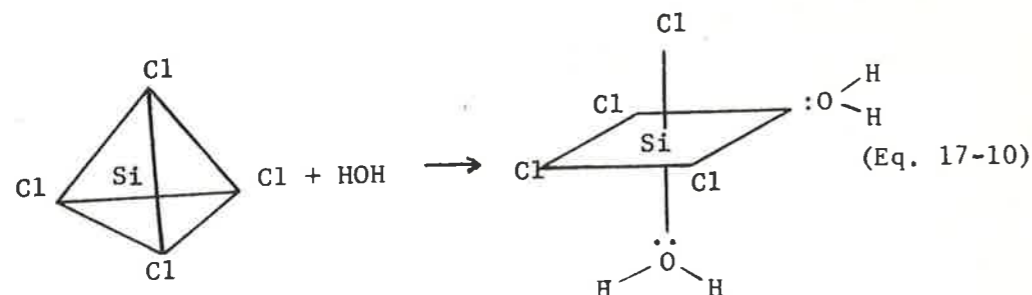
O caráter do produto da hidrólise também depende do átomo central. No grupo V, novamente, o produto poderá ser ácido, (HPO(OH)₂), anfotérico (Sb(OH)₃), ou básico (Bi(OH)₃), de acordo com a posição relativa na tabela periódica, dentro do grupo (Seção 14-15B).

No caso de escrevermos uma equação hidrolítica geral, precisamos apenas substituir cada halogênio por um grupo OH. Assim, normalmente, obteremos o produto final da hidrólise. Em virtude da insolubilidade de um produto intermediário, como p. ex. o AsOCl, o SbOCl ou o BiOCl, a hidrólise poderá parar no meio da rea-

ção; mas isto não prejudica a generalidade, no que se refere à formulação de equações.



Dissemos que o CCl₄ e o NCl₃ são diferentes dos outros compostos deste tipo que estamos estudando. O tricloreto de nitrogênio é um óleo amarelo, altamente explosivo, que hidrolisa com formação de NH₃ e HOCl. Isto sugere que a



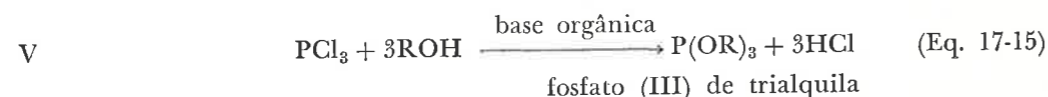
posição relativa das eletronegatividades dos dois elementos, no caso do NCl_3 , talvez seja inversa daquela existente em todos os outros haletos covalentes vistos até agora. Isto é, o cloro seria positivo em relação ao nitrogênio. Na escala de eletronegatividades, o N e o Cl possuem, ambos, o mesmo valor 3,0, mas o resultado desta hidrólise sugere que a diferença de eletroegatividades, eventualmente, seja diferente de zero.

O tetracloreto de carbono, em temperaturas normais, não reage com a água. Isto constitui um flagrante contraste com o haleto correspondente de silício, elemento que está logo abaixo do carbono na tabela periódica. Pode-se justificar esta diferença, considerando que, no silício, existem orbitais $3d$ que podem ser usados na formação de ligações híbridas. Tais orbitais não são disponíveis no carbono, estando este num nível razoável de energia, uma vez que o nível quântico normal mais elevado deste elemento é 2. No caso do silício, há uma associação momentânea com a água, numa estrutura octaédrica, seguida por uma perda de HCl, com subsequente substituição por nova molécula de água; eventualmente, pode haver hidrólise completa, com formação de ... $\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4$. Pode-se dizer que os dois pares

Grupo

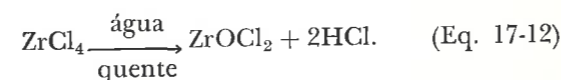
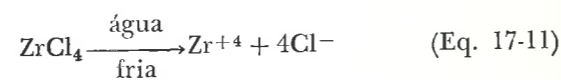


borato de trialquila



de elétrons provenientes da água ocupem dois níveis $3d$; portanto, a ligação com o silício, no octaedro, será uma ligação híbrida d^2sp^3 .

No limite entre os haletos covalentes e eletrovalentes, poderíamos esperar uma competição entre a hidrólise e a dissociação. Isto ocorre no BiCl_3 (P.E. 447°C) e no ZrCl_4 (sublima a 331°C). Água quente porém produzirá a hidrólise, em ambos os casos; na água fria, porém, a dissociação poderá predominar.



B. Alcoólise.

Ao discutirmos as reações dos haletos covalentes com os álcoois, deveremos lembrar as semelhanças existentes entre a água e os álcoois estudadas no capítulo XVI. Os álcoois são um pouco menos reativos do que a água. Reações que são vagarosas com água poderão não ocorrer com velocidade apreciável quando o reagente é um álcool. Poderá ser necessário auxiliar a reação pela adição de uma base para retirar o HCl da reação.

Na reação do PCl_3 com um álcool, ocorre uma competição com a formação de um haleto de alquila (Seção 16-5). A adição de uma base orgânica facilitará a remoção de HCl, e geralmente ajudará a aumentar o rendimento de $\text{P}(\text{OR})_3$, com prejuízo da produção de RCl. Com os haletos mais polares, como o ZrCl_4 , da família do titânio, é preciso uma base forte para acelerar a reação (Equação 17-16).

Exercício: Escreva equações para as reações de hidrólise e alcoólise do cloreto de arsênio (III), do cloreto de arsênio (V) e do cloreto de titânio (IV).

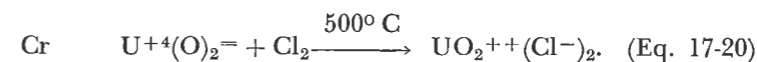
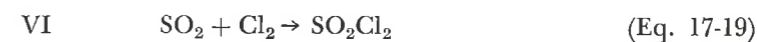
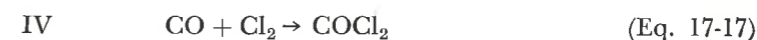
Alguns destes produtos de alcoólise recentemente adquiriram importância comercial. Alguns boratos de alquila são usados como aditivos para gasolina, com a finalidade de melhorar o rendimento dos motores. Fosfatos (Eq. 17-35) de uma série diferente são usados para o mesmo fim. Grupos de pesquisadores de várias companhias estão procurando novos empregos para silicatos, titanatos e zirconatos recentemente preparados.

17 - 6. Síntese de oxihaleto covalentes.

A. Combinação direta entre um halogênio e um óxido.

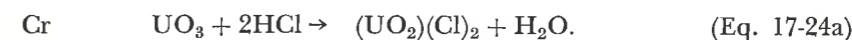
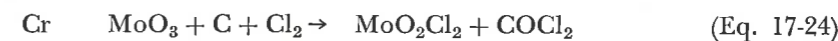
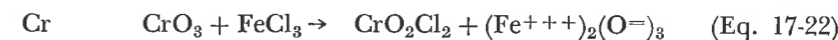
Para cada oxiclureto indicado na Tabela 17-4, sabemos que, se existir o óxido correspon-

Grupo



dente, este oxiclureto pode ser preparado pela combinação direta do óxido com cloro. Por exemplo, o CO é um óxido de carbono conhecido, e o oxiclureto de carbono, COCl_2 , pode ser sintetizado pela reação de monóxido de carbono com cloro. Todas estas reações são catalizadas pela luz

Grupo



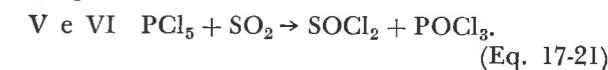
solar. As reações entre gases ocorrem com grande facilidade na superfície de carvão vegetal.

O $\text{UO}_2^{++}(\text{Cl}^-)_2$ não está intimamente relacionado aos outros oxicluretos, uma vez que ele tem um caráter essencialmente iônico. Mesmo assim pode ser preparado por uma reação estritamente análoga à preparação dos oxicluretos covalentes.

B. Substituição de oxigênio por cloreto.

Os oxicluretos também podem ser preparados por um segundo método geral: substituição de um átomo de oxigênio de um óxido superior de um certo elemento por dois átomos de cloro. As condições desta reação variam muito, uma vez que os oxicluretos variam consideravelmente no que se refere aos pesos moleculares, à reatividade e à posição do átomo central na tabela periódica e na escala de eletronegatividade. O agente clorante pode, por isto, ser estritamente covalente em alguns casos (COCl_2), ou pode ter um caráter consideravelmente iônico (FeCl_3) em outros. Quando um oxiclureto é preparado por este método, um oxigênio (p. ex. no SO_2) poderá ser substituído por dois cloros (p. ex. do PCl_5). O oxigênio substituído é transferido ao agente clorante; portanto, a mesma reação fornece dois oxicluretos.

Grupo



Os oxicluretos de enxofre e fósforo são separados por destilação fracionada.

Na família do crômio pode-se usar diversos agentes clorantes, para obter os oxihaleto. Um agente clorante muito pouco enérgico, HCl, pode ser usado no caso do último membro da série, óxido de urânio (VI)

Exercício: Faça o balanceamento da Eq. 17-22 e da Eq. 17-24, tornando-as equações.

Exercício: Escreva equações para a síntese do oxiclreto de selênio (IV), do oxiclreto de arsênio (V) e do oxiclreto de bismuto (III).

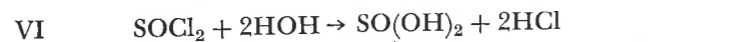
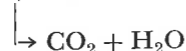
17 - 7. Propriedades dos oxihaleto covalentes.

Os oxihaleto covalentes são substâncias reativas, cujos vapôres atacam o equipamento metálico do laboratório e as vias respiratórias com muita facilidade. Oxiclreto de carbono (fosgeno) é um gás de guerra, os vapôres do oxiclreto de enxôfre (IV) produzem sensação de se estar com um filme sobre os olhos, e o oxiclreto de fósforo (V) persiste na mucosa nasal por diversas horas. É óbvio que é necessário tomar todo o cuidado na manipulação destes compostos!

A. Hidrólise.

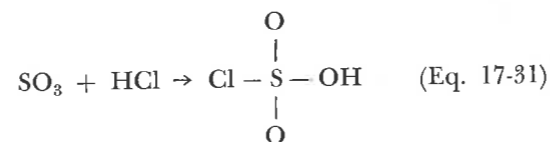
Provavelmente, grande parte do efeito prejudicial dos oxihaleto covalentes é devido à rápida libertação de HCl, quando eles reagem com vapor de água. Nenhuma destas reações tem emprego prático, uma vez que os produtos são obtidos mais economicamente por outras reações. No entanto, devemos conhecer estas reações, se

Grupo

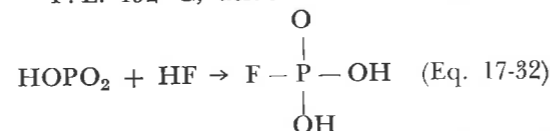


quisermos usar os oxiclretos como agentes clorantes na ausência de umidade.

O calor desenvolvido na conversão do oxialeto nos dois ácidos muitas vezes é suficiente para produzir vapor de água, fazendo com que a água presente seja arremessada para todos os lados quando o haleto é jogado nela. A sua reatividade geralmente torna impraticável uma hidrólise parcial, embora existam produtos de hidrólise parcial reconhecíveis. O ácido clorossulfônico e o ácido fluorofosfórico devem ser sintetizados por reações que não envolvam hidrólise.



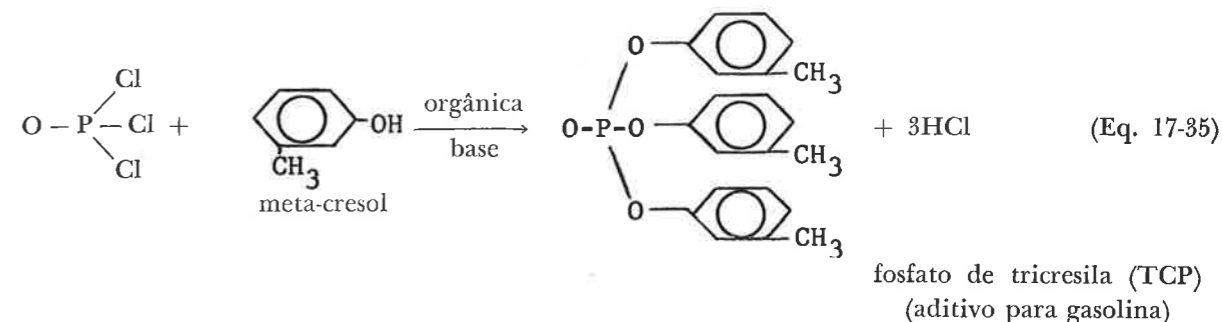
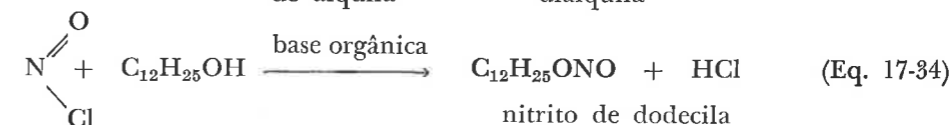
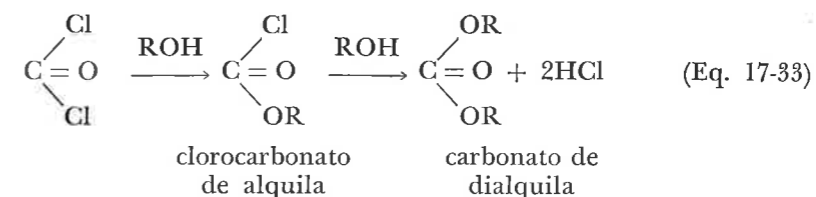
P. E. 152° C; ácido clorossulfônico



ácido fluorofosfórico

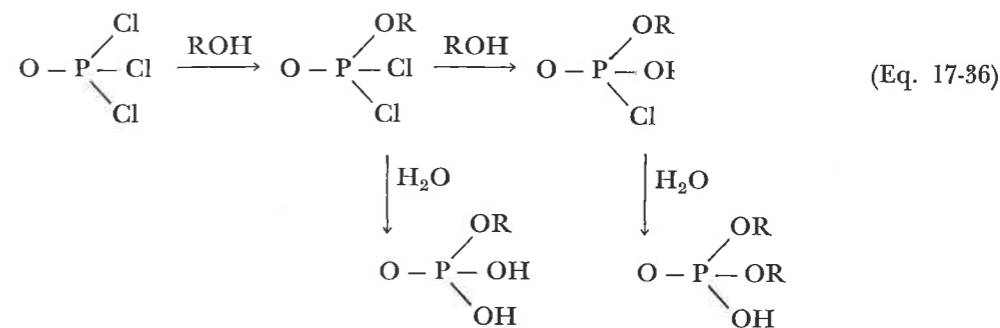
B. Alcoólise.

Como é de se esperar em virtude do que foi dito anteriormente neste mesmo capítulo, os oxihaleto covalentes reagem menos vigorosamente com álcoois do que com água. Devido à menor velocidade da reação com álcoois, é possível preparar produtos de alcoólise parcial a partir destes oxialeto. Muitos destes produtos, como por exemplo os clorocarbonatos de alquila constituem reagentes úteis.



Torna-se visível nesta reação, que as reações de alcoólise e hidrólise podem ser combinadas, sempre que exista mais de um átomo de cloro na molécula do oxiclreto, como é o caso do POCl₃; nestas circunstâncias, será possível obter-se uma nova variedade de produtos. Uma vez que os fosfatos possuem propriedades anticombustíveis, pode-se esperar que os derivados alquilados do ácido fosfórico conservem algo deste caráter. O grupo alquila, especialmente modificado para tal finalidade, pode fixar-se em fibras de tecidos, resultando, assim, uma substância capaz de tornar certos tecidos incombustíveis.

Exercício: Escreva equações para as sínteses de: diclorofosfato (V) de etila, clorofosfato (V) de difenila (fenila = C₆H₅), borato de tri-n-butila, clorossulfonato de etila, sulfato de dietila, carbonato de di-n-propila.



17 - 8. O método do grupo funcional.

Neste ponto já deve ter ficado bem clara a importância do conceito dos grupos funcionais no estudo da química. As reações apresentadas neste capítulo são exemplos de reações apresentadas por alguns grupos funcionais.

Tendo primeiramente estudado as propriedades do grupo OH na água, vimos, depois (capítulo XVI), como estas propriedades se modificam nos álcoois, glicóis e no glicerol. Com base nos nossos conhecimentos acerca do comportamento do grupo funcional, OH nestes álcoois, podemos, agora, prever as reações de muitos outros álcoois.

Neste capítulo, vimos que, conhecendo as reações de um haleto covalente, ficamos capacitados a prever as reações de muitos outros haleto e oxihaleto covalentes. Podemos, ao menos, ter

uma idéia geral da reação, mesmo se não pudermos prever alguns dos detalhes no que se refere às dificuldades experimentais.

Além do mais, nossos conhecimentos aumentam em progressão geométrica. Sabendo como reagem os haletos covalentes, e conhecendo, também, as reações dos hidróxi-compostos covalentes, poderemos prever, com alguma confiança, o comportamento de compostos que possuam ambos estes grupos na mesma molécula. No entanto, é necessário tomar cuidado neste ponto. A presença de um grupo funcional num composto poderá afetar a reatividade de um outro grupo da mesma molécula. Nós já fizemos referência a isto, dizendo que a química dos açúcares não é a soma dos comportamentos químicos dos álcoois e dos aldeídos (ou cetonas), considerados separadamente.

Nos dois capítulos seguintes, exploraremos mais a fundo o conceito dos grupos funcionais, empregando-os como uma ferramenta para simplificar o nosso estudo da química.

Exercício: Escreva equações para as seguintes reações:

- $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ com excesso de SO_2Cl_2
- excesso de $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ com SO_2Cl_2
- excesso de $\text{ClH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ com COCl_2
- excesso de $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ com BCl_3

BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

Clapp, L. B., "Some Chemistry of Covalente Compounds with a Single Central Atom," *J. Chem. Ed.*, 30, 584 (1953).

PROBLEMAS

- Escreva estruturas de Lewis para os seguintes compostos, nos quais o primeiro átomo da fórmula é o átomo central: S_2Cl_2 , SCL_2 , SOBr_2 , SO_2Cl_2 , GeCl_4 , NOCl , NI_3 , SiCl_4 , VOCl_3 , ... CrO_2Cl_2 , TiCl_4 .
- Que forma deveria ser esperada para cada uma das moléculas da questão anterior?
- Que tipos de ligações são formadas pelo átomo central (em termos de s, p e híbridas), em cada um dos compostos seguintes:
 S_2Cl_2 , SCL_2 , SOBr_2 , GeCl_4 , NI_3 , SiCl_4 .
- Compare o SiCl_4 , o TiCl_4 e o SnCl_4 , no que se refere às estruturas eletrônicas, propriedades físicas e propriedades químicas. Porque o TiCl_4 deveria ter algo em comum com os outros dois?
- Escreva equações para as reações seguintes:
 - síntese de AsCl_3 , AlBr_3 , TeCl_2 , NOBr , .. SeOCl_2 , POCl_3
 - hidrólise de PCl_5 , SeCl_4 , BCl_3 , NI_3
 - alcoólise de TiCl_4 , NOCl , AsCl_3 , BCl_3 e SCL_2 com etanol
 - ClSO_3H com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ com água.
- Com base na estrutura eletrônica do vanádio, que haletos esperaria você que ele formasse? É que oxihaleto?
- Tendo respondido o Problema 6, e sabendo que o VO nunca foi preparado, sugira duas reações para a preparação do VOCl_3 , escrevendo as equações apropriadas.
- Escreva equações para as diversas etapas da alcoólise do SiCl_4 com 2-propanol, usando fórmulas estruturais condensadas.

QUÍMICA DO GRUPO OH: ÁCIDOS

CAPÍTULO 18

18 — 1. Efeito do átomo central na fôrça dos ácidos.

Com base na discussão do capítulo XV, podemos estabelecer as seguintes generalizações quanto às fôrças dos ácidos dos grupos III a VII.

Tabela 18 — 1

Hidroxi-compostos conhecidos dos estados de oxidação mais altos em vários grupos

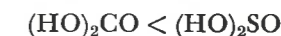
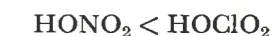
III	IV	V	VI	VII
$(\text{HO})_3\text{B}$	$(\text{HO})_2\text{CO}$	HONO_2	—	—
$(\text{HO})_3\text{Al}$	$(\text{HO})_2\text{Si}$	$(\text{HO})_3\text{PO}$	$(\text{OH})_2\text{SO}_2$	HOCIO_3
$(\text{HO})_3\text{Ga}$	Ge?	$(\text{HO})_3\text{AsO}$	$(\text{HO})_2\text{SeO}_2$	—
		Sb?	$(\text{HO})_6\text{Te}$	$(\text{HO})_6\text{IO}$

- A fôrça dos ácidos aumenta da esquerda para a direita nas fileiras da tabela periódica, p. ex.,
 $(\text{HO})_3\text{Al} < (\text{HO})_2\text{Si} < (\text{HO})_2\text{SO}_2 < \text{HOCIO}_3$.
Inversamente, a fôrça das bases aumenta da direita para a esquerda.
- A fôrça dos ácidos diminui de cima para baixo, em qualquer grupo, p. ex.,
 $\text{HONO}_2 > (\text{HO})_3\text{PO} > (\text{HO})_3\text{AsO}$
e $(\text{HO})_2\text{SO}_2 > (\text{HO})_2\text{SeO}_2 > (\text{HO})_6\text{Te}$.
- Para um elemento dentro de um grupo, o ácido que apresentar o estado de oxidação mais elevado será o ácido mais forte, p. ex.,
 $\text{HOCIO}_3 > \text{HOCIO}_2 > \text{HOCIO} > \text{HOCl}$
e $(\text{HO})_2\text{SO}_2 > (\text{HO})_2\text{SO}$.

18 — 2. Efeito do tamanho na fôrça dos ácidos.

As duas considerações mais importantes que determinam estas generalizações são a eletrone-

gatividade e o tamanho do átomo central. Com átomos centrais de mesma eletronegatividade, o átomo menor forma o ácido mais fraco para o mesmo estado de oxidação. Uma vez que o hidrogênio está mais longe do átomo central na molécula maior, êle se ioniza mais facilmente.



18 — 3. Ácidos carboxílicos.

A segunda fórmula na série dos metanos hidroxilados (Seção 16-1), $\text{HC}(\text{OH})_3$, representa o composto de origem de uma série homóloga denominada série dos ácidos carboxílicos. Três grupos hidroxila num mesmo átomo de carbono constituem um sistema ainda mais instável do que dois $[\text{CH}_2(\text{OH})_2]$, instável, e assim não nos surpreende o fato de apenas o produto de desidratação

ser conhecido. O grupo funcional, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$,

escrito na forma $-\text{COOH}$ para ficar numa só linha, é chamado de grupo carboxila. Alguns membros desta série homóloga, juntamente com suas propriedades, são apresentados na Tabela 18 — 2.

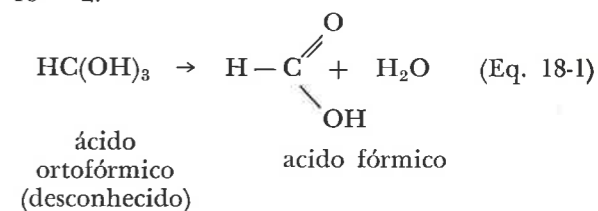


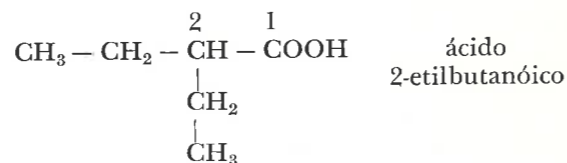
Tabela 18 — 2

Ácidos carboxílicos

Fórmula	Nome comum	P. F. ° C	P. E. ° C	Solubil. (g em 100 g H ₂ O, 20° C)	Densidade 20° C	Const. de ionização K _i , 25° C
HCOOH	ácido fórmico	8	100	miscível	1,22	1,8 × 10 ⁻⁴
CH ₃ COOH	ácido acético	16	118	miscível	1,05	1,8 × 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ COOH	ácido propiônico	-21	141	miscível	0,99	1,4 × 10 ⁻⁵
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	ácido butírico	-6	164	miscível	0,96	1,5 × 10 ⁻⁵
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	ácido palmítico	63		0,0007	0,85 ⁷⁰⁰	—
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	ácido esteárico	70		0,0003	0,85 ⁷⁰⁰	—

18 — 4. Nomenclatura dos ácidos carboxílicos.

Os nomes de Genebra não estão, ainda, sendo usados de maneira geral, no caso dos ácidos carboxílicos. Os nomes podem ser obtidos suprimindo-se o *o* final do hidrocarboneto de origem (Tabela 16 — 1), acrescentando-se a desinência *óico* e antepondo a esta palavra o termo *ácido*. O ácido fórmico, pelo sistema de Genebra, seria denominado ácido metanóico, o ácido acético seria o ácido etanóico, e o ácido esteárico seria o ácido octadecanóico. Outras regras de nomenclatura, dadas para os álcoois (Seção 16-3), são também aplicáveis aos ácidos carboxílicos. Note-se que no grupo carboxílico três das quatro ligações disponíveis do carbono estão sendo empregadas no grupo funcional. Portanto, um grupo carboxila necessariamente estará no fim da cadeia; por isto, este carbono recebe o número 1 no sistema de Genebra. Por exemplo:



Da mesma forma como os diálcoois (glicóis) são substâncias conhecidas, ácidos dicarboxílicos também podem ser preparados. No sistema de Genebra, são denominados ácidos *dióicos*. O ácido oxálico (Tabela 18 — 3) é o ácido etanodióico. Uma vez que os grupos OH de um álcool e de um ácido são compatíveis, também se conhece ácidos alcoólicos (ácidos hidróxi-carboxílicos) (Tabela 18 — 3).

Exercício: Escreva fórmulas estruturais condensadas para os compostos seguintes: ácido 2-metilpropanóico, ácido dodecanóico, ácido 3-etilpentanóico, ácido 3-hidroxibutanóico, ácido 2-cloroctanóico, ácido butanodióico, ácido 2-etilpropanodióico.

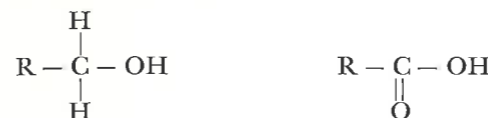
Tabela 18 — 3

Ácidos di- e polifuncionais

Fórmula	Nome comum	P. F., ° C	Solubilidade (g em 100 g H ₂ O, 20° C)	Constante de ionização K _i , 25° C
HOOCOOH	ácido oxálico	189	9,5	6 × 10 ⁻²
HOOCCH ₂ COOH	ácido malônico	135	73,5	1,8 × 10 ⁻³
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	ácido succínico	185	6,8	6,5 × 10 ⁻⁵
HOOC(CH ₂) ₃ COOH	ácido glutárico	97	64,0	4,5 × 10 ⁻⁶
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	ácido adipico	153	2,0	3,9 × 10 ⁻⁶
CH ₃ CHOHCOOH	ácido láctico (leite azêdo)	17	miscível	1,4 × 10 ⁻⁴
HOOC(CHOH) ₂ COOH	ácido tartárico (vinho)	170	139,0	1,0 × 10 ⁻³
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$	ácido cítrico	153	133,0	8,7 × 10 ⁻⁴

18 — 5. O carbono como átomo central.

O efeito da estrutura circundante sobre o caráter de um grupo OH pode ser demonstrado, da melhor maneira possível, no caso em que o átomo central é um átomo de carbono. Isto devido à grande variedade de grupos que podem ser ligados a este átomo central.



Embora tanto os álcoois quanto os ácidos carboxílicos possuam grupos OH, os primeiros são substâncias neutras, enquanto os segundos são ácidos fracos. A diferença é ocasionada pela substituição de dois átomos de H por um átomo eletronegativo de O. A fórmula R — CO(OH) é um exemplo da fórmula geral [(HO)_mMO_n (página 300)], sendo *m* = *n* = 1. Os ácidos carboxílicos são, pois, comparáveis aos ácidos fracos HONO e HOClO (K = 10⁻²). Na verdade, muitos ácidos carboxílicos são ainda mais fracos (K = 10⁻⁵). O grupo R — justifica em parte esta diferença na força dos ácidos. A substituição do H do ácido fórmico pelo grupo CH₃ — do ácido acético reduz 10 vezes a acidez (Tabela 18 — 2), mas um aumento maior da cadeia carbônica produz pouca variação no valor de K. A introdução de átomos diferentes de C e H no grupo R —, porém, produz variações na acidez. Assim, o Cl, sendo mais eletronegativo do que o C ou o H, aumenta a força do ácido [Tabela 14 — 2 (e) e (f)].

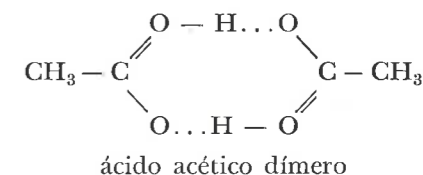
O efeito da estrutura circundante sobre um átomo próximo ao átomo central só pode ser observado eficientemente em compostos de carbono. Acabamos de ver o efeito que um átomo de halogênio exerce através da cadeia carbônica sobre a força ácida do grupo carboxílico. O efeito de um outro grupo carboxila pode ser visto na Tabela 18 — 3: o ácido oxálico é 100 vezes mais forte do que o RCOOH, mas este efeito desaparece rapidamente, conforme os grupos CH₂ vão sendo intercalados entre os dois grupos carboxílicos.

Para efeito de comparação, podemos acrescentar que o K_i de um álcool é da ordem de 10⁻¹⁶, um pouco mais fraco do que a água. Note-se que o efeito de um R sobre a força ácida age na mesma direção para o RCOOH e para o ROH. O efeito de um grupo alcoólico sobre a força de um ácido carboxílico pode ser avaliado

pela comparação do ácido láctico (Tabela 18 — 3, K = 1,4 × 10⁻⁴) com o ácido propiônico (Tabela 18-2, K = 1,4 × 10⁻⁵). O grupo OH e o átomo de Cl exercem efeitos comparáveis, conforme é de se esperar pela consideração das eletronegatividades.

18 — 6. Propriedades físicas dos ácidos carboxílicos.

