EDUCAÇÃO A DISTÂNCIA

INTRODUÇÃO À QUÍMICA

Ana Luiza de Quadros
Helmuth Guido Luna Siebald
Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho

EDITORA ufmg

INTRODUÇÃO À QUÍMICA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Reitor: Clélio Campolina Diniz
Vice-Reitora: Rocksane de Carvalho Norton

Pró-Reitoria de Graduação

Pró-Reitora: Antônia Vitória Soares Aranha
Pró-Reitora Adjunta: Carmela Maria Polito Braga
Coordenador do Centro de Apoio à Educação a Distância:
Fernando Fidalgo
Coordenadora do Sistema Universidade Aberta do Brasil:
Ione Maria Ferreira de Oliveira

EDITORA UFMG

Diretor: Wander Melo Miranda
Vice-Diretora: Silvana Cóser

Conselho Editorial

Wander Melo Miranda (presidente)
Flávio de Lemos Carsalade
Heloisa Maria Murgel Starling
Márcio Gomes Soares
Maria das Graças Santa Bárbara
Maria Helena Damasceno e Silva Megale
Paulo Sérgio Lacerda Beirão
Silvana Cóser

Ana Luiza de Quadros
Helmuth Guido Luna Siebald
Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho

INTRODUÇÃO À QUÍMICA

1ª reimpressão

Belo Horizonte
Editora UFMG
2007

© 2007, Os autores

© 2007, Editora UFMG
2010, 1ª reimpressão
Este livro ou parte dele não pode ser reproduzido por qualquer meio sem autorização escrita do Editor.

Quadros, Ana Luiza de
Q1i Introdução à química / Ana Luiza de Quadros, Helmuth Guido Luna Siebald, Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho - Belo Horizonte : Editora UFMG, 2007.

211 p. – il. (Educação a Distância)

Inclui referências.
ISBN: 978-85-7041-654-4

1. Química. I. Siebald, Helmuth Guido Luna. II. Carvalho, Maria Eliza Dai de. III. Título. IV. Série

CDD: 540
CDU: 54

Elaborada pela Central de