Os pontos de ebulição dos ácidos carboxílicos (Tabela 18 — 2) são ainda mais altos do que os dos álcoois de peso molecular comparável (Tabela 16 — 3). Isto sugere que os ácidos sejam líquidos associados. A determinação do peso molecular do ácido acético, por meio de medidas de densidade de vapor, conduz a um valor próximo de 120. Isto é, o dobro do peso-fórmula. Este fato pode ser explicado de maneira plausível, admitindo-se que o vapor seja um dímero, constituído de um anel, no qual o átomo de hidrogênio do grupo OH age como ponte de ligação com o oxigênio do outro grupo carboxílico. Podemos dizer que esta seja a fórmula do ácido acético dímero.



Os ácidos carboxílicos são líquidos incolores de densidade próxima a 1,0 (Tabela 18 — 2). A densidade diminui gradualmente, conforme aumenta o peso-fórmula. A solubilidade também cai rapidamente depois do ácido de 4 carbonos: para C₅, temos uma solubilidade de 3,3 g por 100 g H₂O; para C₆, 1,1 g/100 g. Pode-se explicar a diminuição da solubilidade em água, considerando que o grupo carboxílico, polar, fica menos importante (porcentualmente), conforme o peso-fórmula aumenta.

Esta é mais uma manifestação do "ditado" de que "as substâncias tendem a dissolver compostos semelhantes a elas mesmas". A água e o grupo carboxila são polares e possuem, ambos, um grupo hidroxila, enquanto o grupo R é não-polar e bem diferente da água.

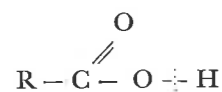
Exercício: Qual dentre os dois ácidos seguintes será mais solúvel em pentano: ácido acético ou ácido decanóico? Por quê?

18 — 7. Propriedades químicas dos ácidos carboxílicos.

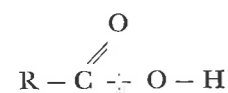
Os ácidos carboxílicos, em comparação com os ácidos comuns (nitríco, sulfúrico, clorídrico), podem ser considerados fracos. O ácido acético, no entanto, é um agente desidratante bastante eficiente e, por este motivo, irrita a pele. O vinagre, que é uma solução diluída de ácido acético, é mais brando, mas possui um sabor fortemente azêdo.

Conforme já foi dito anteriormente (Seção 14-15B), se numa substância $M-O-H$ o átomo M for fracamente eletronegativo, a substância será iônica, mesmo no estado sólido, e poderemos escrever a fórmula $M+OH^-$. Porém, se M for moderada — ou fortemente eletronegativa, a ligação $M-OH$ será covalente. Esta última classe de compostos será considerada aqui. Tais substâncias serão substâncias neutras, ou então ácidos. As substâncias neutras, os álcoois (ROH), já foram considerados (capítulo XVI). Estes não possuem análogos com átomos centrais diferentes de carbono e silício. As substâncias ácidas deste tipo, ou seja, os ácidos carboxílicos ($R-COOH$), serão discutidas com mais detalhes. Estes têm compostos análogos com átomos centrais diversos de carbono e silício (p. ex. $Cl-OH$ e $SO_2(OH)_2$).

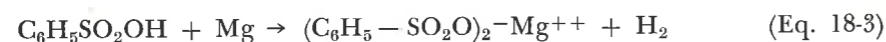
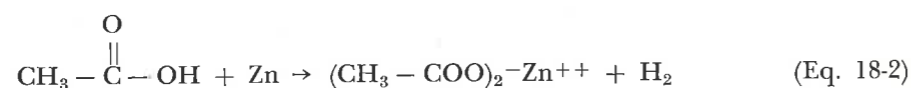
Os ácidos carboxílicos podem participar de reações que envolvam a ruptura da ligação $O-H$. Em tais reações, estes ácidos são bastante seme-



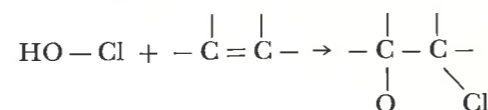
lhantes aos discutidos anteriormente (capítulo XIV). No entanto, diferentemente dos oxiácidos discutidos anteriormente, os ácidos carboxílicos também participam facilmente de reações em que há ruptura da ligação $C-OH$.



Um ácido, que não é ácido carboxílico, e que pode ser usado em reações nas quais haja ruptura da ligação $M-OH$, é o $HOCl$. Este ácido



pode-se adicionar a substâncias que contenham uma dupla ligação carbono-carbono.



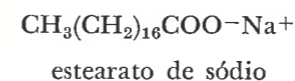
Outro importante grupo de ácidos é o dos ácidos sulfônicos, RSO_2OH . Estes podem ser considerados como derivados do ácido sulfúrico, tendo uma das ligações $S-OH$ sido rompida, e o grupo OH substituído por um radical R . Um membro importante desta série é o ácido benzenossulfônico, $C_6H_5-SO_3H$, P. F. $66^\circ C$. Este ácido, apesar do seu elevado peso molecular, é muito solúvel em água. As reações dos ácidos carboxílicos, nas quais há ruptura da ligação $C-OH$, serão consideradas mais adiante, neste mesmo capítulo.

18 — 8. Reações com metais e bases.

Metais reativos, como os do grupo I, deslocam hidrogênio dos ácidos carboxílicos, mas o zinco (menos reativo) reage lentamente com ácido fórmico, e não reage com ácidos carboxílicos de cadeia longa. O ácido benzenossulfônico, mais forte, assemelha-se aos outros ácidos fortes quando reage com metais.

As reações dos ácidos carboxílicos e sulfônicos com bases como $Na+OH^-$ e $Ca^{++}(OH^-)_2$ não são diferentes de qualquer outra reação ácido-base mencionada anteriormente (capítulo XIV). Os produtos, porém, podem apresentar propriedades bem diferentes. Se o ácido tem cadeia longa, o sal será chamado de sabão. Sabões de sódio e potássio são solúveis em água e emulsionam óleos; esta propriedade é devida principalmente a um princípio discutido na seção 18-6 (também seção 16-5D). No estearato de sódio, por exemplo, a extremidade polar da molécula será solúvel em água e em outros solventes polares, enquanto o grupo alquila, de 17 carbonos, sendo não polar, é insolúvel em água. Em óleos, que se parecem mais aos grupos alquila não polares do que à água, o grupo alquila deverá ser solúvel. Numa mistura de óleo e água, a extremi-

dade polar da molécula do sabão deverá entrar na camada aquosa, enquanto a extremidade alquílica entrará na camada oleosa. Isto conduz ao fenômeno da emulsificação da água e do óleo, que faz parte do processo de limpeza.



Sais de cálcio e magnésio de ácidos carboxílicos de cadeia longa geralmente são insolúveis. Isto ocasiona problemas para quem usa águas duras. Uma solução para tal problema consiste no uso de detergentes sintéticos cujos sais de cálcio e magnésio são solúveis em água, podendo sua presença na água dura, por este motivo, ser ignorada. Geralmente, sais como sulfatos e sulfonatos de cálcio e magnésio são solúveis. Um certo tipo de detergentes alquilsulfônicos como o sulfato de lauril-sódio, evita a dificuldade mencionada.

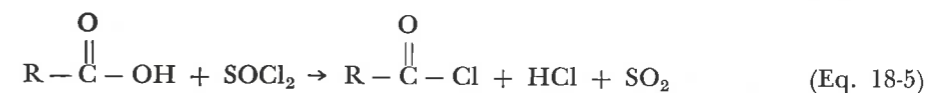
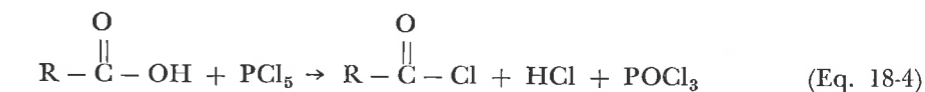
Exercício: Escreva equações para as seguintes reações:

- ácido acético e óxido de cálcio
- ácido benzenossulfônico e ferro
- ácido fórmico e zinco
- ácido benzóico e hidróxido de potássio.

Exercício: Escreva fórmulas estruturais condensadas para o n-butirato de sódio, para o acetato de magnésio, o benzoato de cálcio, o sulfato de alumínio, o palmitato de sódio e o sulfato de dodecil-sódio.

18 — 9. Substituição do grupo OH dos ácidos por halogênios.

A ligação $C-OH$ de um ácido carboxílico pode ser rompida. Isto vale principalmente para agentes halogenantes. Os haletos de fósforo, os oxialetos deste elemento, e o oxiclreto de enxofre (IV) podem ser empregados para esta finalidade. Nas equações 18-4 e 18-5, aparecem al-



guns exemplos de reações desta espécie. O produto deste tipo de reação é um oxiclreto (capítulo XVII).

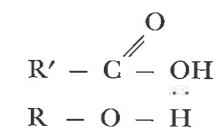
Estes compostos são geralmente denominados cloretos de ácidos. Esta é uma denominação infeliz, pois encobre a íntima relação existente entre estes compostos e os oxiclretos, um grupo de compostos já visto por nós. Sua reatividade é da mesma ordem de grandeza daquela dos oxiclretos (capítulo XVII).

Exercício: Empregando fórmulas estruturais condensadas, escreva equações para as seguintes reações: ácido acético e $SOCl_2$; ácido oxálico e PCl_5 ; ácido palmítico e PCl_5 ; ácido propínico e PBr_3 .

18 — 10. Esterificação.

Mais acima, constatamos que tanto os álcoois quanto os ácidos carboxílicos são líquidos associados; ambos formam pontes de hidrogênio razoavelmente fortes, de tal ordem que ambas as séries homólogas apresentam pontos de ebulição mais elevados do que os valores esperados com base nos respectivos pesos-fórmula. De fato, as pontes de hidrogênio formadas pelos ácidos carboxílicos são suficientemente fortes para que eles apresentem, no estado gasoso, um peso molecular igual ao dobro do peso-fórmula. Este fato é explicado admitindo-se a formação de um dímero cíclico (Seção 18-5).

Será interessante considerarmos o que acontece quando misturamos um álcool e um ácido carboxílico. Embora as pontes de hidrogênio entre moléculas de ácido sejam mais fortes do que as existentes entre moléculas de álcool, há a possibilidade de aparecerem pontes de hidrogênio intermoleculares, como está indicado abaixo. (As designações R e R' são usadas apenas para fins de identificação. Poderão não indicar o mesmo agrupamento de átomos.)



E daí resulta

$$m = 0,99 = [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]$$

$$1 - m = 0,01 = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$$

Agora vemos que, usando um grande excesso de um dos reagentes (ácido acético), conseguimos aumentar a utilidade efetiva do álcool para 99%. Este é o rendimento porcentual do éster, baseado no álcool empregado.

Por meio deste artifício conseguimos melhorar o rendimento, mas ao mesmo tempo introduzimos um novo problema, que poderá ser complexo. Como fazemos para separar a grande quantidade de ácido acético não utilizado, a saber 19,01 moles, da mistura de reação? Este tipo de problema será discutido no laboratório.

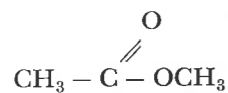
Não devemos deixar de notar que, se partíssemos de uma reação entre água e acetato de etila, obteríamos, após um certo tempo e usando um catalizador ácido, a mesma mistura de equilíbrio descrita pelas equações 18-10 e 18-11.

As esterificações ocorrem com desenvolvimento de muito pouco calor, de maneira que uma alteração da temperatura produz pouco efeito no rendimento. Se escrevermos a equação de uma reação, atribuindo um sinal + ou - ao valor de ΔH , este valor poderá ser considerado como sendo um componente do sistema. Pergunta-se: um aumento da temperatura de reação favorece uma reação exotérmica ou uma reação endotérmica?

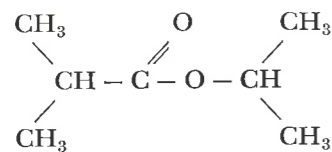
Exercício: Demonstre que a equação 18-12 fornece a solução $n = 4/3$ e que a equação 18-13 conduz a $m = 0,99$.

18 — 12. Ésteres.

Ésteres de pesos-fórmula baixos são compostos de odor adocicado, que ocorrem em grande variedade em a natureza. Misturas de vários ésteres são os principais constituintes do odor das



acético - ico + ato = acetato de metila



isobutírico - ico + ato = isobutirato de isopropila

frutas, de óleos e gorduras, de cêras, e do "bouquet" dos vinhos. Na Tabela 18 - 4, apresentamos alguns ésteres comuns que ocorrem em óleos, gorduras e cêras.

Os ésteres recebem nomes com terminações análogas aos sais de poli-oxi-ânions. Isto, de certa forma, constitui um impecilho, pois os ésteres não se parecem em nada aos sais. O grupo R originariamente pertencente ao álcool vem no fim, dotado de um nome de grupo alquila, p. ex. metila, etila, etc. O nome do grupo alquila vem precedido por uma palavra separada, indicando a parte ácida do éster, onde a terminação *ico* do ácido é substituído pela partícula *ato*. Quando se escreve a fórmula de um éster, costuma-se colocar, primeiramente, a parte da estrutura que corresponde ao ácido.

Outros exemplos de nomes de ésteres podem ser encontrados na Tabela 18 - 4.

Exercício: Escreva fórmulas estruturais condensadas para: formiato de etila, acetato de isopropila, isobutirato de n-butila, palmitato de etila, oxalato de dietila, formiato de n-octadecila, tartarato de sódio e potássio e lactato de etila.

Gorduras e óleos que ocorrem em a natureza são ésteres mistos de glicerila, de ácidos de cadeia longa (os chamados ácidos graxos). No fim da Tabela 18 - 4, citamos um exemplo de uma gordura, na qual três ácidos diferentes aparecem esterificados com uma só molécula de glicerol. Esta gordura ocorre na manteiga.

Muitas cêras naturais são ésteres de alto peso molecular, nos quais tanto o álcool quanto o ácido têm cadeias carbônicas longas e retilíneas. Na Tabela 18 - 4, damos dois exemplos disto.

Que aconteceria se um ácido dicarboxílico reagisse com um diálcool? Duas possibilidades são evidentes. Primeiramente, poderíamos obter um diéster cíclico. Em segundo lugar, existe a possibilidade de um certo número de moléculas de

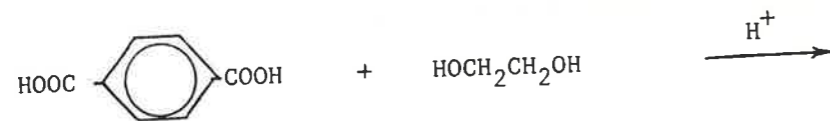
Tabela 18 - 4

Ésteres			
Fórmula	Nome	P. E., ° C	Ocorrência e uso
HCOOCH ₃	formiato de metila	32	fumigante para tabaco
CH ₃ COOC ₂ H ₅	acetato de etila	77	solvente para pólvora sem fumaça, condimento de frutas, extração de cafeína do café
CH ₃ COOC ₃ H ₇	acetato de n-propila	102	perfume para sabonete, condimento de frutas
CH ₃ COOC ₄ H ₉	acetato de n-butila	126	solvente para lacas de pintura de automóveis
C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	n-butirato de etila	120	(óleo de abacaxi), perfumes para dentífrícos
CH ₃ COOC ₈ H ₁₇	acetato de n-octila	210	(óleo de laranja) condimento de frutas sintético
CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	acetato de isoamila	142	(óleo de banana)
C ₁₅ H ₃₁ COOC ₂₁ H ₄₃	palmitato de miricila	72 (P. F.)	(cêra de abelhas), velas, tintas litográficas
C ₂₅ H ₅₁ COOC ₃₁ H ₆₃	cerotato de miricila		(cêra de carnaúba)
C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₂			polidor de carros
C ₁₇ H ₃₃ COOCH			
C ₃ H ₇ COOCH ₂	palmito-óleo-butirato de glicerila		(manteiga)

álcool e ácido se combinarem, formando um poliéster de peso molecular elevado. Se os grupos alcoólico e carboxílico estiverem suficientemente afastados, a possibilidade de que as duas extremidades da molécula se reúnam, para formar um éster cíclico, será menor do que a possibilidade de que cada extremidade reaja com outra molécula. Isto pode ser visualizado bem facilmente por meio de um exemplo. Suponhamos que o ácido tereftálico seja esterificado com 1,2-etanodiol. Consultando a equação 18-14, verificamos o seguinte: depois que o primeiro grupamento de éster tiver sido formado (a), uma segunda esterificação poderá ocorrer (b). Esta será seguida de mais e mais esterificações (c), até que finalmente resulte um poliéster longo, um *polímero* (d). Se os dois compostos de partida estiverem presentes em quantidades equimolares, pareceria que a reação pudesse seguir indefinidamente. Na realidade, conforme cresce o peso molecular, a reatividade diminui; praticamente existe um limite prático ao tamanho do polímero que pode ser produzido em reações deste tipo. Dacron é o nome comercial da fibra têxtil que pode ser feita com fios constituídos deste polímero.

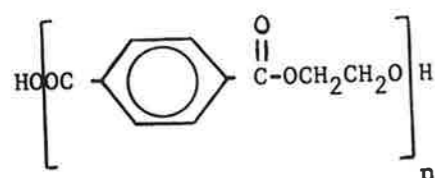
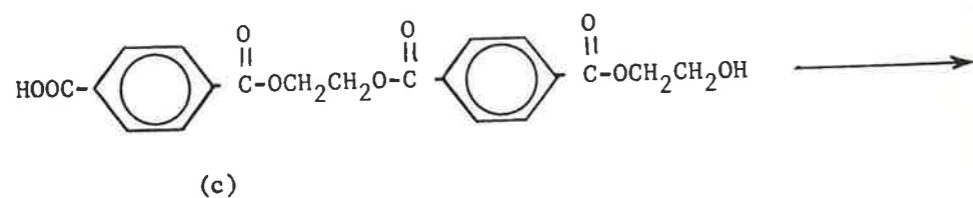
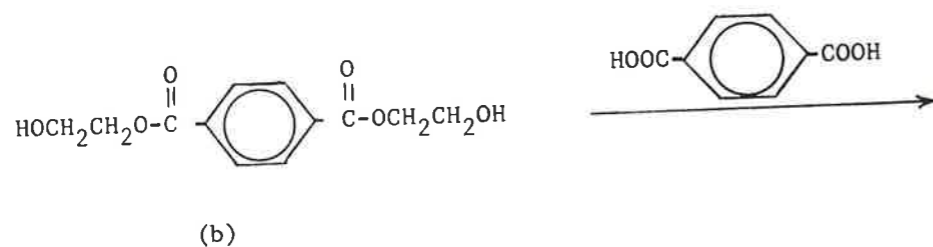
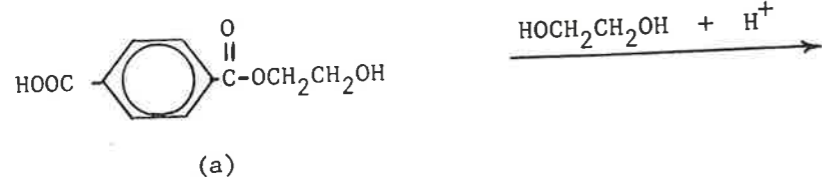
Outra possibilidade de formação de polímeros é introduzida se usarmos, ao invés de um glicol, um álcool polifuncional. Comercialmente, polimeriza-se o glicerol com ácido o-ftálico, numa reação comparável àquela que acabamos de discutir. Neste caso, após a esterificação de dois grupos OH, ainda sobra um terceiro, que pode reagor com outro grupo carboxílico (equação 18-15). Isto possibilita a "ligação cruzada" de duas moléculas polímeras de cadeia longa por meio de uma molécula de ácido o-ftálico. O peso molecular aumenta rapidamente com tais "ligações cruzadas", uma vez que uma ligação destas pode juntar duas cadeias longas de alto peso molecular, dando, imediatamente, uma molécula com um peso maior do que a soma das duas cadeias longas constituintes.

A ligação cruzada resulta num polímero tridimensional, se considerarmos o tipo de cadeia reta como sendo bidimensional. Polímeros com muitas ligações cruzadas geralmente não são valiosos. São substâncias infusíveis e quebradiças. O grau de frequência das ligações cruzadas pode ser diminuído, adicionando-se quantidade suficiente de R - COOH para bloquear o terceiro



Ácido tereftálico

1,2-etanodiol



(d)

Dacron, $n = 80-130$

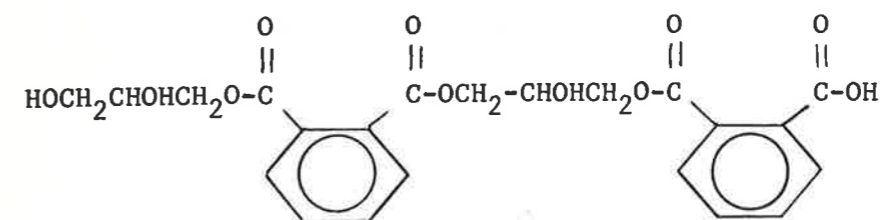
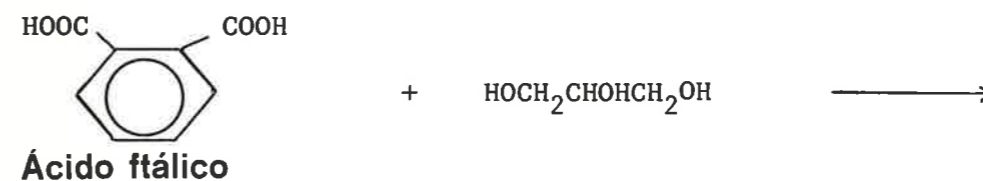
grupo OH do glicerol; assim, este grupo não fica mais disponível para formar ligações cruzadas.

Estes polímeros geralmente são conhecidos como gliptais (glicerol, ácido (*phthalico*)). Eles são usados na fabricação de esmaltes sintéticos para acabamento de automóveis e objetos de uso caseiro, como geladeiras.

Deverá o $\text{CO}_3^{=}$ ser uma base mais fraca ou mais forte do que o $\text{SO}_3^{=}$?

3. Complete as seguintes reações:

- $\text{HCOOH} + \text{OH}^-$
- $\text{HCOOH} + \text{Zn}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{Zn}$



PROBLEMAS

- Dê os nomes de Genebra dos ácidos carboxílicos da Tabela 18 - 2, e dos primeiros cinco da Tabela 18 - 3.
 - Compare os ácidos carbônico e sulfuroso, quanto à sua força ácida, tamanho do átomo central e eletronegatividade do átomo central.
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH} + \text{PCl}_5$
 - $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{SOCl}_2$
 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}^+$
 - $\text{SOCl}_2 + 1\text{-propanol}$
 - $\text{CH}_3\text{COCl} + 2\text{-propanol}$
 - $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 1\text{-propanol}$
 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COCl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

O SISTEMA DOS COMPOSTOS DE NITROGÊNIO

CAPÍTULO 19

19 — 1. Isósteros.

No presente texto, repetidas vezes fizemos referência à importância das estruturas eletrônicas na determinação de propriedades. Nesta mesma ordem de idéias, estudemos, agora, as propriedades dos análogos nitrogenados de diversos compostos de oxigênio. Examinemos as estruturas eletrônicas de Lewis dos hidretos de nitrogênio e oxigênio, H_2O e NH_3 , já anteriormente discutidos (capítulo XII). Destas estruturas (Tabela 19 — 1), podemos derivar certos fragmentos, dos quais dizemos pertencerem, respectivamente, aos sistemas do oxigênio e do nitrogênio.

Grupos ou moléculas análogas que tenham o mesmo número de elétrons são denominados isósteros. Os isósteros apresentam muitas propriedades comuns. O propósito deste capítulo será examinar a utilidade deste conceito. Na Tabela 19 — 1, a água e a amônia são isósteros; entre outros pares de isósteros estão o H_3O^+ e o NH_4^+ , o OH^- e o NH_2^- .

19 — 2. Amônia e metais.

A amônia é uma base fraca de odor forte, gasosa à temperatura ambiente. Na Tabela 19 — 2, apresentamos uma comparação, entre as propriedades da água e da amônia.

Tabela 19 — 1

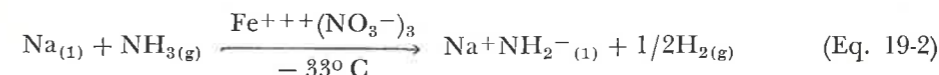
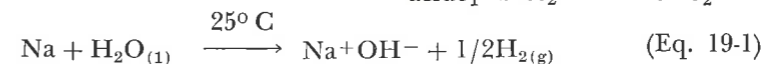
Isósteros		Sistema do nitrogênio	
Sistema do oxigênio			
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H} : \text{O} : \text{H} \\ \cdot\cdot \end{array}$	água	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \end{array}$	amônia
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H} : \text{O} : \text{H}^+ \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \end{array}$	íon hidrônio	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H} : \text{N} : \text{H}^+ \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \end{array}$	íon amônio
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ : \text{O} : \text{H}^- \\ \cdot\cdot \end{array}$	íon hidróxido	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ : \text{N} : \text{H}^- \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \end{array}$	íon amideto
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{OH} \text{ ou } \text{O} : \text{H} \\ \cdot\cdot \end{array}$	grupo hidroxila	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{NH}_2 \text{ ou } \text{N} : \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \end{array}$	amino-grupo
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{O}- \end{array}$	função éter	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{NH} \\ \end{array}$	grupo imido

Tabela 19 — 2

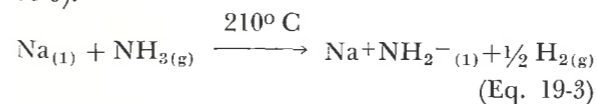
Propriedades da água e da amônia

	Água	Amônia
Peso-fórmula	18	17
P. F. °C	0	-78
P. E. °C	100	-33
Densidade no P.E. (g/ml)	0,958	0,683
Constante dielétrica (ϵ)	81,0	22,0
Momento dipolar (D)	1,85	1,47
Composto sódico	NaOH	NaNH ₂
P. F. do composto sódico	318	210

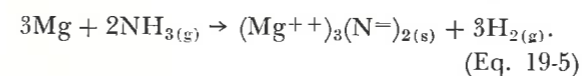
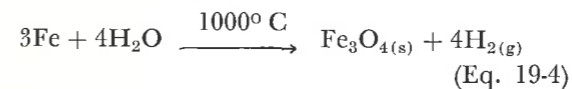
Consultando as reações químicas da água, encontramos alguns paralelos muito úteis com o isótero de nitrogênio, amônia. O sódio desloca um hidrogênio da água e da amônia (Eq. 19-1 e 19-2); a temperaturas elevadas, todos os hidrogênios poderão ser deslocados de ambos por um metal ativo (Eq. 19-4 e 19-5). Estas reações da água e da amônia são, pois, de caráter análogo. Na ausência de um catalizador, o sódio simplesmente se dissolve na amônia líquida, dando uma cor azul profunda, e é recuperado quando a amônia evapora. Mas na presença de um catalizador de ferro (III), há deslocamento de hidrogênio.



A melhor maneira de preparar amideto de sódio, Na^+NH_2^- , é passar amônia gasosa sobre sódio numa temperatura suficientemente alta para que tanto o sódio quanto o amideto de sódio permaneçam em estado fundido. (Eq. 19-3).

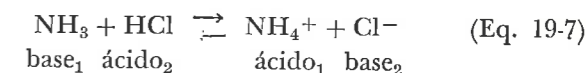
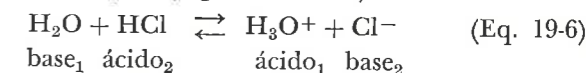


O sal (Eq. 19-5) formado pelo deslocamento total de hidrogênio da amônia é denominado de nitreto (vide óxidos). O magnésio reage com amônia gasosa, a temperaturas elevadas, dando um composto deste tipo: o nitreto de magnésio.

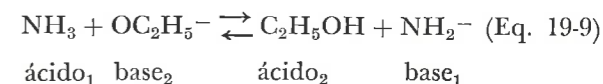
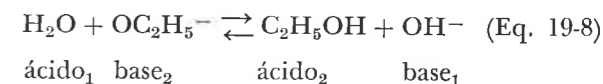


19 — 3. Amônia como ácido e como base.

Podemos escrever reações paralelas, como ácidos e como bases, para os dois isósteres água e amônia. Com o mesmo ácido, HCl, a amônia e o íon amônio formam um par ácido-base, em paralelo com a água e o íon hidrônio, respectivamente. A água e a amônia são bases nestas duas reações (Eq. 19-6 e 19-7).



O caráter ácido da amônia, segundo a definição de Brønsted-Lowry, pode talvez ser ilustrado da melhor maneira, em paralelo com a "água", pela comparação de reações com a mesma base, OC_2H_5^- .



No primeiro par de reações (Eq. 19-6 e 19-7), a água é uma base fraca e o H_3O^+ o ácido mais forte que conhecemos em solução aquosa; o equilíbrio está deslocado predominantemente para a direita. A amônia é uma base mais forte do que a água, de modo que o equilíbrio relativo ao par conjugado NH_3 , NH_4^+ não poderá estar tão deslocado para a direita

Como bases: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$

Como ácidos: $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+$.

Quando, pelo outro lado, a água e a amônia agem como ácidos (Eq. 19-8 e 19-9), torna-se evidente que

como ácidos: $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$, e portanto

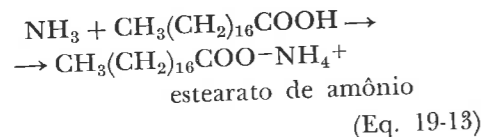
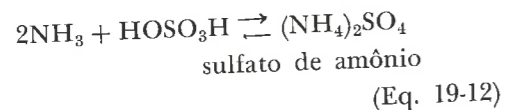
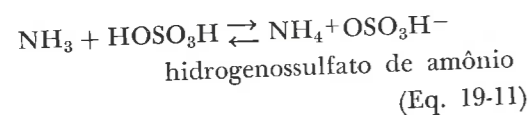
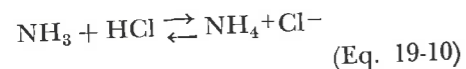
como bases: $\text{NH}_2^- > \text{OH}^-$.

Por isto, esperamos que a reação da equação

19-8 esteja deslocada mais completamente para a direita do que a da equação 19-9. Verifica-se experimentalmente que isto de fato acontece.

Na maioria das vezes, trataremos a amônia como uma base, mas é preciso levar em consideração que ela também pode funcionar como ácido, em condições apropriadas.

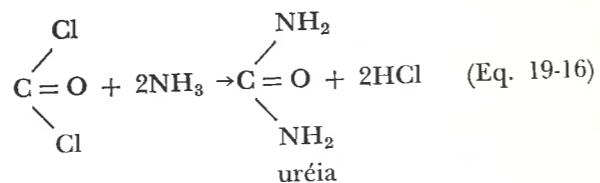
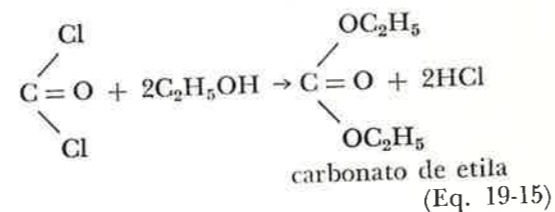
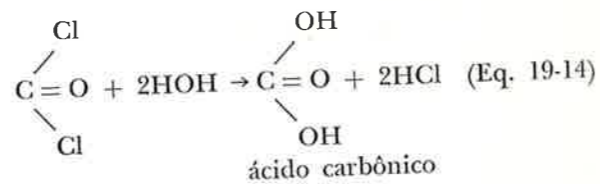
A formação de sais de amônio pode ser exemplificada pelas seguintes equações:



19 - 4. Amonólise.

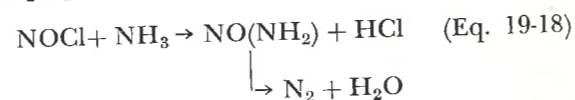
No capítulo XVII foram consideradas reações de hidrólise e alcoólise de diversos haletos e oxihaleto covalentes. Podemos, agora, considerar a amonólise destes mesmos compostos de uma forma análoga. *E. C. Franklin*, químico americano, foi quem primeiramente ressaltou a eficácia de se considerar uma relação formal entre isómeros dos sistemas de compostos oxigenados e nitrogenados. Ele foi o primeiro a sugerir que o estudo de um sistema de compostos como um grupo simplificaria marcadamente toda a química. As propriedades detalhadas de análogos oxigenados e nitrogenados podem não apresentar semelhanças muito próximas, mas, como meio de prevenirmos os caminhos das reações, e a existência possível de novas substâncias num segundo sistema de compostos, a idéia tem um valor inestimável.

Formalmente, poderemos, pois, escrever a seguinte reação de amonólise, examinando os produtos correspondentes de hidrólise e alcoólise.



É preciso notar que o HCl não permanecerá livre em nenhuma das três reações. Ele reagirá com excesso do solvente, dando $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, ... $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{Cl}^-$, e $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$, respectivamente. Esta reação secundária é omitida, aqui, por motivos de simplicidade, embora isto nos leve a um quadro incompleto da situação.

Pela simples substituição do halogênio por um grupo NH_2 , é possível escrever os produtos de amonólise de outros oxihaleto. A equação 19-18 no entanto, não conta a história toda. O produto $\text{NO}(\text{NH}_2)$, na realidade, não pode ser isolado. Caso ele se forme, ele se decompõe, dando nitrogênio e água como produtos finais. O sistema de Franklin deve, por isto, ser usado com cuidado. Ele não prevê as propriedades dos produtos a serem esperados de certas reações. No entanto, este sistema constitui auxiliar poderoso na previsão de reações possíveis.



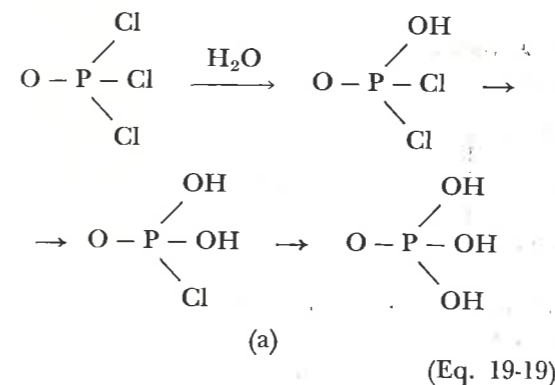
Exercício: Escreva produtos de amonólise para os oxihaleto SOCl_2 , SbOCl , e SeOCl_2 .

Exercício: Consultando o capítulo XVII, escreva os produtos de amonólise possíveis para os seguintes haletos covalentes: SbCl_3 , BCl_3 e TiCl_4 .

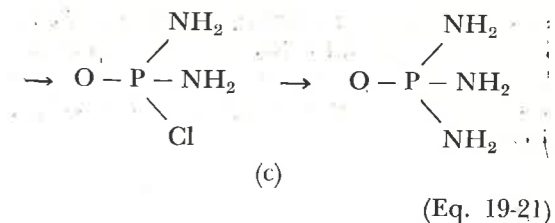
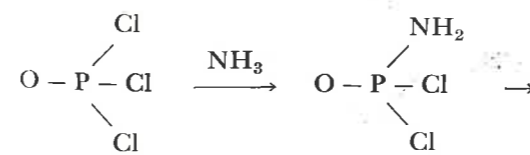
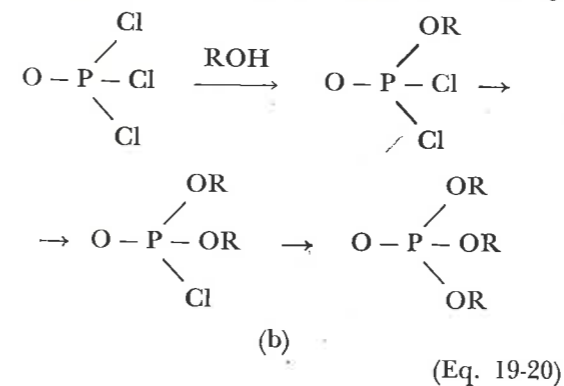
19 - 5. Reações de hidrólise, alcoólise e amonólise parcial.

No caso de haletos ou oxihaleto covalentes nos quais haja três átomos de halogênio ligados ao átomo central, é possível, ao menos no papel, escrever reações de solvólise mistas, nas quais tanto a água quanto o álcool e a amônia participam ao mesmo tempo (ou dois deles, caso haja apenas dois átomos de halogênio disponíveis). A possibilidade de reações mistas de hidrólise-alcoólise foi discutida anteriormente (Seção 17-7B), mas a alternativa de introduzir-se também amônia aumenta o número de possibilidades.

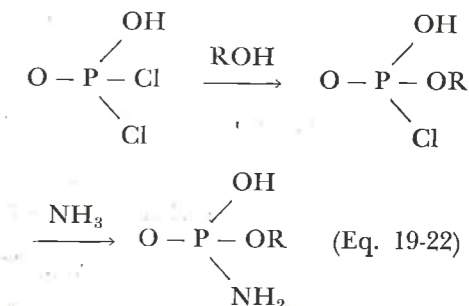
Consideremos as reações mistas do POCl_3 como exemplo. A hidrólise do POCl_3 pode ser encarada, para nossa conveniência, como se procedesse por etapas, da seguinte maneira:



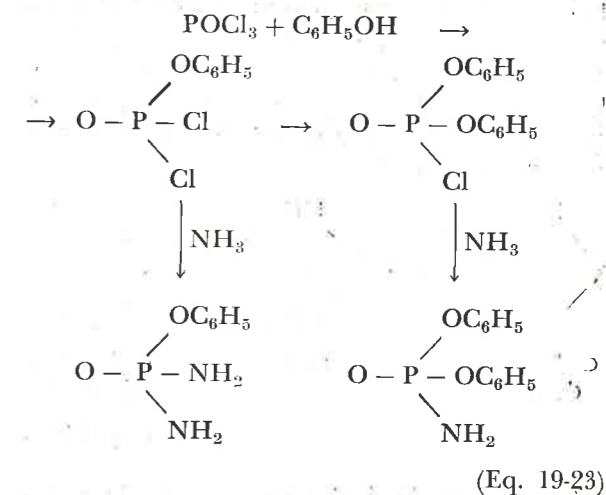
A seguir, damos compostos intermediários correspondentes de alcoólise e amonólise do POCl_3 .



É evidente que os intermediários a, b e c poderiam, teoricamente, ser usados para reagirem com qualquer dos dois agentes solvolíticos restantes, dando produtos de solvólise mista. Por exemplo:

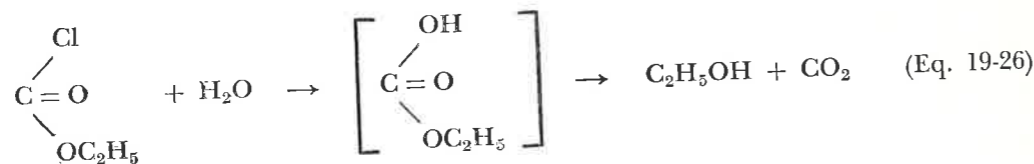
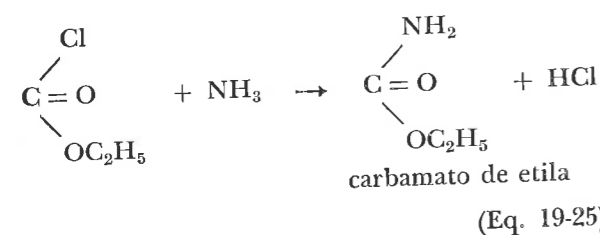
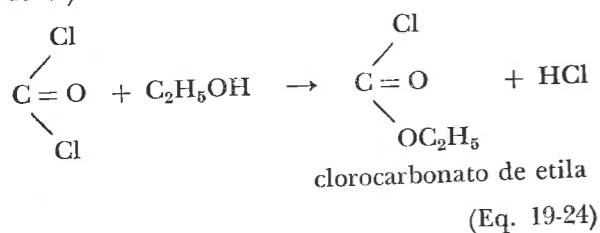


Conforme é de se esperar, surgem dificuldades experimentais, impedindo-nos de executar todas as combinações concebíveis destas três reações de solvólise. Algumas foram realizadas com sucesso, mas envolvendo apenas duas das três solvólises. Na equação 19-23, aparecem alguns exemplos de reações realizadas com êxito.

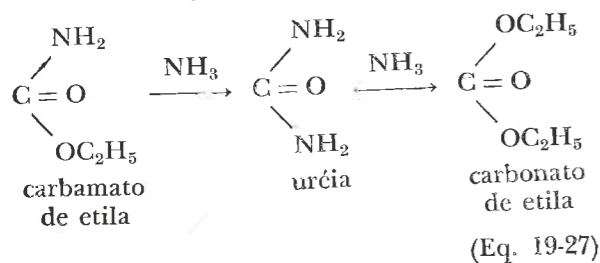


Quando só existem dois halogênios como grupos funcionais, é um pouco mais fácil isolar produtos sintéticos bem caracterizados. O fosgeno, por exemplo, pode ser tratado com etanol, e o produto parcialmente esterificado pode ser sub-

metido a uma amonólise, obtendo-se êxito na isolação do produto. No entanto, o produto de hidrólise correspondente dêste semi-éster é instável, obtendo-se apenas água, HCl e CO₂ (Eq. 19-26).

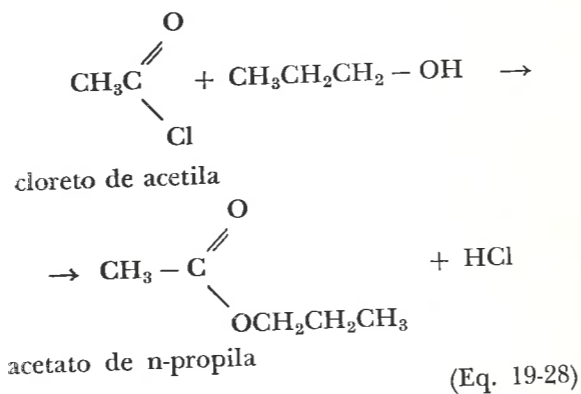


Um novo aspecto destas reações pode ser visto na Eq. 19-27. A água, a amônia e o álcool têm, todos, facilidade de reagirem com oxihaleto, deslocando halogênios. Mas um grupo OR, por sua vez, é deslocado pela amônia, seja no carbamato de etila ou no carbonato de etila (Eq. 19-27). Isto abre novos caminhos de síntese ao sistema dos amono-compostos.



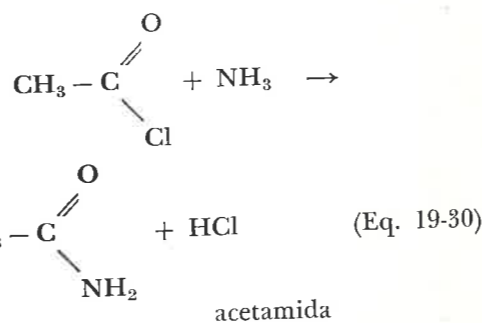
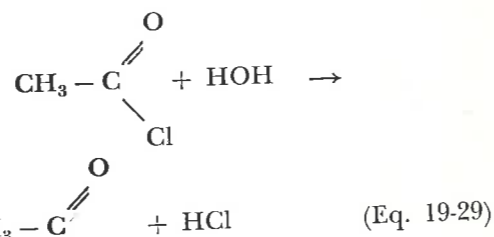
Os cloratos de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular são tão reativos quanto os oxihaleto de peso molecular comparável, que consideramos até agora. A reatividade dos cloratos dos ácidos carboxílicos cai rapidamente conforme aumenta o comprimento da cadeia carbônica. Já

consideramos a formação de ésteres pela reação de um álcool com um ácido carboxílico. Com o que acabamos de dizer, fica evidente que os ésteres também podem ser preparados pela alcoólise de um clorato de um ácido carboxílico.



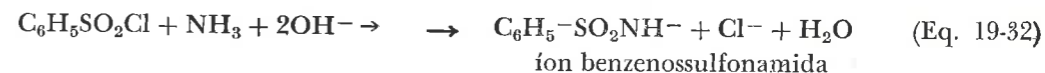
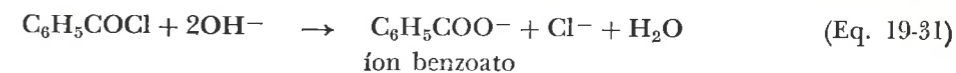
A hidrólise e a amonólise do clorato de acetila dão-se com bastante violência (Eq. 19-29 e

19-30). As reações de hidrólise e amonólise de cloratos ácidos de peso molecular mais elevado



poderão necessitar a introdução de uma base na mistura de reação. Êste é o caso, por exemplo, do clorato de benzoila ou do clorato de benzenossulfonila.

Conhece-se o que se pode chamar de produtos de desidrataçã dêstes compostos de origem. Podemos chegar às fórmulas dos derivados do composto de origem, removendo os elementos da



19 - 6. O sistema fósforo-oxigênio.

Na seção 16-1, consideramos certos hidróxi-compostos como compostos de origem de uma série de compostos derivados. Agora, seguiremos mais adiante nesta mesma ordem de idéias. No grupo V, o [N(OH)₅] e o [P(OH)₅] podem ser considerados como compostos de origem de uma série de ácidos de fósforo e nitrogênio, com número de oxidação 5. Não se conhece nenhum dêstes ácidos de origem. Provavelmente o nitrogênio não é suficientemente grande para poder ficar rodeado por cinco grupos. O fósforo não forma uma molécula estável quando rocado por cinco grupos OH. No entanto, o PCl₅ e o PF₅ são conhecidos e bem estáveis.

água da fórmula dêste. Isto foi feito na Tabela 19 - 3. Só conhecemos um dos três ácidos nítricos, ou seja o HONO₂, mas existem quatro ácidos fosfóricos. Quando se conhece mais de um ácido com um átomo central de mesmo número de oxidação, a forma mais hidratada é chamada de *orto*, e a menos hidratada de *meta*. Assim, o ácido ortofosfórico é o H₃PO₄ e o ácido metafosfórico é o HPO₃. Formas intermediárias de desidrataçã, muitas vêzes obtidas pelo aquecimento de um ortoácido, freqüentemente são chamadas de piro-(fogo)ácidos. Na série dos ácidos fosfóricos, o ácido pirofosfórico, H₄P₂O₇, é o primeiro de uma série de ácidos polifosfóricos, na qual cada membro subsequente contém uma unidade de HPO₃ a mais (+H₃PO₄, -H₂O). Ao me-

Tabela 19 - 3
Oxiácidos de nitrogênio e fósforo

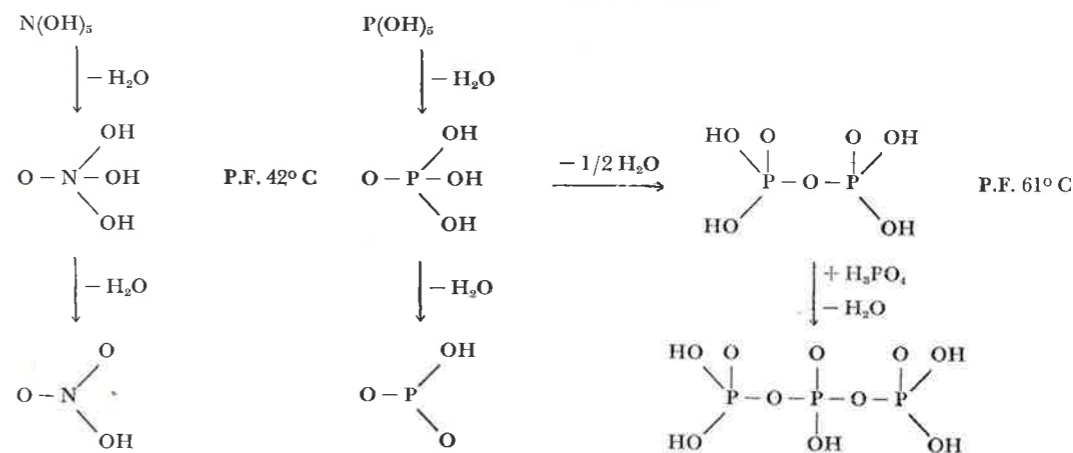


Tabela 19 - 4

Constantes de ionização de oxiácidos de nitrogênio e fósforo

HONO ₂	(HO) ₃ PO	(HO) ₂ POOPO(OH) ₂
K ₁ = ?	K ₁ = 7,5 × 10 ⁻³	K ₁ = 1,4 × 10 ⁻¹
	K ₂ = 6,2 × 10 ⁻⁸	K ₂ = 1,1 × 10 ⁻²
	K ₃ = 10 ⁻¹³	K ₃ = 2,1 × 10 ⁻⁷
		K ₄ = 4,1 × 10 ⁻¹⁰

nos mais um membro desta série foi positivamente identificado: ácido tripolifosfórico, $H_5P_3O_{10}$. O ácido polifosfórico, obtido comercialmente, tem a seguinte composição:

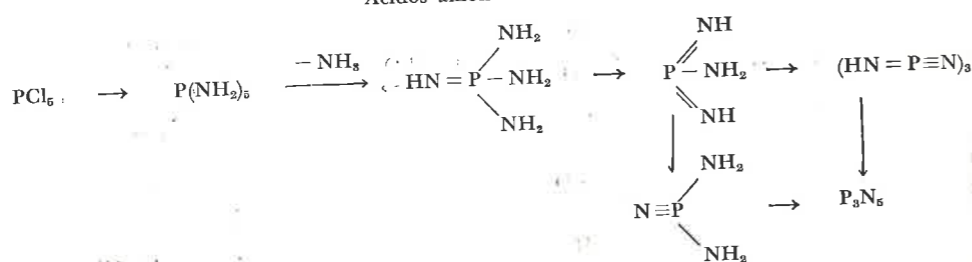
H_3PO_4	5,7
$H_4P_2O_7$	21,4
$H_5P_3O_{10}$	18,0
$H_6P_4O_{13}$	13,4
Mais altos	41,5
	100,0

É interessante notar que os derivados dos ácidos polifosfóricos, desempenham um papel importante no metabolismo de células animais e vegetais.

19 - 7. O sistema fósforo-nitrogênio.

*Tomando como guia os intermediários da amonólise do $POCl_3$ (Eq. 19-21), podemos, agora, escrever produtos de desamonação, que corresponderiam aos produtos análogos de desidratação do $P(OH)_5$ (Tabela 19 - 3). A analogia sugere que o produto de origem para esta desamonação seja o composto $P(NH_2)_5$. Os resultados de uma tal desamonação são mostrados pela Tabela 19 - 5. Os últimos quatro destes compostos foram preparados, e descritos na literatura química.

Tabela 19 - 5
Ácidos amono-fosfóricos



Exercício: Escreva os produtos de amonólise do sistema fósforo-nitrogênio, do PCl_3 , e os produtos de desamonação que poderiam ser daí esperados.

Uma vez que a amônia é básica em comparação com a água, esperaríamos que os ácidos amono fosfóricos fossem bem mais fracos do que os ácidos aquofosfóricos. Isto de fato acontece. Eles não tiveram muita utilidade, e na verdade a sua química tem sido negligenciada.

Isto constitui um campo fértil, que talvez algum dia possa ser investigado por você. Os sistemas de compostos de As - N e Sb - N são campos de pesquisa ainda mais férteis, uma vez que ainda se sabe menos sobre eles do que sobre o sistema P - N.

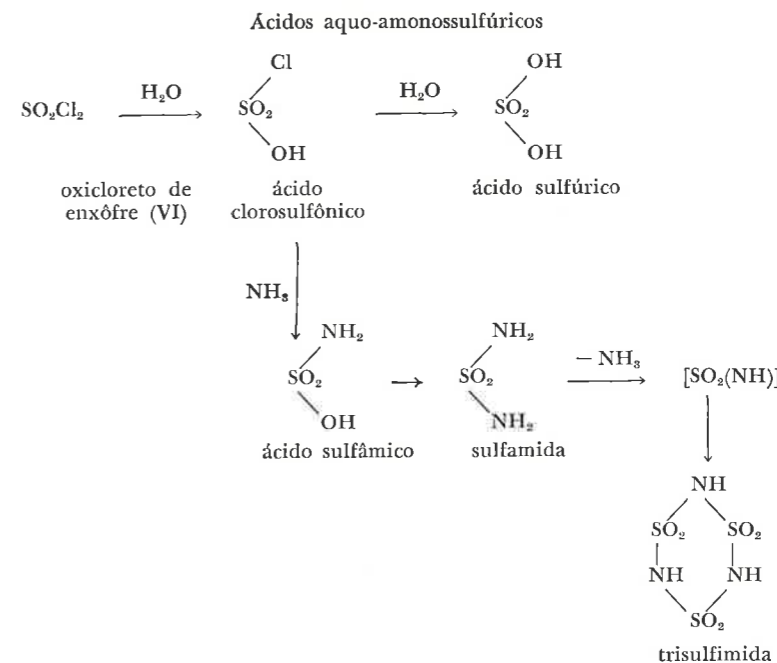
19 - 8. Sistemas de compostos mistos.

Nossa discussão dos sistemas de compostos de P - O e P - N sugere que talvez haja sistemas mistos de amono-aquo-ácidos. No sistema do enxôfre, encontramos exemplos de amono-aquo-ácidos. Na Tabela 19 - 6, apresentamos uma série de ácidos aquo-amono-sulfúricos.

A substituição de um halogênio por um grupo OH, no oxiclreto de enxôfre (VI), SO_2Cl_2 , fornece o $ClSO_3H$, ácido clorrossulfônico, de ponto de ebulição $152^\circ C$. O ácido clorrossulfônico é um ácido forte, que fuma ao ar úmido e reage violentamente com água, dando ácido sulfúrico; deste, podemos dizer que pertence ao sistema de compostos de S - O. A substituição do halogênio do ácido clorrossulfônico pelo isótero de nitrogênio do grupo OH fornece o ácido sulfâmico; que é um membro do sistema misto aquo-amono.

O ácido sulfâmico, de ponto de fusão $205^\circ C$, é um composto muito interessante, devido às suas propriedades, pronunciadamente diferentes daquelas dos ácidos comuns de laboratório, como H_2SO_4 , HNO_3 e HCl . O ácido sulfâmico é um ácido forte; é um sólido branco, podendo ser manipulado em caixas de papelão. É facilmente cristalizável em forma de grandes placas. Ao contrário do que acontece com os outros ácidos que acabamos de mencionar, não é completa-

Tabela 19 - 6



mente miscível com água. Sua solubilidade é de 24 g/100 g de água a $25^\circ C$.

O sal de amônio do ácido sulfâmico, $NH_4^+O-SO_2NH_2$, é uma substância retardadora de incêndios e um excelente exterminador de ervas daninhas.

O aquo-amono-derivado seguinte, a sulfamida, $SO_2(NH_2)_2$, é conhecido, e o produto de desamonação existe na forma de um trímero cíclico, a trisulfimida, $(SO_2NH)_3$, (Tabela 19 - 6).

Exercício: Construa uma tabela de ácidos aquo-amono-fosfóricos, usando processos adequados de desidratação e desamonação em produtos de substituição do $POCl_3$.

BIBLIOGRAFIA SUPLEMENTAR

Audrieth, L. F., "Nitrogen Derivatives of Phosphorus and Sulfur", *J. Chem. Ed.*, 34, 545 (1957).
 Emeleus, H. J., "Some Inorganic Polymers", *Proc. Chem. Soc.*, 202 (1959).
 Sowerby, D. B. e Audrieth, L. F., "Inorganic Polymerization Reactions", *J. Chem. Ed.*, 37, 2, 86, -34 (1960)

PROBLEMAS

- Quais são os análogos de enxôfre das seguintes substâncias do sistema do oxigênio?
 - OH^-
 - $O=$
 - H_2O
- Quais são os isóteros do sistema do nitrogênio, correspondentes aos seguintes compostos do sistema do oxigênio?

a) H_2O	d) CH_3COOH	g) CH_3COCl
b) OH^-	e) $Si(OH)_4$	
c) SO_2	f) $Si(OC_2H_5)_4$	
- Construa uma tabela de ácidos aquo-amono-sulfo-fosfóricos, a partir do $PSCl_3$, por meio de substituições de Cl por OH e NH_2 , seguidas por desidratações e desamonações adequadas.

APÊNDICE A

Medidas

A medida é uma operação básica em tôdas as operações químicas. Para medir qualquer quantidade, deve-se ter algo com que medir — um “padrão de comparação” — e uma técnica satisfatória de realizar a comparação entre a quantidade desconhecida e o padrão.

Durante milhares de anos, os homens usaram padrões de comparação grosseiros e casuais para as suas medidas. O comprimento, por exemplo, era medido em termos da largura do polegar de um homem (1 polegada), da distância entre a ponta do nariz e a ponta dos dedos da mão, no braço estendido (1 jarda), ou da extensão do passo de um homem (1 milha = 1000 passos; em latim, “mille” significa “mil”).

O atual sistema inglês de medidas, embora baseado, agora, em padrões definidos de maneira mais precisa, é um descendente direto dêstes padrões antigos e flexíveis. Os padrões primitivos ainda são convenientes, mas as dimensões do corpo humano nem sempre são as mesmas, no decorrer do tempo, ou de pessoa para pessoa. Para medidas dignas de confiança, necessitamos de padrões determinados e fixos.

A — 1. O sistema métrico.

Nos fins do século dezoito criou-se, na França, um nôvo sistema de medidas — chamado de sistema métrico. O padrão de comprimento relacionava-se com as dimensões da terra, ao invés de depender das dimensões do homem. As unidades do sistema foram definidas de tal maneira, que suas relações mútuas fôssem múltiplos de dez —

isto é, coubessem no sistema decimal de contagem. Além disto, foram realizadas tentativas de estabelecer uma relação simples entre as unidades de comprimento, volume e massa.

O padrão de comprimento, o metro, foi definido como um décimo-milionésimo da distância entre o equador e o polo norte, ao longo de um meridiano. A distância da qual se acreditava que correspondesse a isto foi marcada sôbre uma barra de uma liga de platina e irídio, para efeitos de comparação. Mais tarde, medidas mais precisas mostraram que o metro não era exatamente um décimo milionésimo da distância entre o polo e o equador. Portanto, o metro agora é definido como a distância entre as duas linhas marcadas sôbre a barra de metal. Êste metro padrão é conservado no Escritório Internacional de Pesos e Medidas, em Sèvres, na França. Mais recentemente, foi empregado um padrão de comprimento ainda mais exato — o comprimento de onda de uma das linhas do espectro do mercúrio. O metro pode ser definido como um múltiplo dêste comprimento de onda.

Na Tabela A — 1, temos uma comparação entre as unidades fundamentais do sistema métrico e as unidades correspondentes do sistema inglês.

O sistema métrico, é atualmente usado em todos os países para trabalhos científicos, e na maioria dêles também para medidas usuais. No trabalho científico, êste sistema muitas vêzes é chamado de “sistema m. k. s.”. As letras m, k e s representam, respectivamente, metro, quilograma e segundo — as unidades de comprimento, massa e tempo.

Tabela A — 1

Comparação de algumas unidades de medida dos sistemas métrico e inglês

<i>Medida</i>	<i>Métrico</i>	<i>Inglês</i>	<i>Comparação</i>
Comprimento	Metro	Jarda	1,00 metro = 1,09 jarda
Volume	Litro	Quarto	1,00 litro = 1,06 quarto (EUA)
Fôrça	Newton	Poundal	1,00 newton = 7,02 poundals
Massa	Quilograma	Libra	1,00 quilograma = 2,20 libras

A — 2. Vantagens e desvantagens dos dois sistemas.

O sistema métrico apresenta numerosas vantagens sobre o sistema inglês. Em primeiro lugar, adapta-se ao sistema decimal de contagem. Em segundo lugar, existe uma relação decimal simples entre as unidades de comprimento, volume e massa. Em outras palavras, o sistema é internamente consistente.

O sistema inglês, por outro lado, não se adapta ao nosso sistema de contagem. Além disto, há uma variedade de unidades de medida que não guardam, entre si, relações simples.

É interessante notar que o sistema monetário da Inglaterra se adapta ao sistema inglês de medidas. (Um shilling = 12 pence; um pé = 12 polegadas; uma dúzia = 12 unidades.) Por outro lado, o dinheiro dos Estados Unidos, baseado no sistema decimal, não tem relação simples alguma com a totalidade do sistema inglês de medidas, usado comercialmente naquele país.

Uma pequena vantagem do sistema inglês sobre o sistema decimal é que o primeiro permite que a unidade de comprimento seja dividida em maior número de frações de número inteiro que o segundo.

A — 3. Medidas no sistema métrico.

A. Comprimento.

Damos abaixo alguns dos múltiplos e submúltiplos do metro. Os prefixos aplicados, aqui, à palavra metro podem também ser adicionados às outras unidades do sistema. Outros prefixos usados podem ser encontrados no "Supplementary Readings for Chemical Bond Approach", página 35.

1 000 000 000 metros	= 1 gigametro
1 000 000 metros	= 1 megametro
1 000 metros	= 1 quilômetro
10 metros	= 1 decâmetro
0,1 metros	= 1 decímetro
0,01 metros	= 1 centímetro
0,001 metros	= 1 milímetro
0,000001 metros	= 1 micro-metro

Para fazer conversões de comprimentos do sistema inglês para o sistema métrico, ou vice-versa, convém lembrar as relações seguintes:

1,00 polegada	= 2,54 centímetros
1,00 metro	= 39,37 polegadas

Quando se quer uma relação aproximada, pode-se dizer que um centímetro é um pouco menos que meia polegada, e que um metro é um pouquinho mais que uma jarda.

B. Área.

A área é expressa, no sistema métrico, em milímetros quadrados (mm^2), centímetros quadrados (cm^2), metros quadrados (m^2), etc.

Para interconverter áreas nos dois sistemas, pode-se usar as seguintes relações:

1,00 pol^2	= 6,45 cm^2
1,00 m^2	= 1,20 jardas quadradas

C. Volume.

No sistema métrico, o volume pode ser expresso em milímetros cúbicos (mm^3), centímetros cúbicos (cm^3), metros cúbicos (m^3), etc. Também pode ser expresso em litros (l), ou mililitros (ml). O litro é definido como o volume ocupado por um quilograma de água a 4°C .

O mililitro e o centímetro cúbico têm um volume quase idêntico. A diferença (0,028%) é tão pequena, que pode ser desprezada para a maior parte das finalidades. Para um trabalho extremamente exato, porém, é preciso saber que

$$1,00000 \text{ ml} = 0,999972 \text{ cm}^3.$$

As seguintes relações entre o sistema métrico e o sistema inglês poderão ser úteis:

1,00 litro	= 1,06 quarto (E. U. A.)
1,00 galão (E. U. A.)	= 3,78 litros

D. Massa e peso.

A massa de um objeto é uma propriedade física do objeto, propriedade esta que não se altera. Seu peso é a força exercida sobre este objeto em virtude da atração gravitacional da terra; é uma quantidade variável, pois a força gravitacional varia de lugar para lugar na superfície da terra. A medida da massa de um objeto geralmente é feita comparando esta massa, numa balança, com as massas de outros objetos de massa conhecida (chamados comumente, mas erradamente, de pesos). A massa-padrão internacional, o quilograma, à qual se referem todos os conjuntos destas massas de comparação, é um cilindro de liga de platina e irídio, conservado, juntamente com o metro padrão, em Sèvres, na França.

Este quilograma padrão foi feito com a intenção de possuir a mesma massa de 1 litro de água a 4°C , temperatura na qual a densidade da água

é máxima. Medidas posteriores revelaram que a massa de 1 litro de água, medida a 4°C em relação ao cilindro de Sèvres, é, na realidade, igual a 1,000027 kg.

E. Temperatura.

No sistema métrico, a temperatura é medida em graus Celsius (centígrados). O grau Celsius foi, a princípio, definido como 1/100 da diferença entre o ponto de congelação e o ponto de ebulição da água, medidos a uma atmosfera de pressão (ver A-4, B, mais adiante). O zero desta escala é a temperatura de uma mistura em equilíbrio de gelo e água, e o ponto 100 corresponde à temperatura da água em ebulição. O grau usado na escala Kelvin, ou absoluta, tem o mesmo tamanho do grau Celsius, mas é definido de outra maneira. (Vide secção 5-10). Neste sistema, que é muito útil na descrição de sistemas químicos, o ponto triplo da água é definido como sendo $273,16^\circ$. O ponto triplo da água é a temperatura na qual gelo, água e vapor de água estão em equilíbrio, sem que haja pressão adicional. Nesta escala, o ponto de congelação normal da água é de aproximadamente $273,15^\circ$.

Mostramos, abaixo, uma comparação entre as três escalas de temperaturas mais comuns:

	Ponto de congelação da água	Temp. ambiente média	Ponto de ebulição da água
Celsius (C)	373°K	20°C	100°C
Kelvin (K)	0°C	293°K	373°K
Fahrenheit (F)	32°F	68°F	212°F

É conveniente lembrar que as escalas Celsius e Fahrenheit coincidem a -40° .

Para as interconversões das duas escalas, as informações seguintes serão úteis. Nove graus Fahrenheit são a mesma coisa que cinco graus Celsius, portanto:

1,00 grau Celsius	= 1,80 graus Fahrenheit
1,00 grau Fahrenheit	= 0,555 graus Celsius.

A — 4. Combinação de unidades.

A. Densidade.

A densidade é a massa da substância contida num dado volume:

$$D = \frac{M}{V}.$$

Uma combinação das unidades de massa e volume dá as dimensões da densidade. No sistema métrico, a densidade geralmente é expressa em gramas/ cm^3 .

B. Pressão.

A pressão tem as dimensões de força por unidade de área. A unidade de força no sistema métrico é o newton; um newton é definido como a força que imprime, a uma massa de um quilograma, uma aceleração de um metro por segundo ao quadrado*.

$$F = ma$$

$$1 \text{ newton} = 1 \text{ kg} \frac{1 \text{ metro}}{1 \text{ seg}^2}$$

Uma vez que a unidade de área é o metro quadrado, a pressão é indicada como newtons por metro quadrado. Damos abaixo algumas das unidades que podem ser empregadas para exprimir as dimensões da pressão:

$$P = \frac{\text{fôrça}}{\text{área}} = \frac{\text{newtons}}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg} \left(\frac{\text{m}}{\text{seg}^2} \right)}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg}}{(\text{m}) (\text{seg}^2)}$$

A pressão atmosférica geralmente é medida por intermédio de um barômetro de mercúrio (Fig. A — 1). A pressão do ar sobre o mercúrio contido na tina aberta é suficiente para suportar a coluna de mercúrio existente no tubo fechado,

evacuado, e portanto é numericamente igual à pressão exercida por esta coluna de mercúrio, na sua base.

A densidade do mercúrio é $1,355 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$. Uma coluna de mercúrio, tendo um metro de altura, e com secção plana de um metro quadrado, possuirá, portanto, uma massa de $1,355 \times 10^4 \text{ kg}$.

A fôrça total, devida à gravidade, exercida por uma coluna de mercúrio desta natureza, na sua base de sustentação, é:

$$F = ma = 1,355 \times 10^4 \text{ kg} \times 9,80 \text{ m/seg}^2 = 1,328 \times 10^5 \text{ newtons}$$

onde $9,80 \text{ m/seg}^2$ é o valor comumente empregado para a aceleração da gravidade.

Verifica-se que, ao nível do mar, a atmosfera suportará uma coluna de mercúrio de aproxima-

* Veja uma discussão mais completa de força em "Physics", Physical Science Study Committee, pág. 317, D. C. Heath (1960).

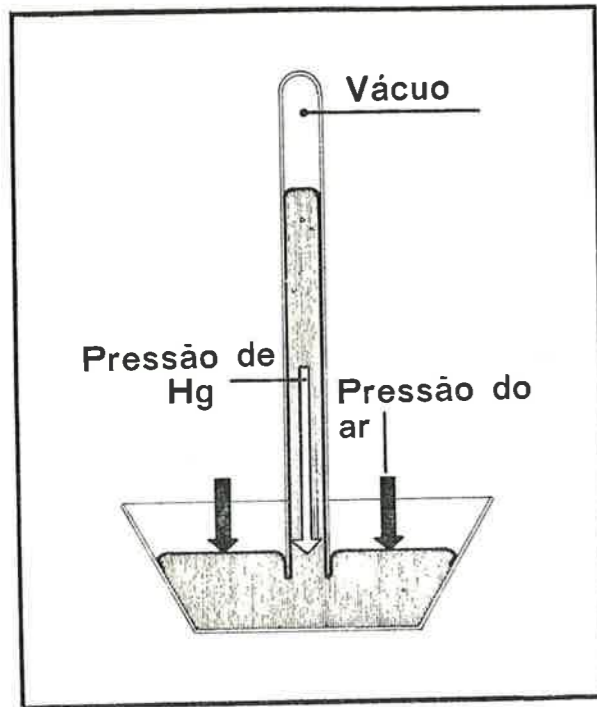


Figura A - 1. Barômetro de mercúrio.

damente 76 cm de altura. Para estabelecer uma unidade de medida de fácil reprodutibilidade, definiu-se como uma atmosfera de pressão aquela pressão que suportará uma coluna de mercúrio de 0,760 m de altura. Tal coluna de mercúrio, com 1,00 m² de secção, exercerá uma força total de:

$$0,760 \text{ m} \times 1,328 \times 10^5 \frac{\text{newtons}}{\text{m}} = 1,01 \times 10^5 \text{ newtons}$$

na sua base de sustentação. A pressão da coluna de mercúrio (e da atmosfera-padrão) será, pois, $1,01 \times 10^5$ newtons por metro quadrado. Por conveniência, exprime-se muitas vezes as pressões dos gases em termos da altura da coluna de mercúrio suportada pela pressão do gás em questão. As unidades de comprimento empregadas em tais casos geralmente são centímetros ou milímetros, embora às vezes se encontrem outras unidades.

C. Trabalho.

O termo "trabalho" às vezes ocasiona confusões, pois apresenta um significado comum e um outro específico. Comumente, usa-se esta palavra para descrever toda e qualquer atividade notadamente cansativa, como por exemplo o ato de

empurrar uma parede. Mas, para a aplicação quantitativa e científica, o trabalho é definido em termos de força e distância. Quando uma força constante de um newton age sobre um objeto, e o objeto se move numa distância igual a um metro, na direção em que age a força, realiza-se um trabalho de um newton-metro, ou um joule. Então, para o caso descrito:

$$\text{trabalho} = \text{força} \times \text{distância}$$

$$\text{joules} = \text{newtons} \times \text{metros.}$$

Se o corpo que sofre a ação da força não se mover na direção desta força, não haverá realização de trabalho.

E. Energia.

A energia é um termo geral, que inclui o conceito de trabalho. Portanto, as dimensões de trabalho e energia são as mesmas, ou seja, newton-metros ou joules. O trabalho realizado para elevar uma massa contra a força gravitacional pode ser recuperado, permitindo-se que a massa retorne à sua posição primitiva, mais baixa. A capacidade que tem um objeto em movimento de realizar trabalho é denominada de energia cinética.

Quando se realiza trabalho contra uma força de atrito, ele não é armazenado na forma de energia potencial, mas há uma evolução de calor. Foi demonstrado experimentalmente que o trabalho pode ser transformado quantitativamente em calor, e que, portanto, o calor tem as mesmas dimensões como o trabalho e a energia.

Antes que fosse possível estabelecer uma relação satisfatória entre o trabalho mecânico e o calor, foi necessário adotar-se uma unidade de medida para o calor. Uma unidade que tem sido empregada com freqüência é a caloria. A caloria foi definida como aquela quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um grama de água pura de 14,5° C a 15,5° C. Esta definição é conveniente, uma vez que as quantidades de calor são freqüentemente medidas em calorímetros de água (ver secção 2-3).

A quantidade de trabalho mecânico necessária para produzir uma dada quantidade de calor foi determinada experimentalmente. Admitindo-se que a energia se conserve, foram estabelecidas as seguintes relações:

$$1 \text{ caloria} = 4,185 \text{ joules}$$

$$= 0,239 \text{ calorias} \quad 1 \text{ joule}$$

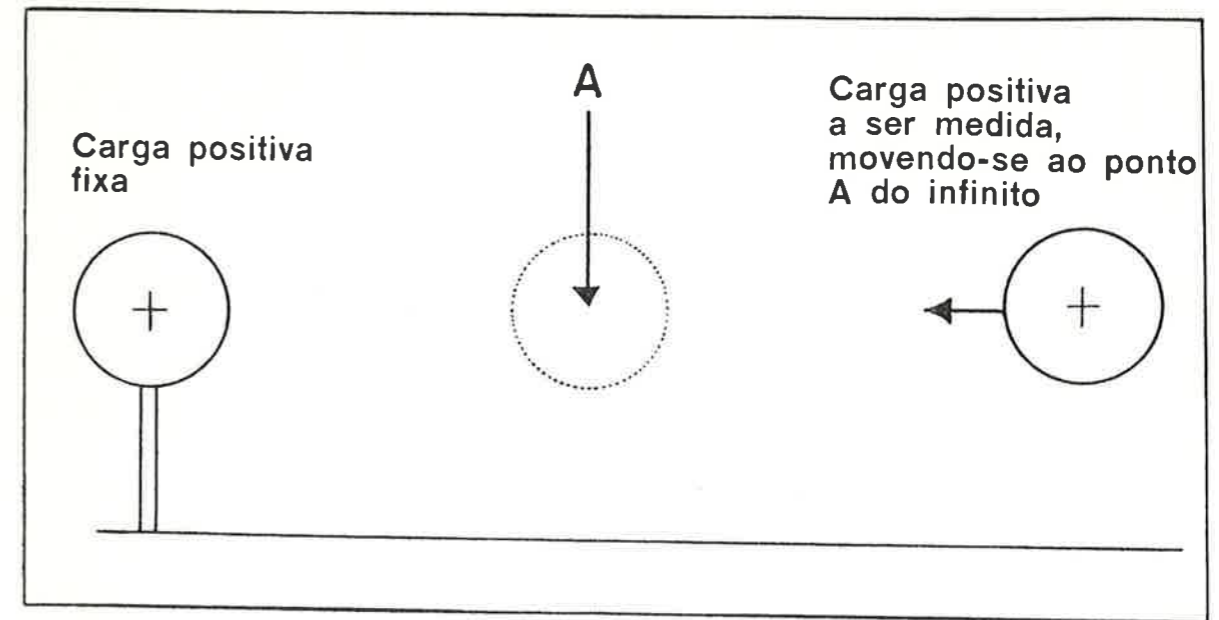


Figura A - 2.

Dispositivo esquemático para medir o trabalho executado contra uma força coulombica.

A - 5. Medidas de eletricidade.

Uma carga elétrica exerce uma força sobre outros corpos "carregados". Esta força pode ser medida, e a unidade de carga elétrica é definida em termos desta força. A unidade m.k.s. de carga é o coulomb, que é definido como a carga que exerce sobre uma carga pontual idêntica, situada a 1 metro de distância, uma força de

$$8,9876 \times 10^9 \text{ newtons.}$$

Uma vez que cargas iguais se repelem, é evidente que para deslocar uma carga de teste, carregada positivamente, para uma posição próxima de uma carga positiva fixa é preciso realizar trabalho. O trabalho realizado por coulomb de carga de teste (Fig. A - 2), contra a força de Coulomb, para trazê-la do infinito para um ponto A do campo elétrico, é o potencial no ponto A. No ponto A, a carga de teste possui uma energia potencial elétrica equivalente ao produto do potencial em A pela magnitude desta carga. As unidades de potencial são os volts. Para mover uma carga de um coulomb através de uma diferença de potencial de um volt, é preciso realizar, ou retirar, um joule de energia ou trabalho.

$$\text{joules} = \text{volts} \times \text{coulombs.}$$

Quando dois pontos com potenciais diferentes são unidos por algum material capaz de conduzir eletricidade, haverá um fluxo de carga de um

dêstes pontos para o outro, no sentido de que diminua a energia potencial do sistema. Tal fluxo de carga é denominado de corrente elétrica, sendo medido em coulombs por segundo ou ampères.

$$\text{ampères} = \frac{\text{coulombs}}{\text{segundo}}$$

A diminuição que ocorre na energia potencial elétrica de uma carga de teste positiva, quando ela se desloca de um ponto de maior potencial para um ponto de potencial menor, é análoga à diminuição verificada na energia potencial gravitacional de um objeto que se move de um ponto mais alto para um ponto mais baixo, dentro do campo gravitacional. A experiência estabeleceu que a energia perdida pela carga elétrica aparece na forma de calor, e que esta conversão de energia potencial elétrica em calor é quantitativa em temperatura moderadamente baixas. Quando uma carga de um coulomb sofre uma variação de potencial de um volt, gera-se um joule de calor. (Lembre-se que 1 joule = 0,239 calorias). Uma vez que a determinação exata de diferenças de potencial e de correntes é experimentalmente conveniente, esta relação é muitas vezes aplicada na calibração de calorímetros.

Para diversas finalidades, é mais conveniente medir ou exprimir o trabalho ou a energia em termos da carga de um elétron do que em termos de coulombs. Experimentalmente, a carga

do elétron foi determinada, achando-se o valor $1,60 \times 10^{-19}$ coulombs. Portanto, o trabalho feito ao mover-se um elétron através de uma diferença de potencial de 1 volt é igual a $1,6 \times 10^{-19}$ joules, recebendo, freqüentemente, o nome de um elétron-volt.

$$1 \text{ elétron-volt} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

$$1 \text{ milhão de elétrons-volt} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ joules (mev)}$$

A — 6. Grandeza dos números — Potências de dez.

Muitos cálculos que ocorrem no trabalho científico exigem o uso de números muito grandes ou muito pequenos, os quais, escritos da maneira usual, tornariam o cálculo enfadonho. Ao invés de usar a notação usual para estes números, é muito mais conveniente escrevê-los como potências de dez. Na Tabela A — 2, mostramos alguns exemplos desta notação de potências de dez.

Tabela A — 2

Números na forma usual de notação e como potências de dez

Notação usual	Notação em potências de dez
1 000 000 000	$1,0 \times 10^9$
1 000 000	$1,0 \times 10^6$
1 000	$1,0 \times 10^3$
0,001	$1,0 \times 10^{-3}$
0,000001	$1,0 \times 10^{-6}$
0,000000001	$1,0 \times 10^{-9}$

Damos, abaixo, alguns exemplos de quantidades escritas, primeiramente, segundo a notação usual, e depois como potências de dez.

Velocidade da luz:

$$300\,000\,000 \text{ m/seg}$$

$$3,0 \times 10^8 \text{ m/seg}$$

Número de partículas num mol:

$$602\,400\,000\,000\,000\,000\,000\,000$$

$$6,024 \times 10^{23}$$

Massa de um elétron:

$$0,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,91 \text{ g}$$

$$9,1 \times 10^{-28} \text{ g}$$

A — 7. Incertezas nas medidas.

Por mais perfeito que seja o dispositivo com o qual realizamos uma certa medida, sempre haverá alguma incerteza quanto ao valor obtido. O limite da precisão com o qual podemos fazer

uma medida qualquer é determinado pelo aparelho de medida que usamos. Assim, a espessura do grafite de um lápis, quando a medimos por meio de uma escala graduada em milímetros, só poderá ser estimada até o décimo de milímetro, com alguma precisão. Um micrômetro possibilitará que estimemos a espessura do pedaço de grafite até centésimos de milímetro. Nenhum dos dois dispositivos de medida mencionados possibilitará uma medida com precisão de angstroms.

Quando fazemos uma série de medidas da mesma quantidade, geralmente não obtemos o mesmo valor para todas as leituras realizadas. Por exemplo: quando se usa pesos analíticos (massas analíticas) para pesar um recipiente numa balança analítica, obter-se-á, digamos, a seguinte série de valores, correspondentes a pesagens sucessivas:

25,1364 g	25,1366 g
25,1362 g	25,1364 g

Ora, nós não vamos explicar isto, dizendo que o frasco tenha mudado de peso, e sim que as nossas observações foram algo imprecisas, incertas. A média das quatro observações foi 25,1364 g, mas a faixa de incerteza é 0,0004 g. Podemos exprimir isto, escrevendo o valor médio da seguinte forma:

$$25,1364 \pm 0,0002 \text{ g.}$$

O apêndice " $\pm 0,0002 \text{ g}$ " indica que o vosso valor para o peso do frasco é *preciso* com uma incerteza de 0,0002 g.

Não podemos ter certeza da *exatidão* do valor 25,1364 g, a não ser que saibamos algo acerca da exatidão dos pesos analíticos que nós usamos. Suponhamos, por exemplo, que na pesagem tenha sido usado um peso de 100 mg, cuja massa fôsse, na realidade, de apenas 95 mg. Se todos os outros pesos fôssem exatos, o peso correto, ou exato, do frasco em questão seria

$$25,1414 \pm 0,0002 \text{ g,}$$

e não

$$25,1364 \pm 0,0002 \text{ g.}$$

A diferença entre estes dois valores, 0,005 g é o *erro* na medida do peso do frasco.

É claro que a exatidão de uma medida exige o uso de um padrão bem definido. Portanto, todos os pesos analíticos devem ser padronizados contra um conjunto de pesos-padrão. O padrão dos padrões é o quilograma internacional. Nos Estados Unidos, o "Bureau of Standards" tem a responsabilidade de preparar pesos de referência, padrões, exatamente calibrados.

É importante que se use os termos exatidão, precisão, incerteza e erro adequadamente. A precisão de qualquer medida tem uma certa quantidade de incerteza. A exatidão de uma medida está sujeita a uma certa quantidade de erro.

A — 8. Algarismos significativos.

Na secção A-7, a precisão da medida foi indicada colocando o apêndice $\pm 0,0002 \text{ g}$ após o número, 25,1364 g. Também é possível indicar a precisão da medida usando simplesmente o número de algarismos constituintes do número. A não ser uma indicação em contrário, o último algarismo de uma dada quantidade é aquele que se considera como afetado pela imprecisão experimental. Assim, se escrevemos o peso como sendo 25,1364 g, admitimos que ele seja preciso no intervalo de 25,135 g a 25,137 g. Portanto, incluímos um algarismo incerto. O número de algarismos que usamos numa quantidade qualquer é o número de *algarismos significativos* da quantidade considerada. É preciso tomar muito cuidado para que você ou outra pessoa que leia as suas anotações ou cálculos não sejam levados a erros devidos à presença de mais algarismos do que o número justificado para a medida em questão.

A anotação em potências de dez presta-se bem à indicação de algarismos significativos. Se escrevermos o número de partículas contidos num mol de substância com todos os zeros, como na página 360, isto significa que temos certeza deste número até o último zero. Mas nós não temos esta certeza — os dados de que dispomos não são tão precisos. Escrito de acordo com a notação científica, $6,024 \times 10^{23}$, o número indica que nós temos certeza do 6,02, e que não temos certeza do 4 na terceira casa decimal. E isto é o que acontece.

Quando fazemos cálculos, o número de algarismos significativos no resultado do cálculo não deverá ser maior do que o número de algarismos significativos existentes no *menos* preciso dos valores usados no cálculo. Assim, seja a soma dos seguintes pesos:

$$\begin{array}{r} 7,053 \text{ g} \\ 30,1 \text{ g} \\ 8,04 \text{ g} \\ 0,03 \text{ g} \\ \hline 45,223 \text{ g} \end{array}$$

O resultado não deverá ser anotado como sendo 45,223 g, e sim como 45,2 g, uma vez que o valor

menos preciso, 30,1, é algo incerto na primeira casa decimal.

Precauções semelhantes devem ser tomadas na subtração, multiplicação e divisão. Suponhamos, por exemplo, que estejamos determinando o volume de um sólido retangular, e que tenhamos obtido as seguintes medidas para os seus lados:

Largura	12,5 cm
Comprimento	41,3 cm
Altura	6,2 cm

O número obtido pela multiplicação destes três valores é $3\,200,750 \text{ cm}^3$.

41,3	516.25
12,5	6,2
2065	103250
826	309750
413	3200,750
516,25 cm ²	

A discussão feita acerca da adição, mais acima, sugere que é preciso abandonar os últimos dois algarismos. No entanto, mesmo assim ainda obtemos uma impressão errada sobre a precisão do valor do volume. Se considerarmos a incerteza porcentual de cada medida, obtemos o seguinte:

Valor	Incerteza	Incerteza porcentual
12,5 cm	$\pm 0,1 \text{ cm}$	$\frac{0,1}{12,5} (100) = 0,8 \%$
41,3 cm	$\pm 0,1 \text{ cm}$	$\frac{0,1}{41,3} (100) = 0,2 \%$
6,2 cm	$\pm 0,1 \text{ cm}$	$\frac{0,1}{6,2} (100) = 1,6 \%$

O número usado para exprimir o volume do sólido retangular deverá indicar o fato de que a medida menos precisa tinha uma incerteza de 1,6%. Isto significa que devemos usar apenas os dois primeiros algarismos, 32, o que corresponderá a uma incerteza porcentual de

$$3,1 \% (1/32 (100) = 3,1 \%).$$

A notação em potências de dez ajuda-nos a exprimir corretamente este valor. O volume em questão deverá ser escrito assim: $32 \times 10^2 \text{ cm}^3$, ou assim: $3,2 \times 10^3 \text{ cm}^3$.

APÊNDICE B

A nomenclatura Stock para os compostos químicos

Embora muitos compostos químicos tenham nomes comuns, alguns dos quais já estão em uso há séculos, a maioria das substâncias recebe os seus nomes dos químicos de acôrdo com dois sistemas de nomenclatura: o sistema clássico ou o sistema Stock. No velho sistema clássico, ainda em uso, os nomes dos compostos são constituídos dos nomes dos elementos nêles contidos, acrescidos de diversos sufixos e prefixos. Por exemplo, no sistema clássico o composto de fórmula FeO recebe o nome de óxido ferroso. Aqui, o sufixo "oso" é acrescentado à raiz da palavra ferro. Um outro óxido de ferro, o Fe₂O₃ (nome comum: hematita), é denominado, de acôrdo com o sistema clássico, de óxido férrico.

Com a finalidade de formular nomes que descrevessem melhor as fórmulas dos compostos, o sistema Stock foi recomendado, em 1940¹⁾, pela "International Union of Pure and Applied Chemistry" (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Nêste sistema, agora largamente empregado, alguns dos sufixos e prefixos são substituídos por números romanos. Assim, no sistema Stock, o FeO recebe o nome de óxido de ferro (II), e o Fe₂O₃ é chamado de óxido de ferro (III). Os números romanos contidos nestes nomes indicam o estado de oxidação do ferro de maneira menos ambígua do que os sufixos "oso" e "ico", empregados pelo sistema clássico.

1) Jorissen, W. P.; Bassett, H.; Damiens, A.; Fichter, F.; e Remy, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 889 (1941).

A Tabela B — 1 traz alguns exemplos de compostos, com seus nomes segundo o sistema velho e segundo o nôvo sistema Stock.

Em 1940, a nomenclatura Stock foi recomendada para compostos binários (dois elementos), de metais com não-metais. Recentemente, sugeriu-se²⁾ que o sistema Stock fôsse extendido aos nomes dos compostos de não-metais com outros não-metais. Os compostos apresentados na Tabela B — 2 receberam os seus nomes segundo o sistema velho e segundo o nôvo sistema Stock.

Werner sugeriu um sistema de nomenclatura para íons complexos, e a modificação dêste sistema, no sentido de incluir números romanos indicativos do estado de oxidação do metal, é conhecida como sistema de Stock-Werner. Êste sistema foi incluído na recomendação de 1940¹⁾. Para construir o nome de um ânion complexo, cujo átomo central seja um elemento metálico, o primeiro passo é indicar o número de átomos ou grupos coordenados com o metal, por meio de um prefixo (mono, di, tri, tetra, etc.). A seguir, os grupos coordenadores recebem nomes que terminam em "-o" (NO₂⁻, nitro; Cl⁻, cloro; CN⁻, ciano; H₂O, aquo; etc.)³⁾. Finalmente, menciona-se o metal, que recebe, no caso de se tratar de um ânion, o sufixo "ato", sendo o estado de oxidação indicado por um número romano. O íon Fe(CN)₆⁻, por exemplo, é chamado de íon hexacianoferrato (II). Na Tabela B — 3,

2) Brasted, Robert C., *J. Chem. Ed.*, 35, 136 (1958). Reimpresso na bibliografia Suplementar CBA, pág. 48.

3) Uma exceção é o NH₃, chamado de "amim" nos íons complexos.

Tabela B — 1

Fórmulas e nomes de alguns compostos de metais e com não-metais

Fórmula	Nome antigo	Nome segundo Stock
CuCl ₂	cloreto cúprico	cloreto de cobre (II)
Cu ₂ O ₃	trióxido de cobre	óxido de cobre (III)
CuO	óxido cúprico	óxido de cobre (II)
Fe ₃ O ₄	tetróxido de triferro (óxido magnético de ferro)	óxido de ferro (II, III)
Pb ₃ O ₄	tetróxido de chumbo	óxido de chumbo (II, IV)
MnCl ₂	cloreto manganoso	cloreto de manganês (II)
MnCl ₃	cloreto mangânico	cloreto de manganês (III)
MnCl ₄	tetracloro de manganês	cloreto de manganês (IV)
Mn ₂ O ₅	pentóxido de manganês	óxido de manganês (V)
Mn ₂ O ₇	heptóxido de manganês	óxido de manganês (VII)

damos alguns exemplos de ânions complexos, com seus nomes antigos, e com os nomes segundo a nomenclatura de Stock-Werner.

Os cátions complexos recebem seus nomes da seguinte maneira: primeiramente, usa-se o prefixo para indicar o número de grupos complexantes, depois, dá-se o nome do grupo ou grupos complexantes, e finalmente acrescenta-se o nome do metal, sem sufixo. Exemplos na Tabela B — 4.

Foi sugerido²⁾ que o sistema Stock-Werner de nomenclatura fôsse expandido, de modo a abranger também os oxi-ânions. Nêste sistema, os nomes de todos os oxi-ânions terminariam em *ato*, e o estado de oxidação do átomo central seria indicado por um número romano. Na Tabela B — 5, damos alguns oxi-ânions, juntamente com os nomes sugeridos para êles.

Tabela B — 2

Fórmulas e nomes de alguns compostos de não-metais com não-metais

Fórmula	Nome antigo	Nome segundo Stock
N ₂ O	óxido nitroso	óxido de nitrogênio (I)
NO	óxido nítrico	óxido de nitrogênio (II)
NO ₂	dióxido de nitrogênio	óxido de nitrogênio (IV)
N ₂ O ₄	tetróxido de nitrogênio	óxido de nitrogênio (IV), dímero
N ₂ O ₅	pentóxido de nitrogênio	óxido de nitrogênio (V)
Cl ₂ O	monóxido de cloro	óxido de cloro (I)
ClO ₂	dióxido de cloro	óxido de cloro (IV)

Tabela B — 3

Fórmulas e nomes de alguns ânions complexos

Fórmula	Nome antigo	Nome segundo Stock-Werner
Fe(CN) ₆ ⁼	íon ferricianeto	íon hexacianoferrato (III)
Fe(CN) ₆ ⁼	íon ferrocianeto	íon hexacianoferrato (II)
PtCl ₆ ⁼	íon cloroplatinato	íon tetracloroplatinato (II)
Au(CN) ₂ ⁻	íon cianoaurito	íon dicianoaurato (I)
Zn(OH) ₄ ⁼	íon zincato	íon tetrahidroxizincato (II)

Tabela B — 4

Fórmulas e nomes de alguns cátions complexos

Fórmula	Nome antigo	Nome segundo Stock-Werner
Cu(H ₂ O) ₄	íon tetraidrocúprico	íon tetraaquocobre (II)
Ag(NH ₃) ₂	íon complexo de prata e amônia	íon diaminprata (I)

Tabela B — 5

Nomes sugeridos para alguns oxi-ânions

Fórmula	Nome antigo	Nome sugerido segundo Stock
NO ₂ ⁻	íon nitrito	íon nitrato (III)
NO ₃ ⁻	íon nitrato	íon nitrato (V)
SO ₂ ⁼	íon sulfoxilato	íon sulfato (II)
SO ₃ ⁼	íon sulfito	íon sulfato (IV)
SO ₄ ⁼	íon sulfato	íon sulfato (VI)

APÊNDICE C

Absorção e emissão de luz pela matéria

Tôda matéria, quando aquecida a uma temperatura suficientemente elevada, emite energia, na forma de radiações (luz).

A cerca de 500° C, um sólido qualquer começará a emitir um brilho vermelho mortiço, e acima de 1000° C êle emitirá uma luz branca brilhante. Um exemplo comum dêste fenômeno é a lâmpada incandescente, onde um filamento de tungstênio é aquecido até ficar branco, pela resistência que êle oferece à passagem de um fluxo de elétrons (corrente elétrica). Neste dispositivo, energia elétrica é convertida principalmente em energia térmica, mas também, em parte, em energia radiante sob forma de luz visível.

Quando um feixe de luz passa através de uma fenda estreita, êles se transforma numa "fita" luminosa. Quando se permite que esta "fita" atinja uma tela ou um filme fotográfico, aparece uma imagem da fenda, na forma de uma linha. Colocando-se um prisma no caminho da luz, de modo a fazer a fita luminosa passar através dêle, a posição da linha na tela varia. A quantidade de variação desta posição depende da cor da luz. Quando a luz emitida por um corpo quente é examinada desta maneira, produzirá, ou uma região contínua de cores variáveis, de modo que a linha se expanda, dando uma faixa com cores desde o vermelho até o violeta (como num arco-íris), ou então uma série de linhas separadas, sôbre a tela, com áreas escuras entre elas. No primeiro caso, temos um chamado espectro con-

tínuo, e no segundo caso fala-se de um espectro discreto ou de linhas. O aparelho no qual é feita esta decomposição da luz em seus diversos componentes é chamado de espectroscópio. Quando se usa a visão humana para detectar a luz, só é possível abranger a parte visível do espectro. Filmes fotográficos, ou fotocelas, sensíveis a outras porções do espectro, possibilitam estender esta análise para uma grande faixa de radiações. Na Fig. C - 1, tem-se um diagrama representativo de uma forma simples desta espécie de instrumento.

É possível obter resultados semelhantes, substituindo o prisma por um retículo de difração. Um retículo de difração consiste de uma placa recoberta de linhas finas próximas umas das outras. Estas linhas formam um grande número de fendas estreitas. Quando uma fita luminosa passa através de um retículo dêstes, ou é refletida por êle, ela se decompõe num espectro. Pode-se construir um espectroscópio empregando um prisma ou um retículo de difração.

Quando se discute um aspecto de linhas, é importante lembrar que as linhas são produzidas pelo instrumento. De fato, elas são imagens da fenda atravessada, e não uma linha. Veremos que uma forma ainda melhor de exprimir isto é dizendo que um átomo emite uma energia luminosa particular. O fato de que esta cor ou energia parece na forma de uma linha é devido ao arranjo do aparelho de medida.

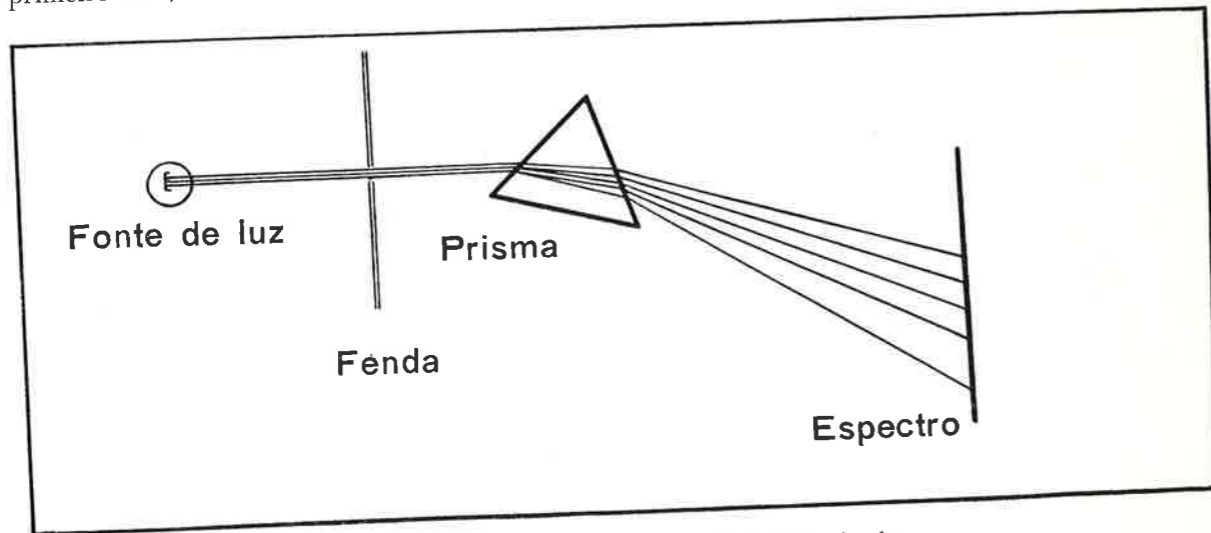


Figura C - 1. Diagrama de um Espectroscópio simples.

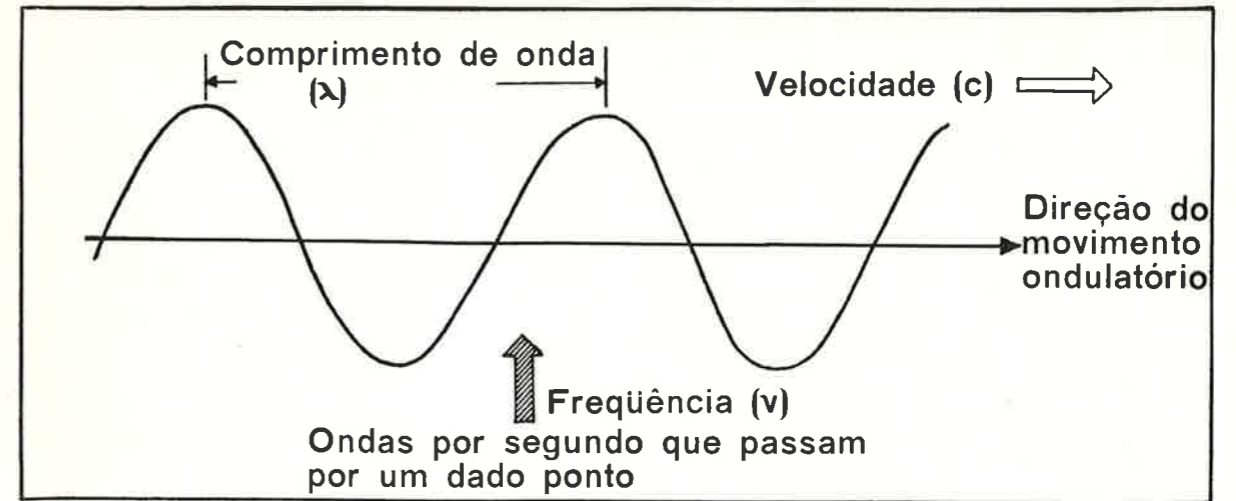


Figura C - 2. A luz pode ser descrita como um movimento ondulatório.

Praticamente todos os sólidos e líquidos emitem, a temperatura elevadas, espectros luminosos, nos quais a intensidade de uma determinada cor depende da temperatura. Assim, falamos de alguma coisa ser aquecida ao vermelho rubro, ao vermelho brilhante, ao branco, etc. Na Tabela C - 1, estão indicadas algumas relações aproximadas entre a cor e a temperatura de objetos quentes.

Embora se observe, às vêzes, o aparecimento de linhas espectrais discretas provenientes de sólidos ou líquidos quentes, estas são encontradas, mais freqüentemente, nos gases. Foi a observação e explicação dos espectros de linhas obtidos a partir de átomos e moléculas no estado gasoso que conduziu a uma compreensão gradual da estrutura atômica e molecular.

inicialmente. Um bom estudante, em qualquer matéria, é, antes de tudo, um inquisidor inteligente, e depois um bom interpretador de respostas. Acontece que a nossa compreensão da luz depende muito do tipo de perguntas que fazemos, e do tipo de experiências que realizamos. Quando exploramos simplesmente os efeitos produzidos por um feixe luminoso que se move através do espaço, ou interfere com outro feixe luminoso, somos levados a concluir que a luz é descrita, da melhor maneira, como sendo um movimento ondulatório do tipo mostrado pela Fig. C - 2. Um movimento ondulatório dêste tipo pode ser caracterizado por três quantidades: 1. Comprimento de onda (distância entre máximos ou mínimos sucessivos); 2. Frequência (número de oscilações por segundo); 3. Velocidade.

Estas três quantidades não são independentes, mas estão relacionadas pela equação:

$$c = \lambda \nu$$

onde:

c = velocidade (m/seg)

ν = freqüência (1/seg)

λ = comprimento de onda (m)

Admite-se em Física que a velocidade da luz tem um valor constante no vácuo. Determinações experimentais desta constante dão um valor de $2,99793 \times 10^8$ m/seg, ou, aproximadamente, $3,00 \times 10^8$ m/seg. Note-se que existe uma relação recíproca entre o comprimento de onda e a freqüência: uma luz de grande comprimento de onda tem baixa freqüência, e, reciprocamente,

Tabela C - 1

Relação aproximada entre temperatura e cor

Cor	Temperatura ° C
Vermelho rubro	500-750
Vermelho brilhante	850-950
Vermelho amarelado	1050-1150
Amarelo esbranquiçado	1250-1350
Branco	1450-1550

Antes de podermos falar sôbre o problema da absorção e emissão da luz por átomos e moléculas, é preciso que consideremos a natureza da própria luz. Tôda descoberta realizada em a natureza depende das perguntas que foram feitas

luzes de comprimentos de onda menores tem frequências maiores.

A Fig. C - 3 é um diagrama do espectro eletromagnético. Usa-se o termo "eletromagnético", porque é possível demonstrar (por meio de técnicas que não podem ser discutidas aqui; veja *PSSC Physics*, pág. 564-9 D.C. Heath, 1960), que um feixe de luz está associado a campos elétricos e magnéticos variáveis. A luz, num sentido mais amplo, abrange desde a região dos raios-X de frequência muito elevada, passa pelo ultravioleta, pelo visível, pelo infravermelho, até a região das ondas de radar e de rádio. A luz visível ao olho humano constitui apenas uma parcela muito pequena do espectro. Devido à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível, esta é medida, geralmente, em unidades consideravelmente menores do que o metro. Uma unidade conveniente é o Angstrom, igual a 10^{-10} m (também 10^{-8} cm). Expressos em Angstroms, os comprimentos de onda da luz visível abrangem uma região que vai desde cerca de 4000 \AA (extremidade violeta) até cerca de 7500 \AA (extremidade vermelha do espectro).

Embora o conceito ondulatório da luz forneça um quadro muito satisfatório da propagação da luz, e da interação de feixes luminosos, ele falha completamente quando consideramos a interação da luz com a matéria. Aqui, é necessário construir um quadro inteiramente novo. Os físicos alemães *Planck* e *Einstein* sugeriram que a energia contida num feixe luminoso era proporcio-

nal à frequência da luz, e que esta energia estivesse presente em porções discretas denominadas de fótons. A equação de Einstein-Planck, que relaciona esta energia de um fóton com a frequência da luz, é a seguinte:

$$E = h\nu$$

onde:

$$\begin{aligned} E &= \text{energia (ergs)} \\ \nu &= \text{frequência (1/seg)} \\ h &= \text{constante de Planck } (6,62 \times 10^{-34} \text{ joule-seg}) \end{aligned}$$

Verifica-se que, quando a luz interage com a matéria, isto se dá na razão de um fóton por vez. Isto equivale a dizer que um feixe de luz é composto, não de ondas, mas sim de projéteis (fótons), que atingem ou não o alvo.

Estes modelos aparentemente divergentes da natureza da luz podem ser reconciliados, embora pareçam contraditórios, se lembrarmos que o comprimento de onda é *inversamente* proporcional à frequência, enquanto a energia é *diretamente* proporcional à frequência. Em grandes comprimentos de onda, a quantidade de energia transportada por cada fóton é muito pequena, e o efeito mensurável da luz é determinado por uma soma do comportamento médio dos fótons individuais. Assim, o modelo ondulatório prevê corretamente o comportamento, uma vez que a onda representa o comportamento médio dos fótons. Em comprimentos de onda menores, correspondentes à luz visível ou ultravioleta, torna-se possível detectar a chegada de apenas alguns fótons, e as características individuais dos fótons tornam-se importantes. Assim, a teoria cor-

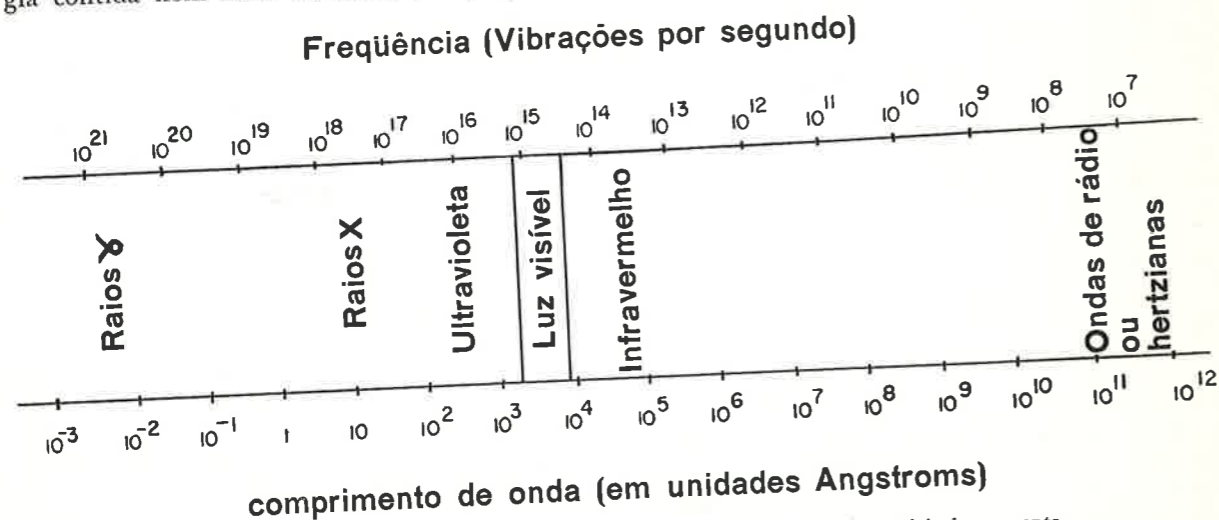


Figura C - 3. As ondas de luz variam de comprimento de onda. Luz visível apresenta comprimentos de onda entre 4000 \AA (violeta) e 7000 \AA (vermelho).

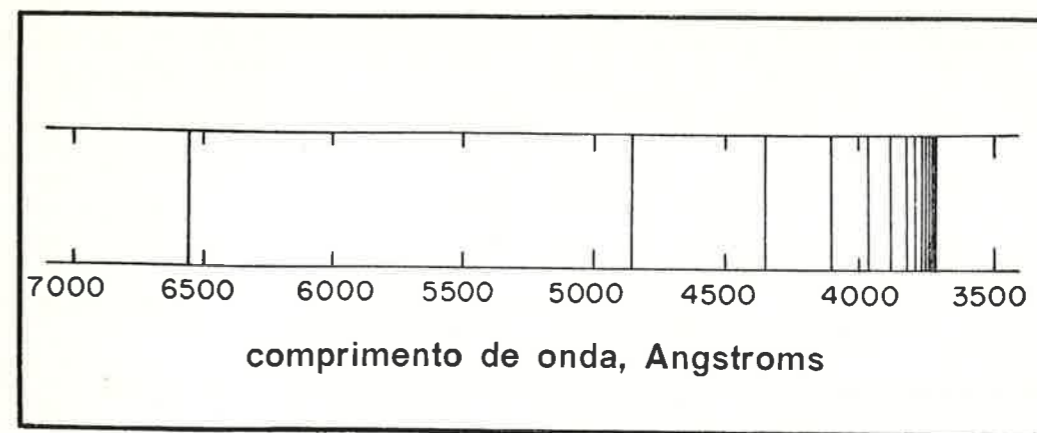


Figura C - 4. Espectro visível do hidrogênio.

puscular descreve muito bem a interação dos fótons, em regiões onde as energias destes são suficientemente elevadas para serem detectadas pelas nossas experiências. É interessante observar que este comportamento duplo, ora como ondas, ora como partículas, não é uma característica exclusiva da luz. A própria matéria, da qual se pensa, ordinariamente, em termos de partículas, algumas vezes também se comporta de maneira a sugerir uma constituição ondulatória. Uma excelente discussão de todo este assunto pode ser encontrada no *PSSC Physics*, capítulo 33, D.C. Heath, 1960.

Queremos, agora, retornar à nossa consideração dos espectros discretos, e das informações que podem ser obtidas deles. A Fig. C - 4 é uma reprodução do espectro visível do hidrogênio. O aspecto mais notável dos espectros discretos obtidos a partir de átomos e moléculas é o fato de serem discretos. O aparecimento de apenas determinadas frequências, ao invés de um espectro contínuo, indica que no átomo existem apenas certos níveis de energia permitidos, e que a luz emitida pelo átomo corresponde às diferenças de energia existentes entre estes níveis. Esta dedução lógica é fortalecida por mais uma observação: luz contendo um espectro contínuo de frequências sofre, ao passar através de uma amostra do mesmo gás, a temperatura ambiente, uma absorção em frequência idênticas àquelas que foram emitidas pelo gás aquecido. O reconhecimento de que nos átomos eram os elétrons que continham estas energias permitidas, e que só ocorria emissão ou absorção de energia quando um elétron realizava uma transição de um nível de energia para o outro, conduziu aos modelos de orbitais e de nuvens de carga discutidos nos capítulos IV e VII.

Para o átomo de hidrogênio, o número quântico principal varia quando o único elétron salta de um nível energético permitido para o outro. Na Fig. C - 5, temos uma representação esquemática dos níveis de energia e das transições possíveis para o átomo de hidrogênio.

O diagrama de níveis de energia para um átomo que contenha apenas um elétron é particularmente simples, pois para um dado valor do número quântico principal n , todos os valores de "l" (s, p, d, etc.) fazem com que o elétron tenha a mesma energia. Quando mais de um elétron estiver associado a um núcleo, a energia depende do número quântico azimutal "l", conforme vimos na Fig. 7 - 1. Podemos ver, ainda, na Fig. C - 5, que os níveis de energia se aproximam cada vez mais, conforme aumenta o número quântico principal, e que eles se confundem a uma energia de aproximadamente 13,6 eV. Esta energia corresponde à energia de ionização do átomo de hidrogênio. Neste ponto, foi fornecida ao elétron uma quantidade suficiente de energia para removê-lo completamente da influência do núcleo positivo. Uma vez que acima desta energia os níveis energéticos permitidos estão infinitamente próximos, as transições permitidas nesta região resultam num espectro contínuo. Assim, se investigarmos o espectro inteiro de um átomo ou de uma molécula, observaremos tanto espectros discretos (transições eletrônicas dentro do átomo ou da molécula) como espectros contínuos (ionização do átomo ou da molécula).

Os espectros contínuos observados para átomos ou moléculas isoladas, são o resultado de níveis de energia infinitamente próximos. Grande número de átomos ou moléculas, aglomerados em fases condensadas, podem apresentar níveis de energia muito próximos, sem que haja o pro-

cesso de ionização. Isto acontece porque, à medida que a distância entre os dois átomos diminui, as nuvens eletrônicas dos núcleos individuais começam a interferir mutuamente. Esta interferência se manifesta num deslocamento dos níveis de energia de suas posições originais, nos átomos isolados. Um nível aumenta de energia, o outro diminui, de modo que agora observamos um par de níveis, ao invés do nível simples existente no átomo isolado. A interação destes átomos resulta no aparecimento de dois níveis, no lugar de cada

nível energético permitido nos átomos individuais. Quando um grande número de átomos ou moléculas está suficientemente aglomerado para haver interação, como no caso de um líquido ou um sólido, resulta um grande número de níveis de energia para cada nível do átomo isolado. Assim, falamos de "faixas" de energia nos sólidos (vide capítulo IX). As transições entre estas faixas resultam nos espectros contínuos observados para os sólidos e líquidos, e que nós mencionamos no início desta discussão.

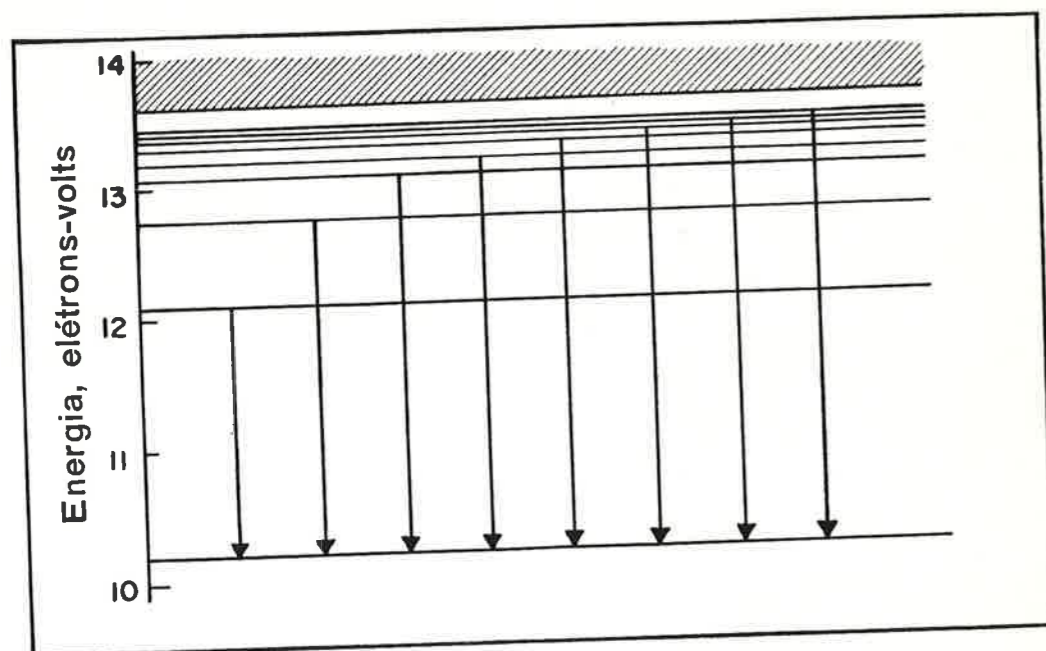


Figura C — 5. Representação esquemática dos níveis de energia e das transições eletrônicas do átomo de hidrogênio.

APÊNDICE D

Potenciais de ionização e raios atômicos dos átomos

Números atômicos	Elemento	Raio atômico covalente (Å)	Potencial de ionização (elétrons-volts)	Eletronegatividade (Escala Pauling)
1	H	0,30	13,60	2,1
2	He	(0,93)*	24,6	
3	Li	1,52	5,4	1,0
4	Be	1,11	9,3	1,5
5	B	0,88	8,3	2,0
6	C	0,77	11,3	2,5
7	N	0,70	14,5	3,0
8	O	0,66	13,6	3,5
9	F	0,64	17,4	4,0
10	Ne	(1,12)*	21,6	
11	Na	1,86	5,1	0,9
12	Mg	1,60	7,6	1,2
13	Al	1,43	6,0	1,5
14	Si	1,17	8,1	1,8
15	P	1,10	11,0	2,1
16	S	1,04	10,4	2,5
17	Cl	0,99	13,0	3,0
18	Ar	(1,54)*	15,8	
19	K	2,31	4,4	0,8
20	Ca	1,97	6,1	1,0

* Valores teóricos entre parênteses.

APÊNDICE E

Números atômicos	Elemento	1	2	3	4	5	6	7
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
10	Ne	2	2 6					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				
18	Ar	2	2 6	2 6				
19	K	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	2	2 6	2 6	1	2		
22	Ti	2	2 6	2 6	2	2		
23	V	2	2 6	2 6	3	2		
24	Cr	2	2 6	2 6	4	1		
25	Mn	2	2 6	2 6	5	2		
26	Fe	2	2 6	2 6	6	2		
27	Co	2	2 6	2 6	7	2		
28	Ni	2	2 6	2 6	8	2		
29	Cu	2	2 6	2 6	10	1		
30	Zn	2	2 6	2 6	10	2		
31	Ga	2	2 6	2 6	10	2 1		
32	Ge	2	2 6	2 6	10	2 2		
33	As	2	2 6	2 6	10	2 3		
34	Se	2	2 6	2 6	10	2 4		
35	Br	2	2 6	2 6	10	2 5		
36	Kr	2	2 6	2 6	10	2 6		
37	Rb	2	2 6	2 6	10	2 6	1	
38	Sr	2	2 6	2 6	10	2 6	2	
39	Y	2	2 6	2 6	10	2 6	1	2
40	Zr	2	2 6	2 6	10	2 6	2	2

Números atômicos	Elemento	1	2	3	4	5	6	7
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s
41	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
42	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
43	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1	...?	
44	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
45	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
46	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
47	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
48	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
49	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
50	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
51	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
52	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
53	I	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
54	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	2
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2	2 6	2 ...?
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	3	2 6	2 ...?
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	4	2 6	2
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	5	2 6	2 ...?
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	6	2 6	2
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	7	2 6	2
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	7	2 6	1
65	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	9	2 6	2 ...?
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10	10	2 6	2 ...?
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10	11	2 6	2 ...?
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10	12	2 6	2 ...?
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	13	2 6	2
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	2
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	1
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	2
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	3
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	4
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	5
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	6
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	7
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	9
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10

90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2 ...?
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2 ...?
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6 1	2 ...?
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2 ...?
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2 ...?
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2 ...?
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6 1	2 ...?
99	E	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6 1	2 ...?
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6 1	2 ...?
101	Mv	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6 1	2 ...?

APÊNDICE F

Logaritmos da base dez

Na equação 13-29 (pág. 284) aparece o termo "log K". É possível que esta expressão seja nova para você. O logaritmo (abreviado e pronunciado "log") de um número qualquer é a potência a qual se deve elevar 10 para obter aquele número. Assim, se

$$\log a = b$$

então

$$a = 10^b.$$

Por exemplo, uma vez que $1000 = 10^3$

$$\text{então} \quad \log 1000 = 3$$

e, uma vez que $100 = 10^2$, $\log 100 = 2$, etc.

Para um número menor do que a unidade, o logaritmo deve ser negativo. Por exemplo, uma vez que

$$0,01 = 10^{-2}$$

então

$$\log 0,01 = -2.$$

A Tabela F - 1 apresenta os logaritmos de alguns números.

Tabela F - 1

Alguns números e seus logaritmos

Número	Logaritmo do número	Número	Logaritmo do número
0,01	-2	2,0	0,30
0,1	-1	4,0	0,60
1,0	0	8,0	0,90
10,0	1	16,0	1,20
100,0	2	0,2	-0,7
1000,0	3	0,8	-0,1

É evidente que a maior parte dos logaritmos não são números inteiros.

Uma vez que números exponenciais são multiplicados ou divididos, somando ou subtraindo expoentes, e uma vez que os logaritmos são expoentes, o processo de multiplicação ou divisão de números pode ser realizado pela soma ou subtração de seus logaritmos.

Tomando como exemplo um problema simples, vejamos como faremos para multiplicar 10×1000 , usando logs.

$$\log 10 = 1 \quad \text{e} \quad \log 1000 = 3$$

$$\log 10 + \log 1000 = 1 + 3 = 4.$$

A soma destes logaritmos, 4, é o logaritmo do produto 10×1000 . O número do qual ele é o logaritmo é denominado antilogaritmo (antilog); este número, 10^4 , é, naturalmente, o número 10000.

As tabelas de logaritmos geralmente só trazem os valores dos logaritmos dos números de 0 a 10. Isto é suficiente, uma vez que todos os outros números podem ser considerados como números entre 0 e 10, multiplicados por 10 elevado à potência apropriada.

Por exemplo, 56 700 pode ser escrito $5,67 \times 10^4$, e o logaritmo de 56 700 é:

$$\begin{aligned} \log (5,67 \times 10^4) &= \\ &= \log 5,67 + \log 10^4 = \\ &= 0,754 + 4 = \\ &= 4,754. \end{aligned}$$

O número ou os números que estiverem à esquerda da vírgula são chamados de característica - os números à direita da vírgula chamam-se mantissas. Note-se que a mantissa determina que número é o antilog, enquanto a característica determina onde estará a vírgula no antilog.

Consideremos um número menor do que a unidade.

$$0,00567 \text{ é escrito como } 5,67 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} \text{e } \log 0,00567 &= \log (5,67 \times 10^{-3}) = \\ &= \log 5,67 + \log 10^{-3} = \\ &= 0,754 + (-3) = \\ &= -2,246. \end{aligned}$$

Agora, para multiplicarmos 56 700 por 0,00567, podemos somar os logs, para obtermos o log do produto.

$$\begin{array}{r} \log 56\,700 \quad 4,754 \\ \log 0,00567 \quad -2,246 \\ \hline \log \text{ do produto} \quad 2,508 \end{array}$$

O antilog de 2,508 é 322.

Ou, para dividirmos 56 700 por 0,00567, sub-

traímos os logs, para obtermos o log do quociente.

$$\begin{array}{r} \log 56\,700 \quad 4,754 \\ \log 0,00567 \quad -2,246 \\ \hline \log \text{ do quociente} \quad 7,000 \end{array}$$

O antilog de 7,000 é 1×10^7 .

Exercício: Usando logaritmos, como determinaria você a raiz quadrada de 56 700? E o cubo de 0,00567?

GUIA DE LABORATÓRIO

(Continuação)

EXPERIÊNCIA 25 (II)

Identificação de substâncias por meio de propriedades químicas

As solubilidades de diversas substâncias e algumas propriedades de vários íons são encontradas nas seções 10-4 e 10-5 do texto. O objetivo desta experiência é investigar o uso desse tipo de informações para identificar substâncias desconhecidas.

Problema n.º 1: Identificar cada uma das substâncias contidas em seis tubos de ensaio que lhe são determinados.

Embora lhe sejam dados os nomes dessas substâncias, os mesmos não estarão associados aos números específicos dos tubos de ensaio. O problema deve ser resolvido usando unicamente as substâncias contidas nos tubos de ensaio. Isto pode ser feito misturando porções de duas das substâncias e comparando as observações resultantes com as características dos vários produtos possíveis, encontradas na literatura ou neste texto.

Problema n.º 2: Depois que tiver estabelecido a identidade de cada substância, apresente, por escrito, uma explicação de como realizou essa identificação.

EXPERIÊNCIA 26 (II)

Metais e energias normais de oxidação

O papel da energia em reações iônicas foi discutida na seção 10-12. Essa apresentação inclui a aplicação de potenciais de oxidação e variação de energia livre em reações químicas. Esta experiência lhe dará a oportunidade de familiarizar-se com a posição dos diversos metais e íons na Tabela 10 - 5 e com as posições relativas dos vários pares metal-íons dessa tabela.

Problema n.º 1: Identifique a substância desconhecida que lhe é dada, obtendo provas experimentais que permitam classificá-la acima ou abaixo dos pares metal-íon na Tabela 10 - 5.

A substância desconhecida, que você recebe, é um metal ou um sal de um dos metais que apa-

recem na tabela. Se a substância desconhecida for um metal, determine sua reatividade com soluções contendo sais conhecidos. Se a substância for um sal, dissolva-o em água e determine sua reatividade com metais conhecidos.

Problema n.º 2: Apresente por escrito uma justificativa sobre a identificação da substância.

EXPERIÊNCIA 27 (II)

Calor de reação, potencial de oxidação e variação de energia livre

O objetivo desta experiência é explorar a possibilidade de determinar experimentalmente o calor de reação e o potencial de oxidação de um sistema dado e por meio desses valores calcular a variação de energia livre do mesmo.

Problema n.º 1: Determine o calor de reação de zinco em pó com uma solução de sulfato de cobre II.

Problema n.º 2: Por meio de um voltímetro, determine a potencial de oxidação da meia-cela Zn/ZnSO₄ ligada, através de uma ponte salina contendo solução de sulfato de cobre, à meia cela Cu/CuSO₄.

Problema n.º 3: Calcule a variação de energia livre desse sistema.

EXPERIÊNCIA 28 (II)

Propriedades químicas e a Tabela periódica dos elementos

Na Experiência 21 as relações periódicas dos elementos foram investigadas em função dos seus números quânticos principais e das suas propriedades físicas. O objetivo desta investigação é explorar a periodicidade dos elementos, estudando as propriedades químicas dos mesmos ou de seus compostos. Qualquer estudo semelhante envolverá a seleção de substâncias, nas quais os elementos aparecem em algumas espécies de modelos no sistema periódico, i. é, colocados consecutivamente em um determinado grupo ou período.

O estudo poderá ser baseado na estabilidade relativa ou na reatividade de uma série de elementos ou compostos. Seu trabalho de laborató-

rio será imaginar métodos experimentais possíveis, que possam ser usados para estabelecer a relação desejada. Estabilidade relativa ou reatividade podem ser estabelecidas determinando a tendência de diversas substâncias reagirem sob condições idênticas. Outro meio poderia ser a determinação da temperatura específica na qual certas substâncias reagem. Também poderia ser possível obter dados que possam ser usados para comparar a energia livre de um dado grupo de substâncias.

Problema n.º 1: Projete um estudo de laboratório que possa ser usado na obtenção de dados experimentais que poderão ilustrar a relação entre periodicidade e propriedades químicas.

Problema n.º 2: Apresente uma avaliação escrita dos dados obtidos, comparando-os com os valores da literatura em propriedades tais como: eletronegatividade, raios iônicos e energia de ionização dos elementos contidos nas substâncias investigadas.

EXPERIÊNCIA 29 (II)

Química dos halogênios e dos compostos halogenados

Problema: Obtenha evidências experimentais que apoiem ou sejam contra cada uma das seguintes afirmações:

1. Todas as soluções aquosas dos diversos halogênios têm a mesma cor.
2. Iôdo é mais solúvel em água do que em uma solução aquosa de iodeto de potássio.
3. Uma solução de iôdo em etanol tem a mesma cor de uma solução de iôdo em tetracloreto de carbono.
4. A adição de uma solução aquosa de nitrato de prata ou de nitrato de cálcio a uma solução que contém um haleto é um método eficiente para identificação dos íons fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto.
5. A reação de ácido fosfórico com iodeto de potássio constitui um método melhor de preparação de iodeto de hidrogênio do que a reação de ácido sulfúrico concentrado com iodeto de potássio.

6. As variações de energia livre para as reações dos íons brometo e cloreto com ácido sulfúrico concentrado indicam que o íon brometo reage com esse ácido enquanto que o íon cloreto não reage.
7. Os halogênios, (X_2), arranjados em ordem decrescente de sua tendência de se converterem em íons, ($2X^-$), são: I_2 , Cl_2 , Br_2 .
8. A energia livre de formação do íon iodeto é maior do que a de formação do íon brometo.
9. Uma solução de carbonato de sódio reage com água de bromo.
10. Tomando por base considerações sobre a energia livre de formação dos íons brometo e magnésio, o bromo oxidará o magnésio a íon de magnésio.

EXPERIÊNCIA 30 (II)

Uma compreensão de equilíbrio

O iôdo é solúvel tanto numa solução de iodeto de potássio como em tetracloreto de carbono.

Problema: Obtenha evidências experimentais para determinar se o iôdo, dissolvido em uma solução de iodeto de potássio difunde para o tetracloreto de carbono, com a mesma velocidade e na mesma extensão que o faz para uma solução de iodeto de potássio se estiver dissolvido em tetracloreto de carbono.

EXPERIÊNCIA 31 (II)

Indicadores e pares conjugados ácido-base.

Problema n.º 1: Obtenha dados qualitativos com os quais possa relacionar o caráter ácido dos indicadores, verde de bromocresol e azul de bromotimol com as forças do ácido clorídrico, do ácido sulfúrico, HSO_4^- , ácido ortofosfórico, $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} .

Problema n.º 2: Obtenha dados semiquantitativos com os quais possa relacionar as forças de todas as substâncias de caráter ácido mencionadas acima.

Problema n.º 3: Arranje todas as substâncias acima, incluindo os indicadores, na ordem decrescente de suas forças, quanto ao caráter ácido, conforme indicação de suas evidências experimentais.

EXPERIÊNCIA 32 (II)

A decomposição térmica de hidratos

Problema: Projete um processo experimental que possa ser usado para obter dados quantitativos relativamente ao efeito do calor sobre um hidrato que lhe é dado.

EXPERIÊNCIA 33 (II)

A reação de magnésio e ácido clorídrico

Objetivos da investigação

Obter dados experimentais sobre o aspecto termoquímico da reação entre soluções de ácido clorídrico e uma fita de magnésio.

Trabalho de laboratório

Material necessário

2 "bechers", 150 ml Cilindro graduado, 100 ml
6 frascos, 4000 ml Bastão de vidro
Calorímetro Termômetro, 0,1° C

Reagentes necessários

Ácido clorídrico conc.
Magnésio, fita

Procedimento

1. Monte o calorímetro. ("Becher" de 250 ml e 400 ml e papel).
2. Prepare aproximadamente 4.000 ml de cada uma das seguintes soluções: 5 ml de HCl conc. para respectivamente (n.º 1) 75, (n.º 2) 100, (n.º 3) 125, (n.º 4) 150, (n.º 5) 175 e (n.º 6) 200 ml de água destilada. Deixe as soluções em repouso durante várias horas (preferivelmente durante a noite) para que se estabeleça equilíbrio térmico com a atmosfera.

3. Determine a constante do calorímetro:

- a) Ponha 100 g de água destilada em um "becher" de 150 ml seco.
 - b) Ponha outras 100 g de água destilada em outro "becher" de 150 ml e aqueça cerca de 10° C acima da temperatura ambiente.
 - c) Determine cuidadosamente a temperatura de cada porção de líquido com a precisão de 0,01° C e despeje ambas as porções para o recipiente do calorímetro.
 - d) Anote a máxima temperatura que a mistura atingir.
 - e) Desmonte o calorímetro, esvasie, lave e seque o recipiente do calorímetro.
 - f) Repita as operações (a) — (d) mais duas vezes.
 - g) Calcule o calor absorvido pelo calorímetro em calorías/grau e determine o valor médio entre as três determinações.
 - h) Repita as fases (a) — (f) usando água à temperatura ambiente e água a 20° C, 30° C ou 40° C acima da temperatura ambiente ou usando água a 30°, 40° ou 50° e água a 60° C.
4. Meça 200 ml da solução n.º 1, usando um cilindro graduado de 100 ml, e transfira-a para o recipiente do calorímetro.
 5. Determine cuidadosamente a temperatura da solução depois de pelo menos 10 minutos, para que haja tempo de se estabelecer equilíbrio entre a solução e o calorímetro.
 6. Obtenha uma fita de magnésio de 10 cm de comprimento e determine, cuidadosamente, a sua massa.
 7. Lave e seque completamente suas mãos e faça com a fita de magnésio uma espiral aberta.
 8. Anote o tempo.
 9. Leia e anote a temperatura da solução ácida.
 10. Ponha o magnésio no calorímetro e agite a solução enquanto a reação se processa.
 11. Anote a temperatura da mistura cada 30 segundos durante 10 minutos.

Anotações e processamento dos dados

Amostra n.º	Massa mg	Temp. inicial das soluções	Temp. máxima	ΔT	$\frac{\Delta H}{Rx}$
1a					
1b					
média					
2a					
2b					
média					
etc.					

Tabela — Tempo — Temperatura

	0	+30	+60	+90	+120	+150	+180	etc.
Tempo								
Temperatura								

12. Determine a temperatura máxima da mistura no calorímetro.
13. Anote o tempo.
14. Desmonte o calorímetro, lave e seque o frasco de reação.
15. Torne a montar o calorímetro e repita as operações 4-14.
16. Repita as operações 4-15 com as demais soluções ácidas.

EXPERIÊNCIA 34 (III)**Fôrças de ligação**

Problema: Determine a ordem de grandeza das fôrças de ligação de AX, AY e AZ, usando os dados obtidos de soluções aquosas dos compostos iônicos AB, CX, CY e CE, fornecidos a você.

EXPERIÊNCIA 35 (III)**Decomposição da acetona**

Problema: Faça uma ampla investigação da reação que ocorre quando uma liga de cobre é aquecida e suspensa acima de uma solução aquosa de acetona, num "becher".

EXPERIÊNCIA 36 (III)**A natureza das soluções**

Problema n.º 1: Compare a solubilidade de álcool n-butílico em 100 g de água, da água em 100 g de álcool n-butílico e de álcool n-butílico em 100 g de solução 0,2 M de hidróxido de sódio.

Problema n.º 2: Idealize uma experiência de laboratório para ter uma informação suplementar relativa a êstes sistemas.

cada produto. Avalie a eficácia dos mesmos como detergentes.

EXPERIÊNCIA 37 (III)**Calor de hidratação do íon de magnésio**

Problema: Investigue a possibilidade de determinar experimentalmente o calor de hidratação do íon de magnésio.

EXPERIÊNCIA 38 (III)**Síntese de um detergente**

Problema: Faça um estudo da transformação dos álcoois octílico, decílico e dodecílico nos sais de sódio dos sulfatos correspondentes. Determine a pureza de

Natureza iônica de um grupo de cloretos

Problema: Investigue a natureza iônica do cloreto de alumínio, cloreto de magnésio, cloreto de mercúrio (II), cloreto de sódio, cloretos de estanho (II) e (IV).

EXPERIÊNCIA 39 (III)**Síntese do alcoolato de um composto iônico****EXPERIÊNCIA 40 (III)****Cromatografia****EXPERIÊNCIA 41 (III)**

Questões referentes às experiências descritas nos 1.º, 2.º e 3.º volumes

Experiência 1

1. Faça um modelo hipotético do conteúdo da "caixa de segredos", que seja compatível com algumas de suas observações e incompatível com outras. O que você pode dizer acerca da exatidão e do valor dessa hipótese?

2. Apresente uma hipótese que seja compatível com algumas de suas observações e não confirmada por outras. Discuta esta hipótese.

3. Apresente uma hipótese que seja confirmada e compatível com todas suas observações. Discuta a mesma.

Experiência 2

1. Qual a relação entre densidade e peso específico?

2. Uma tira de metal de 10 cm × 2 mm × 2 mm pesa 10,8 g. Provas suplementares indicam que o metal é puro. Qual o metal? Quantas moléculas existem na espessura da tira metálica?

3. Sugira um processo de laboratório baseado nas diferenças de densidade, que poderia servir na separação de uma mistura de magnésio e bismuto em pó.

Experiência 4

1. Suponha que se uma substância sofre uma modificação de estrutura, houve uma transformação química (ou reação). Que tipo de observações de laboratório serão úteis para decidir se ocorreu uma reação química?

2. Decida, para cada um dos casos seguintes, se ocorreu uma reação química e justifique a sua resposta.

- Quando se verte um líquido XY lentamente num líquido AB, forma-se uma quantidade considerável de espuma.
- Quando um "becher" contendo água morna é aquecido aparecem bolhas na água a uma temperatura abaixo do PE da mesma.
- Quando se abre uma garrafa de refrigerante e verte-se o conteúdo da mesma num "becher", liberta-se um gás.

d) O líquido Q é amarelo e o líquido P é azul. Misturando-se Q e P forma-se um líquido verde.

e) Misturando-se 25 ml de um líquido W com 30 ml de um líquido Z, obtém-se uma solução cujo volume é 50 ml.

f) 1 grama de cloreto de sódio é dissolvida em 100 ml de água.

3. Se não se observa nenhuma modificação, pode-se dizer que não ocorreu uma reação química? Explique.

4. Todas as reações químicas foram concluídas durante as suas observações? Explique.

Experiência 5

1. Poder-se-ia supor que a queima de magnésio em oxigênio seria diferente da queima em ar? Explique.

2. É necessário fornecer energia ao magnésio e ao ar para iniciar a reação? Sim ou não e por quê.

3. Como se poderia obter evidências experimentais para determinar se alguma energia se desprende quando o magnésio e o ar reagem entre si?

Experiência 6

1. O que obteremos se adicionarmos 6 ml de uma solução de cloreto de sódio à 3 ml de uma solução de nitrato de prata?

2. Pode citar alguma evidência experimental que indique a possível formação de nitrato de sódio?

3. Seus resultados poderiam ser diferentes, se você usasse concentrações diferentes de cloreto de sódio e de nitrato de prata?

Experiência 7

* 1. Qual seria a quantidade de iodeto de chumbo formado se:

- 5,0 ml de solução de nitrato de chumbo são adicionados a 6,0 ml de solução de iodeto de potássio.

b) 12,0 ml de solução de nitrato de chumbo são adicionados a 6,0 ml de solução de iodeto de potássio.

c) 2,0 ml de solução de nitrato de chumbo são adicionados a 12,0 ml de solução de iodeto de potássio?

* 2. Quando se adiciona uma solução de nitrato de chumbo a 6,0 ml de uma solução de iodeto de potássio, a altura do precipitado formado é de 14,0 mm. Qual o volume da solução de nitrato de chumbo utilizado?

* 3. Qual a quantidade mínima de cada reagente que seria necessária para dar um precipitado de iodeto de chumbo de 18,0 mm. O que aconteceria se a quantidade de um ou de ambos os reagentes fosse aumentada?

* 4. Como se poderia modificar a experiência de modo que o volume total da mistura de reação fosse a mesma em todos os casos? Qual a informação adicional que se poderia obter a partir desse estudo?

* Suponha que os dados experimentais que aparecem nestas questões foram obtidos com suas soluções e equipamentos.

Experiência 8

1. Que prova experimental você pode apresentar para provar a pureza do SiO₂ isolado?

2. A eficiência deste processo de separação poderia aumentar se usássemos água fervente? Explique.

Experiência 9

* 1. Qual a variação de temperatura que se observaria se a 100 ml de água, se adicionasse:

- 100 ml de ácido clorídrico.
- 50 ml de ácido clorídrico.

* 2. Quando a 50 ml de água, se adicionou 50 ml de uma solução de ácido clorídrico de concentração desconhecida, o ΔT observado foi de + 5,6° C. Qual era a concentração da solução de ácido clorídrico?

* 3. No caso n.º 1, 50,0 ml de solução de HCl cuja concentração era de 109,4 g/1000 ml de solução, foi adicionado a 50,0 ml de água. No caso n.º 2, 50,0 ml de ácido clorídrico cuja concen-

tração era de 54,7 g/1000 ml da solução, foi adicionada a 50,0 ml de água. O calor despreendido em ambos os casos, será o mesmo? Explique.

* 4. Qual modificação poderia ser feita afim de elevar ao dobro a variação de temperatura obtida na mistura de 50 ml de ácido clorídrico com 50 ml de água?

* Suponha que os dados experimentais que aparecem ou que são usados nestas questões foram obtidos empregando seus processos, suas soluções e seus equipamentos.

Experiência 11

1. Qual o arranjo mais provável para um modelo que representasse o metano num sistema contendo 4 esferas externa e uma interna? Justifique sua resposta baseando-se em informações obtidas no laboratório.

2. Utilizando seus dados apresente uma justificativa para o modelo da molécula de flúor, apresentada no texto na pág. 50.

3. Suas considerações sobre a geometria do par eletrônico podem fornecer alguma informação na comparação do HF, H₂O, NH₃?

Experiência 12

1. As velocidades de formação do cloreto de hidrogênio, do ácido clorídrico e da amônia são proporcionais às suas velocidades de difusão?

2. As relações das velocidades de difusão seriam as mesmas, se o tubo estivesse em posição vertical em vez da posição horizontal?

3. Qual o efeito que a concentração exerce sobre a velocidade de difusão?

Experiência 13

1. Um litro de oxigênio efunde através de um pequeno orifício em 20 minutos. O tempo necessário para um litro de etano efundir através do mesmo orifício, à mesma temperatura e pressão, é de 19,4 minutos. Pode a massa molecular do etano ser calculada a partir destes dados? Se assim fôr, qual a massa molecular do etano?

2. Um certo volume de oxigênio efunde através de um pequeno orifício em 30 minutos. Qual o tempo necessário para que o mesmo volume de CO₂, à mesma temperatura e pressão, efunda através do mesmo orifício?

Experiência 14

1. Quantas calorias foram absorvidas por 200 ml de água que foram colocadas no calorímetro no início da experiência?

2. Discuta as possíveis fontes de erro desta experiência. Sugira modificações no esboço da experiência que poderiam alterar a transferência de calor.

Experiência 15

* 1. Qual o calor de condensação do vapor de água em Kcal/mol. O calor de condensação do vapor de água em Kcal/mol é igual ao calor de vaporização de água em Kcal/mol? Explique.

* 2. O calor perdido pela condensação do vapor resfriado à temperatura da água no calorímetro poderia ser levado em conta para calcular o calor de vaporização? Como isto poderia afetar o valor obtido para o calor de condensação?

3. A partir dos seguintes dados experimentais calcule o calor de vaporização do álcool etílico e do benzeno. O aparelho usado para colher estes dados consiste de um balão de destilação ligado a um tubo de saída colocado num tubo de ensaio, que por sua vez, por meio de uma rôlha, é imerso no calorímetro contendo 200 ml de água.

O processo empregado foi vaporizar o líquido do frasco de destilação e condensar o vapor no tubo de ensaio colocado no calorímetro. Registrou-se o aumento da temperatura da água no calorímetro.

	Alcool Etilico	Benzeno
Massa do tubo de ensaio	17,95 g	17,95 g
Massa do tubo de ensaio mais destilado	43,95 g	67,95 g
Temperatura inicial da água no calorímetro	12,5° C	16,6° C
Temperatura ambiente	26,0° C	29,0° C
Temperatura final da água no calorímetro	43,4° C	43,2° C
** Constante do calorímetro ou equivalente da água	15,0 cal/° C	15,0 cal/° C
P. E.	78,4° C	80,1° C
Calor específico	0,65 cal/g/° C	0,44 cal/g/° C

4. Como explicar o fato do calor de vaporização do benzeno, da água e do álcool etílico serem diferentes?

* Suponha que os dados experimentais que aparecem nestas questões foram obtidos de suas próprias experiências.

** Valores que incluem o do próprio calorímetro, tubo de destilação e termômetro.

Experiência 16

1. São dados os seguintes dados experimentais:

Composto	Solubilidade (g/100 g solvente a 20° C)		
	n-hexano	água	acetona
1	29,6	0,0	0,1
2	0,0	30,1	1,0
3	3,4	4,2	12,3
4	14,1	0,0	6,2
5	0,0	46,2	0,0

- Coloque os 5 compostos na ordem decrescente de polaridade.
- Se todos os 5 compostos (1, 2, 3, 4, 5) têm aproximadamente a mesma massa molecular, qual deles apresentaria maior P. E.? Qual o composto que seria mais solúvel em álcool etílico?

2. São dados os seguintes dados experimentais:

Composto	Solubilidade (g/100 g solvente a 20° C)		
	Benzeno	Água	Metanol
6	4,2	24,3	1,9
7	1,2	7,2	14,3
8	0,02	25,2	4,7
9	19,2	1,3	7,8
10	0,0	24,8	0,2

Coloque os 5 compostos na ordem decrescente de suas polaridades. Indique as limitações deste arranjo. Cite um trabalho experimental complementar que poderia estabelecer a ordem de polaridade.

Experiência 20

1. Use o modelo das nuvens eletrônicas do NH_3 , H_2O e HF para determinar qual dos 3 pares possíveis daria um produto de reação mais estável. Você encontraria, no seu trabalho de laboratório, evidências que concordam ou discordam destas experiências?

2. Qual outro processo experimental poder-se-ia usar para saber se ocorreu uma reação química?

Experiência 21

1. A concordância entre sua tabela e a forma longa da tabela é acidental ou a semelhança é suficiente para supor uma causa fundamental? Se elas são semelhantes, porque não são iguais?

2. Comparando todas as tabelas preparadas das várias listas, determine quais as famílias que mais vezes aparecem em duplicata na tabela longa. Existem famílias que não são duplicatas em nenhuma tabela? Existem elementos dentro de uma família que não estão incluídos nos retângulos?

3. Repita a questão 2, mas examine os períodos em lugar das famílias.

4. Faça um gráfico dos dados na Fig. 10 - 11 da seguinte maneira. Divida o eixo X em 32 unidades que representam a eletronegatividade de 0,8 (na origem) até 4,0, em décimos. Divida o eixo Y em 6 partes iguais, representando os períodos. Represente no gráfico uma família de cada vez, pondo o símbolo de cada elemento na posição correta no ponto correspondente ao valor da sua eletronegatividade. Trace uma reta ligando o símbolo de cada membro da família ao próximo mais abaixo. Compare este gráfico com a tabela periódica convencional.

Experiência 22

* 1. Qual o aumento de temperatura que se observa se:

- 100 ml de solução de NaOH 1,0 M reagem com 100 ml de solução de HCl 0,7 M?
- 200 ml de solução de NaOH 1,0 M reagem com 200 ml de solução de HCl 1,0 M?

* 2. Quando 100 ml de uma solução de HCl foi adicionado a 100 ml de uma solução de NaOH 1,0 M a temperatura aumentou de 6,5° C; qual a concentração da solução de HCl?

* 3. Qual o volume de HCl 0,8 M que foi adicionado a 200 ml de NaOH 1,0 M para provocar uma variação de temperatura de + 5,3° C?

Suponha que os dados experimentais nestas questões foram obtidos com o seu próprio trabalho experimental.

Experiência 24

1. Quando se torce um fio de cobre para cima e para baixo, ele se torna quente, duro, quebradiço e finalmente quebra. Explique.

2. Levando em conta a estrutura metálica, dê uma explicação para os seguintes fatos:

- uma moeda de prata e uma de ouro contêm ambas 10 % de cobre.
- o cobre de pureza 99,0 % não é suficientemente bom para ser usado como condutor elétrico. Deve ser 99,95 % puro.
- as conexões de cobre, nos interruptores, devem conter mais que 2 % de berílio.

3. A primeira vista, deveria se esperar que a reação do arame de cobre com excesso de enxôfre (1) elevaria o cobre ao seu estado máximo de oxidação (2) destruiria a forma da amostra por causa da reação química. A reação produz um produto em forma de fio, quebradiço com 80 % de cobre em peso aproximadamente. Apresente uma explicação baseada em considerações estruturais.

4. Quantos tamanhos diferentes de buracos encontram-se num cubo centrado nas faces? Quantos de cada tipo existem por esfera numa célula elementar?

113	Fr Ro	7s	104	Ac	6d	112	Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Ei Fm Mv 102 103	5f	4f	Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Ds Ho Er Tm Yb Lu
118	Tl Pb Bi Po At Rn	6p	104	La	5d	112	Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg			
	In Sn Sb Te I Xe	5p		Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd	4d					
	Ga Ge As Se Br Kr	4p		Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	3d					
	Al Si P S Cl A	3p								
	B C N O F Ne	2p								
	Li Be	2s								
	H He	1s								
	Cs Ba	6s								
	Rb Sr	5s								
	K Ca	4s								
	Na Mg	3s								

ÍNDICE GERAL

(não inclui o Guia de Laboratório)

A

- Acetamida
formação a partir da amonólise do cloreto de acetila, 350
- Acetato de etila
formação a partir de etanol e ácido acético, 341-2
ponto de ebulição, 343
uso, 342
- Acetato de isoamila
ponto de ebulição, 343
- Acetato de n-octila
ponto de ebulição, 343
uso, 343
- Acetato de n-propila
formação a partir de cloreto de acetila e álcool n-propílico, 350
usos, 343
- Acetileno
calor de formação, 149
energia de combustão, 148
- Acetonitrila
momento dipolar, 304
ponto de ebulição, 304
- Ácidos (Capítulo XIV)
efeito do átomo central na força, 335
constante de ionização, 336
forças relativas, 294
ligações, 296, 300
reação com os álcoois, 339, 340
- Ácidos amonofosfóricos
formação, 352
- Ácidos aquoamomossulfúricos
formação, 353
- Ácidos carboxílicos
nomenclatura, 336
propriedades físicas, 337
propriedades químicas, 338
reação com metais, 338
reação com sais, 338
- Ácido acético
como agente desidratante, 337
constante de ionização, 295, 300, 336
densidade, 336
dímero, 337
formação pela hidrólise do cloreto de acetila, 350
ponto de ebulição, 322, 336
ponto de fusão, 336
reação com água, 295
reação com etanol, 341, 342
solubilidade em água, 336
- Ácido adípico
ponto de fusão, 336
constante de ionização, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido benzossulfônico
ponto de fusão, 338
reação com magnésio, 338
solubilidade em água, 338
- Ácido butírico
densidade, 336
constante de ionização, 336
ponto de ebulição, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido cítrico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido clorídrico
constante de ionização, 300
estrutura eletrônica, 212
- Ácido clorossulfônico
formação a partir da hidrólise do oxocloreto de enxofre, 352
ponto de ebulição, 332, 352
síntese, 332
- Ácido dicloroacético
constante de ionização, 300
- Ácido esteárico
densidade, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido fórmico
constante de ionização, 322, 336
densidade, 336
ponto de ebulição, 322, 336
ponto de fusão, 336
reação com ácidos halogenídricos, 296
reação com zinco, 338
solubilidade em água, 336
- Ácido fosfórico
constante de ionização, 351
estrutura eletrônica, 210, 212
- Ácido fluofosfórico
síntese, 332
- Ácido glutárico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido hipobromoso
constante de ionização, 300
- Ácido hipocloroso
constante de ionização, 299, 300
- Ácido hipoiódoso
constante de ionização, 300
- Ácido láctico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido malônico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido monocloraacético
constante de ionização, 300
- Ácido monocloraopropiônico
constante de ionização, 300
- Ácido oxálico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido palmítico
densidade, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido perclórico
constante de ionização, 300
- Ácido propiônico
constante de ionização, 336
densidade, 336
ponto de ebulição, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido sclenioso
constante de ionização, 300
- Ácido sucínico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido sulfâmico
formação pela amonólise do ácido clorossulfônico, 353
ponto de fusão, 353
solubilidade em água, 353
- Ácido sulfúrico
constante de ionização, 300
estrutura eletrônica, 212
reação com álcoois, 212
- Ácido sulforoso
constante de ionização, 300
- Ácido tartárico
constante de ionização, 336
ponto de fusão, 336
solubilidade em água, 336
- Ácido teluroso
constante de ionização, 300
- Ácido tereftálico
reação com 1,2 -etanodiol, 343
- Ácido tricloroacético
constante de ionização, 300
- Actínio
configuração eletrônica, 220
- Água
abundância, 304
ângulo de ligação, 136
composição, 24
como agente de resfriamento, 307
constante dielétrica, 347
capacidade calorífica, 307
calor de fusão, 307
calor de reação, 146
calor de vaporização, 307
caráter neutro, 303
constante de ionização, 300
como solvente, 310
decomposição, 25, 146
densidade, 12, 308, 347
eletrolise, 25, 312
energia de dissociação, 74
energia de organização, 155
estados físicos, 11
estrutura eletrônica, 212
estrutura molecular, 76, 134, 136
formação a partir de hidrogênio e oxigênio, 25, 76, 77, 146
formação do vapor, 24
modelo, 48
momento dipolar, 304, 347
ponto de ebulição, 12, 48, 74, 357, 304, 322, 346
ponto de fusão, 12, 259, 346, 357
ponto triplo, 357
reação como ácido e como base, 347
reação com cloreto de hidrogênio, 286
reação com ferro, 346
reação com metais, 315
reação com sódio, 346
solubilidade em gasolina, 182
síntese, 310
tamanho da molécula, 312
veja também: hidratação
hidratos
hidrólise
gelo
vapor d'água
- Água do oceano
elementos que contém, 310
- Álcoois (Capítulo XVI)
nomenclatura, 320
pontos de ebulição, 322, 323
pontos de fusão, 323
propriedades físicas, 322
propriedades químicas, 323, 324
reação com ácido sulfúrico, 324
reações com ácidos, 339
reações com cloreto de cálcio, 323
reações com cloreto de hidrogênio, 323
reações com haletos de fósforo, 324
- Alcoólise
comparação com amonólise e hidrólise, 348
de haletos covalentes, 330
de oxihaleto covalentes, 332
- Alcóxido
formação, 322
- Algarismos significativos
definição, 360
- Alumínio
calor de fusão, 308
calor de vaporização, 308

capacidade calorífica, 307
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 133
eletronegatividade, 228
níveis eletrônicos de energia, 127
potenciais de ionização, 214, 369
raio atômico covalente, 369
solubilidade no cobre, 179
solubilidade na prata, 179

Amideto de sódio
preparação, 346

Amônia
ângulos de ligação, 137
calor de formação, 307
calor de fusão, 259
calor de vaporização, 308
capacidade calorífica, 307
constante dielétrica, 347
decomposição, 27, 78
densidade, 27, 347
energia de combustão, 148
energia de dissociação, 78
estrutura eletrônica, 212
estrutura molecular, 137
modelo, 49
momento dipolar, 347
odor, 27
pontes de hidrogênio, 305
ponto de ebulição, 27, 48, 259, 304, 347
ponto de fusão, 27, 259, 347
propriedades físicas, 27
reação como ácido e como base, 347
reação com ácido estearico, 348
reação com ácido sulfúrico, 348
reação com cloreto de hidrogênio, 27, 386
reação com magnésio, 347
reação com sódio, 347
símbolos estruturais, 141
síntese, 77, 366
solubilidade em água, 27
solução aquosa, 27
uso como refrigerante, 308

Amonólise
comparação com hidrólise e alcoolise, 348, 350

Ampère, André Marie (1775-1836)
unidade de electricidade, 33, 359

Análise volumétrica
descrição, 294

Angström, Anders Jonas (1814-1874)
unidade de comprimento, 47, 263

Antimônio
configuração eletrônica, 219

Ângulos de ligação
na água, 136
na amônia, 134, 136
na arsina, 136
na fosfina, 136
na estibina, 136
no sulfeto de hidrogênio, 136

Ar
densidade, 55
tempo de efusão, 55

Área
medida de, 356

Arrhenius, Svante August (1859-1927)
teoria ácido-base, 290-3

Argônio
calor de fusão, 307
calor de vaporização, 307
configuração eletrônica, 133
energia de vaporização, 67
massa molecular, 67
níveis eletrônicos de energia, 127
ponto de ebulição, 67, 259
ponto de fusão, 259
potenciais de ionização, 67
raio atômico covalente, 369

Arsênio
configuração eletrônica, 213
semi-condutividade, 176

Arsina
ângulos de ligação, 137
ponto de ebulição, 304, 305

Avogadro, Amadeo (1776-1856)
hipótese, 58, 59
número, 64

B

Balança analítica, 9
Bário

condutividade atômica, 147
configuração eletrônica, 219
potenciais de ionização, 223

Barômetro
funcionamento, 358

Barreira de energia
definição, 46, 47

Bases, *veja* Ácidos

Bateria
equação para, 197
estoque de energia produzida, 197

Becquerel, Henri (1852-1908)
descoberta da radioatividade do urânio, 36

Benzeno
calor de formação, 149
calor de fusão, 308
calor de vaporização, 308
capacidade calorífica, 307
energia de combustão, 141

Berílio
configuração eletrônica, 131
eletronegatividade, 369
ligações covalentes, 212
modelo cristalino, 65
níveis eletrônicos de energia, 127
orbitais híbridos, 137
potenciais de ionização, 40, 214, 222, 369
raio atômico covalente, 361
raio iônico, 311

Bico de Bunsen
ilustração, 28
luminosidade, 76
operação, 28
reação da chama, 148

Boyle, Robert (1627-1691)
lei, 59
teoria ácido-base, 288
teoria atômica, 8

Boro de tantálio
densidade, 178
dureza, 178

Boro de titânio
densidade, 178
dureza, 178

Boro de tungstênio (III)
ponto de fusão, 178

Boro de tungstênio (VI)
densidade, 178
dureza, 178

Boro de vanádio
densidade, 178
dureza, 178

Boro de zircônio
densidade, 178

Boro
configuração eletrônica, 131
eletronegatividade, 369
níveis eletrônicos de energia, 127
orbitais híbridos, 137
potenciais de ionização, 40, 214, 369
quantidade na água do oceano, 310
raio atômico covalente, 369

Brometo de amônio
solubilidade em água, 188

Brometo de bário
solubilidade em água, 187

Brometo de cálcio
solubilidade em água, 188

Brometo de cério
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Brometo de estrôncio
solubilidade em água, 188

Brometo de fósforo (III)
côr, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de ebulição, 327
ponto de fusão, 327

Brometo de fósforo (V)
côr, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de fusão, 327

Brometo de hidrogênio
caráter iônico parcial, 263
distância de ligação, 263
formação a partir de hidrogênio e bromo, 275, 285
momento dipolar, 264
ponto de ebulição, 304
reação com o ion permanganato, 269
reação com água, 295
solubilidade em água, 269

Brometo de lítio
ponto de fusão, 228

solubilidade em água, 188
Brometo de magnésio
solubilidade em água, 188

Brometo de potássio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Brometo de rádio
solubilidade em água, 188

Brometo de rubídio
ponto de fusão, 222
solubilidade em água, 188

Brometo de sódio
ponto de fusão, 228
reação com ácido sulfúrico, 267
solubilidade em água, 315

Bromo
configuração eletrônica, 219
côr, 271
estado físico, 271
ocorrência, 271
ponto de ebulição, 271
preparação, 270, 271
quantidade na água do oceano, 310
raio atômico covalente, 271
reação com água, 271
reação com metano, 162

1 - Bromobutano
ponto de ebulição, 324

Brønsted, Johannes Nicolaus (1879-1947)
teoria ácido-base, 12, 13, 290, 291, 294

n - Butano
energia de formação, 322
ponto de ebulição, 155

1 - Butanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323

2 - Butanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323

Butirato de etila
ponto de ebulição, 343
uso, 343

C

Cádmio
configuração eletrônica, 219
solubilidade em prata, 179

Cálcio
configuração eletrônica, 131, 216, 217
densidade, 194
eletronegatividade, 369
níveis eletrônicos de energia, 127
potenciais de ionização, 214, 221, 369
quantidade na água do oceano, 310
raio atômico covalente, 369
raio iônico, 311

Calor
descrição, 144
de formação, 149
de reação, 146, 147
de solução, 144
liberação de calor na reação de magnésio e oxigênio, 23, 24
medida, 357

Calor específico
definição, 23
do ferro, 23

Calor de formação
tabela, 149

Calor de fusão
definição, 307
da água, 308
da amônia, 308
do argônio, 308
do alumínio, 308
do benzeno, 308
do etanol, 308
do fluoreto de sódio, 308
do glicerol, 308

Calor de neutralização
veja neutralização, calor de

Calor de vaporização
definição, 307
da água, 308
da amônia, 308
do alumínio, 308

do argônio, 308
do benzeno, 308
do etanol, 308

Caloria
definição, 24, 358

Calorímetro
definição, 24
diagrama, 23
uso, 173

Capacidade calorífica
definição, 307
da água, 307
da amônia, 307
do etanol, 307
do alumínio, 307
do benzeno, 307
do glicerol, 307
do metano, 307

Caráter iônico parcial das ligações
definição, 263
dos haletos de hidrogênio, 263

Carbamato de etila
formação a partir do clorocarbonato de etila e amônia, 350
reação com amônia, 350

Carbeto de alumínio
reação com água, 266

Carbeto de tantálio
dureza, 178
ponto de fusão, 178

Carbeto de titânio
dureza, 178
ponto de fusão, 178

Carbeto de tungstênio
dureza, 178
ponto de fusão, 178

Carbeto de vanádio
dureza, 178

Carbeto de zircônio
dureza, 178
ponto de fusão, 178

Carbonato de bário
decomposição, 21
formação, 20, 21

Carbonato de cálcio
cristal, calcita, 16

Carbonato de potássio
como agente desidratante, 311

Carbonato de sódio
hidrato, 311

Carbono
configuração eletrônica, 133, 134
covalência, 212
formação a partir de metano e oxigênio, 28
níveis eletrônicos de energia, 127
orbitais híbridos, 137
potenciais de ionização, 40, 214, 369
raio atômico covalente, 369
reação com oxigênio, 20, 21, 148
veja, coque
diamante
grafite

Carga elétrica
atração, 31, 36
descrição, 31, 36
medida, 32
repulsão, 31, 36

Carvão
transferência de energia, 15

Catálise
definição, 159
mecanismos, 159, 160

Celsius, Anders (1701-1744)
escala de temperatura, 357

Cementita
como composto intersticial, 177

Cério
configuração eletrônica, 219

Cerotato de miricila
uso, 343

Césio
condutividade atômica, 174
configuração eletrônica, 219
potenciais de ionização, 221

Chama
bico de Bunsen, 27

Chumbo
condutância atômica, 174
purificação com zinco fundido, 169

Cianeto de hidrogênio
como solvente, 185
constante dielétrica, 185

Ciência
definição, 8

Cientista
criação, 7
definição, 7, 8
método de trabalho, 7, 8

Cloretos
covalência, propriedades físicas, 327

Cloreto de acetila
alcoolise, 350
amonólise, 350
hidrólise, 350

Cloreto de alumínio
hidrato, 311
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de fusão, 327
síntese, 329

Cloreto de amônio
calor de formação, 149
formação a partir de amônia e cloreto de hidrogênio, 27
solubilidade em água, 188

Cloreto de antimônio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
hidrólise, 329
momento dipolar, 329
ponto de ebulição, 327, 329
ponto de fusão, 327

Cloreto de antimônio (V)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de ebulição, 327
ponto de fusão, 327

Cloreto de arsênio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
momento dipolar, 264
ponto de ebulição, 166, 259, 264, 304
potenciais de ionização, 166
preparação, 266, 267
reação com etanol, 324
reação com amônia, 27, 286, 295
reação com ion hidrogenocarbonato, 286
reação com ion fluoreto, 286
reação com ion hidroxila, 286, 295
reação com ion permanganato, 269
reação com iodo, 162
reação com água, 286, 295
solubilidade em água, 266

Cloreto de lítio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de magnésio
eletrólise, 195
hidrato, 311
estrutura do hidrato, 311, 312
ligação iônica, 210
solubilidade em água, 188

Cloreto de manganês (II)
densidade, 194

Cloreto de metila
ponto de ebulição, 323
energia de dissociação, 68
veja também monoclorometano

Cloreto de metileno
energia de dissociação, 58
veja também diclorometano

Cloreto de níquel (II)
densidade, 194

Cloreto de nitrila
veja oxiclreto de nitrogênio (V)

Cloreto de nitrosila
veja oxiclreto de nitrogênio (III)

Cloreto de potássio
estrutura cristalina, 192
densidade, 194
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de prata
formação, 189

Cloreto de rádio
solubilidade em água, 188

Cloreto de rubídio
ponto de fusão, 222
solubilidade em água, 188

Cloreto de estrôncio
solubilidade em água, 188

Cloreto de ferro (II)
densidade, 194

Cianeto de hidrogênio
como solvente, 185
constante dielétrica, 185

Ciência
definição, 8

Cientista
criação, 7
definição, 7, 8
método de trabalho, 7, 8

Cloretos
covalência, propriedades físicas, 327

Cloreto de acetila
alcoolise, 350
amonólise, 350
hidrólise, 350

Cloreto de alumínio
hidrato, 311
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de fusão, 327
síntese, 329

Cloreto de amônio
calor de formação, 149
formação a partir de amônia e cloreto de hidrogênio, 27
solubilidade em água, 188

Cloreto de antimônio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
hidrólise, 329
momento dipolar, 329
ponto de ebulição, 327, 329
ponto de fusão, 327

Cloreto de antimônio (V)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de ebulição, 327
ponto de fusão, 327

Cloreto de arsênio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
momento dipolar, 264
ponto de ebulição, 166, 259, 264, 304
potenciais de ionização, 166
preparação, 266, 267
reação com etanol, 324
reação com amônia, 27, 286, 295
reação com ion hidrogenocarbonato, 286
reação com ion fluoreto, 286
reação com ion hidroxila, 286, 295
reação com ion permanganato, 269
reação com iodo, 162
reação com água, 286, 295
solubilidade em água, 266

Cloreto de lítio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de magnésio
eletrólise, 195
hidrato, 311
estrutura do hidrato, 311, 312
ligação iônica, 210
solubilidade em água, 188

Cloreto de manganês (II)
densidade, 194

Cloreto de metila
ponto de ebulição, 323
energia de dissociação, 68
veja também monoclorometano

Cloreto de metileno
energia de dissociação, 58
veja também diclorometano

Cloreto de níquel (II)
densidade, 194

Cloreto de nitrila
veja oxiclreto de nitrogênio (V)

Cloreto de nitrosila
veja oxiclreto de nitrogênio (III)

Cloreto de potássio
estrutura cristalina, 192
densidade, 194
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de prata
formação, 189

Cloreto de rádio
solubilidade em água, 188

Cloreto de rubídio
ponto de fusão, 222
solubilidade em água, 188

Cloreto de estrôncio
solubilidade em água, 188

Cloreto de ferro (II)
densidade, 194

Cianeto de hidrogênio
como solvente, 185
constante dielétrica, 185

Ciência
definição, 8

Cientista
criação, 7
definição, 7, 8
método de trabalho, 7, 8

Cloretos
covalência, propriedades físicas, 327

Cloreto de acetila
alcoolise, 350
amonólise, 350
hidrólise, 350

Cloreto de alumínio
hidrato, 311
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de fusão, 327
síntese, 329

Cloreto de amônio
calor de formação, 149
formação a partir de amônia e cloreto de hidrogênio, 27
solubilidade em água, 188

Cloreto de antimônio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
hidrólise, 329
momento dipolar, 329
ponto de ebulição, 327, 329
ponto de fusão, 327

Cloreto de antimônio (V)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de ebulição, 327
ponto de fusão, 327

Cloreto de arsênio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
momento dipolar, 264
ponto de ebulição, 166, 259, 264, 304
potenciais de ionização, 166
preparação, 266, 267
reação com etanol, 324
reação com amônia, 27, 286, 295
reação com ion hidrogenocarbonato, 286
reação com ion fluoreto, 286
reação com ion hidroxila, 286, 295
reação com ion permanganato, 269
reação com iodo, 162
reação com água, 286, 295
solubilidade em água, 266

Cloreto de lítio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de magnésio
eletrólise, 195
hidrato, 311
estrutura do hidrato, 311, 312
ligação iônica, 210
solubilidade em água, 188

Cloreto de manganês (II)
densidade, 194

Cloreto de metila
ponto de ebulição, 323
energia de dissociação, 68
veja também monoclorometano

Cloreto de metileno
energia de dissociação, 58
veja também diclorometano

Cloreto de níquel (II)
densidade, 194

Cloreto de nitrila
veja oxiclreto de nitrogênio (V)

Cloreto de nitrosila
veja oxiclreto de nitrogênio (III)

Cloreto de potássio
estrutura cristalina, 192
densidade, 194
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de prata
formação, 189

Cloreto de rádio
solubilidade em água, 188

Cloreto de rubídio
ponto de fusão, 222
solubilidade em água, 188

Cloreto de estrôncio
solubilidade em água, 188

Cloreto de ferro (II)
densidade, 194

Cianeto de hidrogênio
como solvente, 185
constante dielétrica, 185

Ciência
definição, 8

Cientista
criação, 7
definição, 7, 8
método de trabalho, 7, 8

Cloretos
covalência, propriedades físicas, 327

Cloreto de acetila
alcoolise, 350
amonólise, 350
hidrólise, 350

Cloreto de alumínio
hidrato, 311
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de fusão, 327
síntese, 329

Cloreto de amônio
calor de formação, 149
formação a partir de amônia e cloreto de hidrogênio, 27
solubilidade em água, 188

Cloreto de antimônio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
hidrólise, 329
momento dipolar, 329
ponto de ebulição, 327, 329
ponto de fusão, 327

Cloreto de antimônio (V)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de ebulição, 327
ponto de fusão, 327

Cloreto de arsênio (III)
densidade, 327
diferença de eletronegatividades, 327, 329
momento dipolar, 264
ponto de ebulição, 166, 259, 264, 304
potenciais de ionização, 166
preparação, 266, 267
reação com etanol, 324
reação com amônia, 27, 286, 295
reação com ion hidrogenocarbonato, 286
reação com ion fluoreto, 286
reação com ion hidroxila, 286, 295
reação com ion permanganato, 269
reação com iodo, 162
reação com água, 286, 295
solubilidade em água, 266

Cloreto de lítio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de magnésio
eletrólise, 195
hidrato, 311
estrutura do hidrato, 311, 312
ligação iônica, 210
solubilidade em água, 188

Cloreto de manganês (II)
densidade, 194

Cloreto de metila
ponto de ebulição, 323
energia de dissociação, 68
veja também monoclorometano

Cloreto de metileno
energia de dissociação, 58
veja também diclorometano

Cloreto de níquel (II)
densidade, 194

Cloreto de nitrila
veja oxiclreto de nitrogênio (V)

Cloreto de nitrosila
veja oxiclreto de nitrogênio (III)

Cloreto de potássio
estrutura cristalina, 192
densidade, 194
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Cloreto de prata
formação, 189

Cloreto de rádio
solubilidade em água, 188

Cloreto de rubídio
ponto de fusão, 222
solubilidade em água, 188

Cloreto de estrôncio
solubilidade em água, 188

Cloreto de ferro (II)
densidade, 194

ponto de ebulição, 327
 ponto de fusão, 327
 Cloreto de selênio (II)
 diferença de eletronegatividades, 327
 ponto de ebulição, 327, 329
 Cloreto de selênio (IV)
 diferença de eletronegatividades, 327
 ponto de fusão, 327
 Cloreto de sódio
 calor de dissociação, 193
 como fonte de cloreto de hidrogênio, 267
 comparação com metano, 182, 184
 condutividade, 189
 cor, 193
 densidade, 12, 193
 diferença de eletronegatividades, 326
 eletrólise, 189, 190, 196
 energia de dissolução, 185, 186
 energia reticular, 185
 estrutura cristalina, 192, 193
 estrutura molecular, 182, 184, 192
 halita, 16
 ligações iônicas, 210, 227
 mecanismo do processo de dissolução, 184, 185
 ponto de ebulição, 12, 182, 193, 326
 ponto de fusão, 12, 16, 193, 228, 326
 reação com ácido sulfúrico, 267
 solubilidade em água, 19, 182, 188, 326
 solubilidade em amônia, 326
 solubilidade em gasolina, 182
 solubilidade em dissulfeto de carbono, 326
 solubilidade em etanol, 326
 solubilidade em éter, 326
 solubilidade em metanol, 326
 Cloreto de sulfúria
 veja oxocloreto de enxofre (VI)
 Cloreto de telúrio (II)
 diferença de eletronegatividades, 327, 329
 ponto de ebulição, 327, 329
 ponto de fusão, 327
 Cloreto de telúrio (IV)
 diferença de eletronegatividades, 327
 ponto de ebulição, 327
 ponto de fusão, 327
 Cloreto de tionila
 veja oxocloreto de enxofre (IV)
 Cloreto de titânio (IV)
 densidade, 327
 diferença de eletronegatividades, 327
 ponto de ebulição, 327
 ponto de fusão, 327
 síntese, 329
 Cloreto de urânio
 veja oxocloreto de urânio (VI)
 Cloreto de vanádio
 densidade, 194
 Cloreto de zinco
 densidade, 194
 Cloreto de zircônio (IV)
 alcoolise, 330
 diferença de eletronegatividades, 326
 hidrólise, 329
 ponto de ebulição, 326
 ponto de fusão, 326
 solubilidade em água, 326
 solubilidade em amônia, 326
 solubilidade em dissulfeto de carbono, 326
 solubilidade em etanol, 326
 solubilidade em éter, 326
 solubilidade em metanol, 326
 Cloro
 calor de dissociação, 193
 calor de vaporização, 193
 configuração eletrônica, 133
 cor, 193, 271
 densidade, 193
 energia de dissociação, 78, 161, 162
 eletronegatividade, 296, 297, 369
 estado físico, 371
 molécula, 60, 61
 níveis eletrônicos de energia, 127
 ocorrência, 271
 ponto de ebulição, 193, 271
 ponto de fusão, 193
 potencial de ionização, 214, 369
 preparação, 271
 raio atômico, 194
 reação com hidrogênio, 61, 162
 reação com ion hidroxila, 272
 reação com metano, 161
 reação com água, 272
 reação com metais, 272
 solubilidade em água, 272
 hidrólise, 350
 Clorocarbonato de etila
 formação a partir de oxocloreto de carbono e etanol, 350
 Clorocetano
 ponto de ebulição, 324
 usos, 324
 1 - Clorobutano
 ponto de ebulição, 324
 Clorofórmio
 energia de dissociação, 78
 formação a partir de diclorometano e cloro, 28
 Clorometano
 ponto de ebulição, 324
 usos, 324
 veja também cloreto de metila
 1 - Cloropropano
 ponto de ebulição, 324
 2 - Cloropropano
 ponto de ebulição, 324
 Cobalto
 condutividade atômica, 174
 configuração eletrônica, 217
 densidade, 194
 Cobre
 condutividade atômica, 174
 condutividade elétrica, 174, 175
 configuração eletrônica, 217
 densidade, 194
 reação com íon prata, 197, 201
 solubilidade no alumínio, 179
 solubilidade no gálio, 179
 solubilidade no silício, 179
 solubilidade no zinco, 179
 Combinação
 definição, 12
 Combustão
 definição, 148, 149
 energia de reação, 148, 149
 Composição química
 definição, 13
 Compostos iônicos
 condutividade, 189, 190
 formação, 192, 193
 solubilidade, 184, 188
 veja também ligação iônica
 Condensação
 descrição, 11
 Condutância atômica
 tabela, 174
 Condutibilidade elétrica
 através dos gases, 33, 37
 de compostos covalentes, 189
 de compostos iônicos, 189, 190
 de cloreto de sódio, 189, 190
 de metais, 165, 174, 175
 Configuração eletrônica
 dos elementos, 21-36, 216, 217
 recorrência periódica, 131, 132
 regra para construção de modelos, 130, 131
 relação com os números atômicos, 132, 211
 tabela, 126, 128
 Conservação da massa
 lei de Lavoisier, 26
 Conservação dos átomos
 lei da definição, 26
 Constante dielétrica
 definição, 184
 Constante de ionização
 dos ácidos, 295
 tabela, 300
 Coque
 reação com vapor d'água, 315
 Cór
 relação com a temperatura, 365
 Corrente elétrica através dos gases
 cor, 37
 descrição, 37
 sob pressão reduzida, 37
 Corrente elétrica
 definição, 36
 unidade (ampère), 36, 359
 Coulomb, Charles Augustus (1736-1806)
 leis, 32, 42, 43, 185
 Covalência
 do carbono, 212
 definição, 212

D

do fósforo, 212
 do nitrogênio, 212
 do silício, 212
 Criolita
 como solvente na eletrólise do alumínio, 270
 para pesquisa do flúor, 270
 Criptônio
 configuração eletrônica, 213
 eletronegatividade, 369
 potencial de ionização, 369
 raio atômico covalente, 369
 Cristais
 de açúcar, 64
 de sal de cozinha, 64
 Crômio
 condutância atômica, 174
 configuração eletrônica, 217
 densidade, 194
 Cupreto de magnésio
 ponto de fusão, 166
 Curie, Marie (1867-1934) e Pierre (1859-1906)
 isolamento dos elementos radioativos, 36
 Dacron
 formação a partir do ácido tereftálico e etanodiol, 343
 Dalton, John (1766-1844)
 teoria atômica, 8, 12
 Debye, Peter, J. W. (1884-)
 medida do momento dipolar, 261
 Decomposição
 definição, 12
 Densidade
 definição, 57
 da água, 12
 do ar, 55
 do cloreto de sódio, 12
 do diamante, 12
 do dióxido de carbono, 55
 dos gases, 56
 do grafite, 12
 do hélio, 55
 do hidrogênio, 55
 medida, 356
 dos metais e seus cloretos, 194
 do naftaleno, 12
 do oxigênio, 55
 do sulfato de magnésio, 12
 Descartes, René (1596-1650)
 teoria atômica, 8
 Detergentes
 usos, 324
 Diamante
 densidade, 12
 ilustração, 20
 níveis de energia, 174
 ponto de fusão, 12
 propriedades físicas, 20
 reação com oxigênio, 20
 Diclorodifluorometano
 calor de vaporização, 308
 ponto de ebulição, 308
 emprêgo como líquido refrigerante, 308
 Diclorometano
 formação a partir de clorofórmio e cloro, 28
 Difração de raios X
 determinação da estrutura cristalina, 192
 Dióxido de carbono
 densidade, 55
 energia de ativação, 156
 energia de sublimação, 66
 estrutura molecular, 76
 formação a partir de carbono e oxigênio, 21
 formação pela decomposição de carbonato de bário, 21
 modelo, 76
 peso molecular, 66
 ilustração, 20, 76
 solubilidade em água, 269
 temperatura de sublimação, 66
 Diodicloreto de tungstênio
 cor, 328

E

ponto de fusão, 328
 síntese, 332
 Dióxido de enxofre
 densidade, 166
 ponto de ebulição, 166
 ponto de fusão, 166
 potencial de ionização, 166
 Dióxido de silício
 reação com fluoreto de hidrogênio, 269
 Distância interatômica
 medida, 222
 veja também raio atômico
 Dissulfeto de ferro (II)
 cristal de pirita, 16
 1 - Dodecanol
 densidade, 323
 ponto de ebulição, 323
 ponto de fusão, 323
 solubilidade em água, 323
 "Duriron"
 composição, 179
 densidade, 179
 ponto de fusão, 179
 usos, 179
 Edison, Thomas Alva (1847-1931)
 desenvolvimento da luz incandescente, 37
 Efeito fotoelétrico
 descrição, 35
 diagrama, 35
 Efunção, veja gases
 Einstein, Albert (1879-1955)
 relação da energia da luz com a frequência, 364
 Elemento químico
 definição, 12
 Elementos não-metálicos
 posição na tabela periódica, 221
 propriedades, 221
 raio atômico, 223
 Eletricidade
 estática, 31
 medidas, 359
 Eletrólise
 descrição, 12
 da água, 310
 do cloreto de cobre, 194, 196
 do cloreto de sódio, 189
 mecanismo, 194, 196
 Elétron
 atração pelo próton, 43
 carga, 35
 descoberta, 36
 massa, 35, 73
 nuvem de carga, 43
 propriedades, 42
 Elétron-volt
 definição, 260
 Eletronegatividade
 escala de Paulling, 369
 medida, 227
 periodicidade, 228
 relação com a força dos ácidos, 300
 relação com as ligações covalentes polares, 257
 relação com os números de oxidação, 202
 relação com o tamanho do átomo, 227
 tabela, 228
 Energia
 medida, 359
 transferência, 15
 Energia de ativação
 definição, 156
 diagramas, 156
 Energia de combustão
 tabela, 148
 Energia de dissociação
 relação com o calor de formação, 150
 relação com a energia de ligação, 150
 tabela, 78
 Energia de ionização
 descrição, 38
 do hidrogênio, 44
 medidas, 38, 39
 Energia de ligação
 definição, 150
 relação com a energia de dissociação, 151, 153
 relação com a energia de reação, 151
 tabela, 153
 Energia de organização
 definição, 155
 Energia de reação
 cálculo, 148
 descrição, 146
 endotérmica e exotérmica, 151
 na formação dos haletos de hidrogênio, 267, 285
 nas mudanças de estado, 149
 nas soluções, 150
 relação com a energia livre, 154, 156, 284
 relação com a energia de organização, 156, 284
 Energia de vaporização
 descrição, 155
 tabela, 67
 Energia cinética
 descrição, 144
 Energia cinética dos gases
 conservação nas colisões moleculares, 57
 dependência da massa e velocidade, 58
 dependência da temperatura, 57, 60
 Energia elétrica
 descrição, 144
 Energia livre
 cálculo, 153
 célula para medida, 197
 definição, 153
 medidas, 155
 mudanças nas reações iônicas, 197, 202
 mudanças relacionadas com a concentração, 200
 na formação dos haletos de hidrogênio, 285
 relação com a concentração, 276, 278
 relação com o potencial elétrico, 200
 relação com a constante de equilíbrio, 284
 relação com a energia de organização, 155, 284
 relação com a pressão, 278
 relação com a energia de reação, 153, 155, 284
 Energia livre padrão
 definição, 279
 Energia potencial
 descrição, 155
 Enxofre
 configuração eletrônica, 133
 energia de combustão, 148
 níveis eletrônicos de energia, 122
 potencial de ionização, 214, 369
 raio atômico covalente, 369
 Enzimas
 como catalisadores, 160
 Equação química
 descrição, 22
 Equilíbrio químico, 282, 283
 Escândio
 configuração eletrônica, 215
 Espectro contínuo
 produção, 364
 relação com a interação de átomos e moléculas, 368
 relação com a ionização, 368
 Espectro descontínuo
 observado em gases a temperatura elevadas, 364
 produção, 364
 relação com os níveis de energia, 367
 Espectro eletromagnético
 descrição, 366
 diagrama, 366
 Espectroscópio de massa
 operação, 63
 uso para determinação de massas atômicas, 63
 Espectroscopia
 descrição, 124
 relação com a estrutura atômica, 124
 Estanho
 condutância atômica, 174
 configuração eletrônica, 219
 Estearato de sódio
 como agente emulsificante, 338
 Ésteres
 nomenclatura, 342
 ocorrência, 342
 veja também esterificação
 Esterificação
 definição, 341

F

descrição, 399, 341
 equilíbrio, 341
 veja também ésteres
 Estibina
 ângulos de ligação, 137
 ponto de ebulição, 305
 Estrôncio
 condutância atômica, 174
 configuração eletrônica, 219
 Estrutura atômica
 descrição e histórico, 36, 37, 40
 Estrutura cristalina
 empacotamento denso, 167
 dos metais, 167
 do cloreto de potássio, 192
 do cloreto de sódio, 192
 planos de clivagem, 184
 raio-X
 retículo cúbico de faces centradas, 168
 retículo cúbico de corpo centrado, 169
 retículo hexagonal denso, 167
 retículo iônico, 192
 Etano
 calor de formação, 149
 energia de combustão, 148
 energia de formação, 155
 ponto de ebulição, 264, 322
 1, 2 - Etanodiol
 reação com ácido tereftálico, 343
 Etanol
 calor de fusão, 307
 calor de vaporização, 307
 capacidade calorífica, 307
 densidade, 323
 ponto de ebulição, 323
 ponto de fusão, 323
 reação com ácido acético, 341
 solubilidade em água, 323
 Éter metílico
 ponto de ebulição, 323
 Etileno
 calor de formação, 149
 Fahrenheit, Gabriel Daniel (1686-1736)
 escala de temperatura, 357
 Ferros
 calor específico, 23
 condutância atômica, 174
 configuração eletrônica, 216
 densidade, 166, 194
 energia de combustão, 148
 ponto de ebulição, 166
 ponto de fusão, 166
 potencial de ionização, 166
 Fissão
 descoberta, 26
 Flúor
 configuração eletrônica, 133
 cor, 270
 eletronegatividade, 289, 369
 energia de dissociação, 74
 energia de vaporização, 67
 estado físico, 270
 estrutura e modelo molecular, 50, 73
 estrutura e modelo atômico, 49
 níveis eletrônicos de energia, 127
 ocorrência, 270
 peso molecular, 67
 ponto de ebulição, 67, 264, 267
 potenciais de ionização, 40, 214, 369
 preparação, 270
 raio atômico covalente, 270, 369
 reação com água, 273
 reação com metais, 272
 1 - Fluorbutano
 ponto de ebulição, 324
 Fluoreto de bário
 solubilidade em água, 188
 Fluoreto de cério
 ponto de fusão, 228
 solubilidade em água, 188
 Fluoreto de estrôncio
 solubilidade em água, 188
 Fluoreto de fósforo (III)
 cor, 327
 diferença de eletronegatividades, 327
 ponto de ebulição, 327
 ponto de fusão, 327

Fluoreto de fósforo (V)
côr, 327
diferença de eletronegatividades, 327
ponto de fusão, 327

Fluoreto de hidrogênio
caráter iônico parcial, 263
distância da ligação, 263
energia de dissociação, 78
estrutura molecular, 48, 134
formação a partir de hidrogênio e flúor, 215, 275
modelo, 48
momento dipolar, 264
pontes de hidrogênio, 305
ponto de ebulição, 48, 259, 304
ponto de fusão, 259
preparação, 266
reação com água, 266, 297
reação com amônia, 297
reação com dióxido de silício, 269
reação com ion permanganato, 269
solubilidade em água, 268
uso como solvente do vidro, 269

Fluoreto de lítio
energia de dissolução, 78
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Fluoreto de magnésio
solubilidade em água, 188

Fluoreto de metila
momento dipolar, 304
ponto de ebulição, 304

Fluoreto de potássio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Fluoreto de rubídio
ponto de fusão, 228
solubilidade em água, 188

Fluoreto de sódio
calor de fusão, 308
estrutura, 51
modelo cristalino, 51
ponto de ebulição, 52
ponto de fusão, 52, 228
reação com ácido sulfúrico, 267
solubilidade em água, 188

Fôrças polares
descrição, 67

Formiato de metila
ponto de ebulição, 343
uso, 343

Fôrma química
definição, 22
relação com a capacidade de combinação dos elementos, 210

Fosfina
ângulo de ligação, 136
estrutura eletrônica, 212
ponto de ebulição, 259, 304
ponto de fusão, 259

Fosfato de tricresila
síntese, 332
uso, 332

Fósforo
configuração eletrônica, 133
eletronegatividade, 369
níveis de energia eletrônicos, 127
potencial de ionização, 259
raio atômico covalente, 369

Fotosíntese
descrição, 15

Fóton
definição, 368

Frâncio
descoberta, 220

Franklin, Benjamin (1706-1790)
estudo da corrente elétrica, 33
experiência com eletricidade estática, 33

Franklin, Edward Curtis (1862-1937)
estudo do sistema de compostos, 348

Frequência da luz
definição, 365, 368
relação com a velocidade e o comprimento de onda, 365, 368

G

Gálio
configuração eletrônica, 216
semi-condutividade, 176
solubilidade no cobre, 179

Gás
definição, 54
gás natural, 28
Gás d'água
formação a partir de vapor d'água e coque, 315
Gases, efusão dos
descrição, 54
medida, 54

Gelo
comportamento das moléculas durante a fusão, 310
densidade, 308
ponto de fusão, 9, 357

Gelo seco
veja dióxido de carbono sólido

Germânio
configuração eletrônica, 213
semi-condutividade, 176

Glicerol
calor de fusão, 307
capacidade calorífica, 307

Glicol etilênico
uso, 308

Gliptal
formação a partir de glicerol e ácido ftálico, 345

Grafite
densidade, 12
energia de organização, 156
energia de sublimação, 66
ilustração, 20
peso molecular, 66
ponto de fusão, 12
propriedades físicas, 20
reação com hidrogênio, 155
reação com oxigênio, 20-21
temperatura de sublimação, 66

Grau
definição, 357

Grupo funcional
descrição, 317

H

Haber, Fritz (1868-1934)
processo de síntese da amônia, 26

Háfnio
configuração eletrônica, 219

Haletos
pontos de fusão dos haletos de metais alcalinos, 228

Haletos de alquila
formação, 324
propriedades físicas, 324
usos, 324

Haletos covalentes
alcoólise, 330
definição, 326
hidrólise, 329
propriedades físicas, 327
reações, 329
síntese, 329

Haletos de hidrogênio
como fonte de elétrons, 269
como fonte de íons haleto, 269
como fontes de prótons, 269
formação, 275
oxidação com permanganato, 269
preparação, 266
reações, 269
veja também:
brometo de hidrogênio
cloreto de hidrogênio
fluoreto de hidrogênio
iodeto de hidrogênio

Halogênios
pontos de fusão, 228
preparação, 270
propriedades, 220-270
reações, 272-273
reação com água, 272
reação com bases fortes, 272
reação com metais, 272-273
reações com outros halogênios, 272
veja também
bromo
cloro
flúor, iodo

Hélio
configuração eletrônica, 130
densidade, 55
estrutura atômica, 46
energia de vaporização, 67
forças de van der Waals, 67-68, 265
ionização, 46
massa molecular, 67
modelo, 46, 67
níveis eletrônicos de energia, 127
ocorrência, 46
partículas alfa, 36
relação com acidez, 313
ponto de ebulição, 47, 67, 259, 265
ponto de fusão, 265
potenciais de ionização, 40, 214, 369
raio atômico covalente, 369
tempo de efusão, 55

Heptano
energia de formação, 155

1-Heptanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323

Hexafluoreto de urânio
energia de sublimação, 65
formação, 269
peso molecular, 65
ponto de ebulição, 269
temperatura de sublimação, 65

Hexano
energia de formação, 155

1-Hexanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 12
propriedades físicas, 20
solubilidade em água, 323

Hibridação
descrição, 137

Hidratos
estrutura, 311
formação, 311
uso como agentes secantes, 312
veja também hidratação

Hidratação
água de, 311
fatores que a governam, 312
relação com a carga iônica, 312
relação com o raio iônico, 312
veja também hidratos

Hidreto de alumínio
ponto de fusão, 259

Hidreto de berílio
estrutura molecular, 257
orbitais híbridos, 137
polimerização, 257
ponto de fusão, 259

Hidreto de bismuto
ponto de ebulição, 305

Hidreto de boro
dimerização, 257
ponto de ebulição, 259
ponto de fusão, 259

Hidreto de lítio
carga iônica, 257
energia de dissociação, 78
ponto de ebulição, 259
ponto de fusão, 259
preparação, 265
reação com água, 265
uso para transporte de hidrogênio, 266

Hidreto de magnésio
ponto de fusão, 259

Hidreto de silício
estrutura eletrônica, 212
ponto de ebulição, 259, 304
ponto de fusão, 259

Hidreto de sódio
ponto de fusão, 259

Hidretos
dos elementos do grupo V, 304
dos elementos do grupo VII, 260
dos elementos do segundo período, 259
dos elementos do terceiro período, 259
preparação, 265
reação com água, 266

Hidrocarbonetos
energia de formação, 155
energia livre, 155
processo de "cracking", 155

Hidrogênio
configuração eletrônica, 130

densidade, 27-55
eletronegatividade, 61
energia de combustão, 148
energia de dissociação, 74
energia de ionização, 46
energia de organização, 156

Hidrólise
comparação com alcoólise e amonólise, 348
de haletos covalentes, 329
de oxihaletos covalentes, 332
mecanismo, 313
relação com acidez, 313

Hidróxido de bário
reação com dióxido de carbono, 20

Hipótese
descrição, 7, 19, 20, 41

I

Incandescente
veja lâmpada

Indicador
definição, 294
veja também titulação

Índio
condutância atômica
configuração eletrônica, 219
solubilidade em prata, 174

Insulina
descoberta, 8, 9

Iodeto de cézio
ponto de fusão, 228

Iodeto de hidrogênio
caráter iônico parcial, 261
constante de ionização, 295
energia de formação, 285
energia livre de dissociação, 153, 275, 280, 285
formação a partir de hidrogênio e iodo, 275, 284
momento dipolar, 260
ponto de ebulição, 304
preparação, 266
reação com íon permanganato, 269
solubilidade em água, 269

Iodeto de lítio
ponto de fusão, 228

Iodeto de potássio
ponto de fusão, 228

Iodeto de rubídio
ponto de fusão, 228

Iodeto de sódio
ponto de fusão, 188
reação com ácido sulfúrico, 267

Iodo
configuração eletrônica, 219
côr, 270
estado físico, 270
ocorrência, 270
ponto de ebulição, 270
preparação, 272
quantidade na água do oceano, 310
raio atômico covalente, 270
reação com hidrogênio, 275, 282, 285

1-Iodobutano
ponto de ebulição, 324

Íon
definição, 38, 43
separação, 189

Íon acetato
hidrólise, 313

Íon alumínio
acidez na forma hidratada, 313
tamanho, 312

Íon hidrogenocarbonato
reação com cloreto de hidrogênio, 285

Íon brometo
tamanho, 225, 311

Íon carbonato
estrutura, 139
hidrólise, 313
reação com íon cálcio, 275

Íon cloreto
no cloreto de sódio, 210
no cloreto de magnésio, 210
raio, 194
tamanho, 229, 311

Íon cobre
reação com hidrogênio, 197, 199

Íon fluoreto
estrutura, 49

J

Joule, James Prescott (1818-1889)
medida de trabalho, 357, 360

K

Kelvin, William Thompson (1824-1907)
escala de temperatura, 60, 357

L

Latão
calor específico, 179
composição, 179
densidade, 179
ponto de fusão, 179

Lâmpada elétrica
descrição, 37
diagrama, 34

Lantânio
configuração eletrônica, 219

Laurilsulfato de sódio
formação, 324
uso como detergente, 324, 338

Lavoisier, Antoine Laurent (1743-1794)
lei da conservação da massa, 27

Lei periódica
definição, 210
história, 210

Lewis, Gilbert Newton (1875-1946)
símbolos estruturais das moléculas, 140, 288, 290, 299, 346
teoria ácido-base, 289

Ligação covalente
definição, 46, 54
fôrça, 303
no flúor, 50, 54
no fluoreto de hidrogênio, 49
no hidrogênio, 49
nos íons poliatômicos, 226
no tetracloreto de silício, 212
raios covalentes, 223
relação com os orbitais s, 134

Ligação covalente coordenada
definição, 289

Ligação covalente polar (Capítulo XII)
descrição, 260
estimativa da polaridade, 261
relação com a eletronegatividade, 257, 260

Ligação iônica (Capítulo X)
definição, 51
ilustração, 51
no cloreto de magnésio, 210
no cloreto de sódio, 210
no fluoreto de sódio, 51
relação com a eletronegatividade, 227

Ligação metálica (Capítulo IX)
definição, 51
descrição, 170
diagrama, 6

Ligação química
descrição, 13
diagrama, 6

Ligação s-s
descrição, 134

Ligação s-p
descrição, 134

Ligas
estruturais, 178
intersticiais, 178
tabela, 179

Lítio
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 131
eletronegatividade, 369
potencial de ionização, 39, 214, 221, 369
raio atômico covalente, 369

Logaritmos, 373
cálculos, 463, 465
definição, 463

Lowry, Thomas Martin (1814-1936)
teoria ácido-base, 290, 294, 356

Lucrétius (96?-55 A. C.)
"de Rerum Natura", 9

Luz
absorção, 364, 368
emissão, 364, 368
natureza corpuscular, 367
natureza ondulatória, 365, 367
velocidade, 360, 365

M

Magnésio
condutância atômica, 174
densidade, 166
eletronegatividade, 369
energia de combustão, 148
ilustração, 24
níveis atômicos de energia, 127
ponto de ebulição, 166
ponto de fusão, 166
propriedades físicas, 24
quantidade no oceano, 310
raio atômico covalente, 369
reação com água, 314
reação com oxigênio, 24

Manganês
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 216
densidade, 194

Massa
descrição, 9
medida, 357

- Massa atômica
determinação pela composição química, 62
determinação pela espectroscopia de massa, 62
do cloro, 62
do hidrogênio, 61
do oxigênio, 61
relação com o número atômico, 62, 213
- Matéria
definição, 9
propriedades, 9, 11
- Medidas
imprecisão, 360
sistema inglês, 355
sistema métrico, 355, 361
- Mendeleev, Dimitri Ivanovich (1834-1907)
formulação da tabela periódica, 78, 210
- Mercúrio
densidade, 359
uso em barômetros, 359
- Metabolismo
descrição, 15
- Metais (Capítulo IX)
brilho, 165
condutividade elétrica, 165
estrutura cristalina, 167, 173
opacidade, 165
posição na tabela periódica, 221
propriedades, 51, 165, 177
solubilidade em metais, 168
raios atômicos, 222
- Metais alcalinos
pontos de fusão, 229
propriedades, 220
- Metais alcalino-terrosos
propriedades, 220
- Metal Babbit
composição, 179
ponto de fusão, 179
usos, 179
- Metal de Wood
calor específico, 179
composição, 179
densidade, 179
ponto de fusão, 179
usos, 179
- Metano
capacidade calorífica, 307
comparação com o fluoreto de sódio, 182
energia de dissociação, 74
energia de combustão, 148
energia de formação, 150, 155
energia de organização, 156
energia de reação, 155
energia de vaporização, 67
estrutura molecular, 48, 75
modelo, 49, 75
orbitais híbridos, 137
peso molecular, 67
ponto de ebulição, 48, 67, 75, 182, 259, 304, 322
ponto de fusão, 259
preparação, 265
reação com bromo, 162
reação com cloro, 150, 161
reação com nitrogênio, 74
reação com oxigênio, 27, 74, 149
solubilidade, 182
- Metanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 322
ponto de fusão, 323
reação com cloreto de cálcio, 323
reação com sódio, 323
solubilidade em água, 323
- 2-Metil-1-propanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323
- 2-Metil-2-propanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
reação com sódio, 322
solubilidade em água, 323
- Método científico, 8, 19
- Metro
definição, 355
- Meyer, Julius Lothar (1830-1895)
tabela periódica, 210
- Millikan, Robert Andrews (1868-1953)
determinação da carga eletrônica, 35
- Mistura
definição, 11
- Modelos
amônia, 49, 131, 136
berílio, 131
boro, 131
cálcio, 131
carbono, 133
cristais, 65
dióxido de carbono, 76
flúor, 49, 77, 133
fluoreto de hidrogênio, 48
gases, 57, 63
hélio, 46, 130
hidrogênio, 43, 45, 130, 136
íon carbonato, 140
líquidos, 67
lítio, 131
metano, 49, 75, 138
monóxido de carbono, 72
neônio, 47, 132
nitrogênio, 72, 133
oxigênio, 73, 77, 132, 136
trifluoreto de boro, 138
de nuvens eletrônicas, 41, 51
orbital, 125, 142
- Moeda de prata
composição, 179
densidade, 179
ponto de fusão, 179
uso, 179
- Moissan, Ferdinand Frederic Henri (1852-1907)
eletrólise do fluoreto de potássio, 270
- Mol
definição, 64
- Moléculas polares
descrição, 67
- Molibdênio
configuração eletrônica, 219
- Momento dipolar
cálculo, 261
definição, 261
haletos de hidrogênio, 263
medida, 261
- Monoclorometano
calor de formação, 149
formação a partir de metano e cloro, 28
- Monóxido de carbono
energia de ativação, 156
energia de dissociação, 73
energia de vaporização, 67
estrutura molecular, 67
modelo, 72
peso molecular, 67
- Monoxitetracloro de tungstênio
côr, 328
ponto de ebulição, 328
ponto de fusão, 328

N

- Naftaleno
densidade, 12
ponto de ebulição, 12
ponto de fusão, 12
- Neônio
configuração eletrônica, 132
energia de vaporização, 67
estrutura atômica, 48
modelo, 47
níveis eletrônicos de energia, 127
ocorrência, 47
peso molecular, 67
ponto de ebulição, 46, 48, 67, 259, 264
ponto de fusão, 259
potencial de ionização, 40, 214, 369
raio atômico covalente, 369
- Neutralização
calor de, 290
descrição, 290
- Nêutron
definição, 63
massa, 63
relação com o peso e o número atômico, 63

- Newton, Sir Isaac (1642-1727)
modelo gravitacional, 71
unidade de pressão, 357
- Níquel
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 216
densidade, 194
- Nióbio
configuração eletrônica, 219
- Nitrato de amônio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de bário
solubilidade em água, 188
- Nitrato de berílio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de cério
solubilidade em água, 188
- Nitrato de estrôncio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de lítio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de magnésio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de potássio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de prata
na pesquisa de íon cloreto, 189
- Nitrato de rádio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de rubídio
solubilidade em água, 188
- Nitrato de sódio
solubilidade em água, 188
- Nitroto de tantalio
dureza, 178
ponto de fusão, 178
- Nitroto de titânio
densidade, 178
dureza, 178
ponto de fusão, 178
- Nitroto de vanádio
densidade, 178
dureza, 178
ponto de fusão, 178
- Nitroto de zircônio
densidade, 178
dureza, 178
ponto de fusão, 178
- Nitrogênio
como componente do ar, 26
configuração eletrônica, 133, 136
densidade, 27
eletronegatividade, 289, 369
energia de dissociação, 72, 74
energia de vaporização, 67
estrutura atômica, 72
formação a partir de amônia, 27
modelo, 72
níveis eletrônicos de energia, 127
peso molecular, 67
ponto de ebulição, 27, 67
ponto de fusão, 27
potencial de ionização, 40, 214, 369
propriedades físicas, 25
reação com hidrogênio, 27, 77, 150
reação com metano, 74
solubilidade em água, 27
- Níveis de energia
diagrama, 368
nos isoladores, 174
nos metais, 171
relação com o espectro descontínuo, 368
- Níveis eletrônicos de energia
divisão em sub-níveis, 126
ilustração, 129
relação com energias de ionização, 125
relação com orbitais, 126, 128
tabela, 127
- Nível quântico
relação com a energia de ionização, 126
relação com o orbital, 128
- Nomenclatura
ácidos carboxílicos, 336
íons complexos, 363
óxidos de ferro, 362
oxianions, 363
vários compostos de carbono, 321
vários compostos inorgânicos, 362
sistema Stock, 362
sistema Stock-Werner, 362

- Núcleos atômicos
descrição, 43
tamanho, 36, 38
- Número atômico
definição, 63
relação com a configuração eletrônica, 132
relação com a massa atômica, 213
relação com o potencial de ionização, 214
relação com o volume atômico, 213
- Número de coordenação
definição, 168
- Números de oxidação
carga, 203
definição, 202
determinação, 204
relação com a nomenclatura Stock, 204
uso, 204
- Número quântico
azimutal, 126
definição, 126
magnético, 126
principal, 125
spin, 128
- Nuvem eletrônica
descrição, 43

O

- Octano
combustão, 310
energia de formação, 155
- 1-Octanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323
- 1-Octadecanol
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323
- Orbital
definição, 124, 126, 128, 132, 134
forma, 137
híbrido, 137
orientação, 140
- Ostwald, Wilhelm (1853-1932)
teoria atômica, 12
- Ouro
condutância atômica, 174
condutividade elétrica, 174
configuração eletrônica, 219
quantidade na água do oceano, 310
reação com oxigênio, 24
- Ouro branco
densidade, 179
uso, 179
- Oxiácidos
ligações, 299
de cloro, 299
do nitrogênio e do fósforo, 348
relação entre força e eletronegatividade, 299
- Oxícloreto de carbono
alcoólise, 332, 350
amonólise, 348
côr, 328
densidade, 328
hidrólise, 332
ponto de ebulição, 328
ponto de fusão, 328
síntese, 331
- Oxícloreto de enxofre (IV)
côr, 328
densidade, 328
hidrólise, 332
ponto de ebulição, 328
ponto de fusão, 328
uso, 343
- Partículas alfa
descoberta, 36
- Partículas atômicas
veja Elétron, Nêutron, Próton
- Pauli, Wolfgang (1900-)
princípio de exclusão de, 41, 43, 45, 126, 129
- Parcs eletrônicos
ocorrências, 128
relação com orbitais, 130
relação com a estabilidade do átomo, 128
- Pauling, Linus (1901-)
força dos ácidos, 299
- Pentano
energia de formação, 155
ponto de fusão, 328
síntese, 329
- Oxícloreto de molibdênio (VI)
côr, 328
síntese, 332
- Oxícloreto de nitrogênio (III)
alcoólise, 332
côr, 328
hidrólise, 332
ponto de ebulição, 328
ponto de fusão, 328
síntese, 331
- Oxícloreto de nitrogênio (V)
côr, 327
ponto de ebulição, 327
ponto de fusão, 327
- Oxícloreto de selênio (IV)
côr, 328
densidade, 329
ponto de ebulição, 328
ponto de fusão, 329
- Oxícloreto de urânio (VI)
côr, 328
síntese, 332
- Oxícloretos
propriedades físicas, 328
- Oxidação
descrição, 202
do hidrogênio, 202
do magnésio, 202
- Óxido de magnésio
calor de formação, 149
energia de dissociação, 78
formação, 24
ilustração, 24
- Óxido de zinco
côr, 12
densidade, 12
ponto de fusão, 12
solubilidade em gasolina, 182
solubilidade em água, 182
- Oxigênio
configuração eletrônica, 133
densidade, 55
eletronegatividade, 289, 369
energia de dissociação, 74, 76
energia de organização, 155
energia de vaporização, 67
estrutura molecular, 74
formação pela eletrólise da água, 24-27
modelo, 73
níveis eletrônicos de energia, 127
peso molecular, 67
ponto de ebulição, 67, 74
potencial de ionização, 40, 214, 369
propriedades magnéticas, 73
raio atômico covalente, 369
reação com carbono, 20, 148
reação com hidrogênio, 25, 76, 146, 149, 152
reação com magnésio, 23
reação com metano, 27, 74, 76
solubilidade em água, 269
- Oxihaletos covalentes
alcoólise, 332
hidrólise, 332
propriedades, 332
síntese, 330, 332

P

- Paládio
configuração eletrônica, 219
- Palmitato de miricila
ponto de fusão, 343
uso, 343
- Partículas alfa
descoberta, 36
- Partículas atômicas
veja Elétron, Nêutron, Próton
- Pauli, Wolfgang (1900-)
princípio de exclusão de, 41, 43, 45, 126, 129
- Parcs eletrônicos
ocorrências, 128
relação com orbitais, 130
relação com a estabilidade do átomo, 128
- Pauling, Linus (1901-)
força dos ácidos, 299
- Pentano
energia de formação, 155
ponto de ebulição, 323
densidade, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323
- Periodicidade
da eletronegatividade, 227
do número de combinação, 212
do potencial de ionização, 213
do tamanho dos átomos, 224
do tamanho dos íons, 224, 227
do volume atômico, 213
- Peso
definição, 9, 357
- Plank, Max (1858-1947)
constante de, 368
- Plano de deslizamento
descrição, 178
- Plücker, Julius
observação dos raios catódicos, 34
- Polarização
definição, 67
- Polimerização
descrição, 343
ligação cruzada, 343
- Polônio
como fonte de partículas alfa, 36
- Ponte de hidrogênio
descrição, 305
força, 303
- Ponto de ebulição
definição, 184
relação com a força de van der Waals, 263
relação com a estrutura, 184
relação com a energia de vaporização, 67
relação com a interação dipolo-dipolo, 264
relação com a massa molecular, 322
- Ponto de fusão
relação com o número atômico, 79
- Potássio
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 131
densidade, 194
potencial de ionização, 163, 214, 221
quantidade no oceano, 310
reação com água, 315
- Potencial de ionização
definição, 259
dos átomos, 369
relação com número atômico, 79, 214, 259
relação com a carga nuclear, 221
- Prata
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 219
condutibilidade elétrica, 174
- Prata alemã
calor específico, 179
composição, 179
densidade, 179
uso, 179
- Precisão
de medidas, 360
uso de algarismos significativos, 360
- Pressão
definição, 59
dos gases, 59
medida, 357
unidade, 357
- Propano
energia de combustão, 148
energia de formação, 155
- 1-Propanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323
- 2-Propanol
densidade, 323
ponto de ebulição, 323
ponto de fusão, 323
solubilidade em água, 323
- Propriedades físicas
definição, 11, 210
relação com a estrutura, 184
- Propriedades químicas
definição, 210
- Próton
atração por elétrons, 42
núcleo do átomo de hidrogênio, 43

em núcleos, 47
na teoria ácido-base, 290
propriedades, 43
relação com o número atômico, 63
repulsão por outros prótons, 45

Q

Quilograma
definição, 35

R

Radioatividade
descoberta, 36
relação com as partículas alfa, 36
Radical livre
mecanismo, 161
Raios atômicos
na ligação covalente, 223
iônicos, 224, 226
medida, 222
de van der Waals, 223
Raios catódicos
descoberta, 48
Reações ácido-base
comparação com as reações de óxido-redução, 291, 294
ligações, 28
teoria de Arrhenius, 290
teoria de Bronsted-Lowry, 290
teoria de Lewis, 289
Reações de óxido-redução
comparação com as reações ácido-base, 290
Reações químicas (Capítulo II)
Reatividade química, 275
Refrigerante
amônia como, 308
diclorodifluorometano, 308
água, 307
dietilenoglicol, 307
Reticulo cúbico
de corpo centrado, 169
de faces centradas, 167
Ródio
configuração eletrônica, 219
Rouelle, Guillaume François (1703-1770)
uso do termo neutralização, 288
Rubídio
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 159
potencial de ionização, 221
quantidade no oceano, 310
Rutherford, Ernest (1871-1937)
bombardeio com partículas alfa, 36
explicação da estrutura atômica, 36
identificação das partículas alfa, 36

S

Sabão
formação pelos ácidos carboxílicos, 338
uso, 338
Seleneto de hidrogênio
constante de ionização, 297
ponto de ebulição, 304
Selênio
configuração eletrônica, 213
Semi-condutividade
descrição, 175
devido a impurezas, 175-176
intrínseca, 175
Séries homólogas
definição, 320
Série lantanídica
características, 219
Série actinídica
características, 219-220
Silício
configuração eletrônica, 133
eletronegatividade, 369
níveis eletrônicos de energia, 127
potencial de ionização, 369
raio atômico covalente, 369
solubilidade em cobre, 179
Símbolos químicos
definição, 21

Sistema métrico
vantagens sobre o sistema inglês, 356
unidade de comprimento, 355
unidade de massa, 354

Sódio
calor de vaporização, 193
condutibilidade elétrica, 193
côr, 193
configuração eletrônica, 133
densidade, 166, 193
eletronegatividade, 298, 369
energia de ionização, 298
estrutura cristalina, 50, 193
níveis eletrônicos de energia, 127, 173
modelos, 51
ponto de ebulição, 166, 193
ponto de fusão, 166, 193
potencial de ionização, 40, 214, 369
raio atômico covalente, 369
reação com álcoois, 323
reação com água, 315
transmissão da luz, 193

Sol
energia, 15
hélio no, 46

Solda
de encanador, 179
mole, 179

Sólidos
estrutura cristalina, 64
sublimação, 65

Solubilidade
regras gerais, 188
Solução sólida
descrição, 170

Solvatação
descrição, 186

Stock, Alfred
sistema de nomenclatura, 362

Sublimação
dos sólidos, 66
energia, 66
relação com a massa molecular, 66
temperatura, 66
velocidade, 66

Substância pura
definição, 11

Sulfato de alumínio
estrutura eletrônica, 212

Sulfatos
solubilidade em água, 188

Sulfato de cobre
estrutura do hidrato, 312

Sulfato de magnésio
como agente desidratante, 311

Sulfato de sódio
como agente secante, 311

Sulfeto de hidrogênio
ângulo de ligação, 136
constante de ionização, 297, 300
estrutura eletrônica, 212
ponto de ebulição, 311
ponto de fusão, 259

Sulfeto de zinco
na detecção de partículas alfa, 36

T

Tabela periódica
descrição e história, 78
relação com a configuração eletrônica, 133

Tamanho atômico
descrição, 36
periodicidade, 224
raios, 369
relação com a carga nuclear, 222
relação com o número atômico, 213

Tamanho iônico
periodicidade, 224
relação com a hidratação, 312

Tecnécio
configuração eletrônica, 219

Telureto de hidrogênio
constante de ionização, 297, 300

Temperatura
medida, 357
relação com a côr, 365

Teoria atômica
história, 8, 12, 13

Termoeletricidade
descoberta por Edison, 34

Tetrabrometo de carbono
constantes físicas, 327
Tetracloreto de carbono
energia de dissociação, 78
formação de clorofórmio e cloro, 28
propriedades físicas, 327

Tetrafluoreto de carbono
estrutura eletrônica, 212
propriedades físicas, 327

Tetrafluoreto de silício
estrutura eletrônica, 212

Thomson, Joseph John (1856-1940)
descoberta do elétron, 33

Titânio
condutividade atômica, 174

Titulação
definição, 293
indicadores, 293

Tório
condutividade atômica, 174
configuração eletrônica, 219

Trabalho
definição e medida, 359

Transformação química (Capítulos V, VI, VIII)

Transição
elementos de, 216

Tricloreto de boro
alcoólise, 330
estrutura eletrônica, 212
propriedades físicas, 327

Tricloreto de nitrogênio
côr, 327
hidrólise, 329

Trifluoreto de boro
orbitais híbridos, 137

U

Uréia
formação a partir de amônia e oxiclureto de carbono, 348, 350

V

Vanádio
condutância atômica, 174
configuração eletrônica, 216
densidade, 194

Velocidade das reações
descrição, 161
efeito da concentração, 160
efeito da temperatura, 161

Volume atômico
definição, 193, 213
relação com o número atômico, 213
Voltagem elétrica
definição, 36

W

Waals, Johannes Diderick van der (1837-1923)
fôrça de, 66
medida do raio de, 223
relação com o ponto de ebulição, 264

X

Xenônio
configuração eletrônica, 219

Z

Zero absoluto, 60, 357

Zinco
configuração eletrônica, 216
densidade, 194
solubilidade em cobre, 179
emprêgo na purificação do chumbo, 169

Zircônio
configuração eletrônica, 219

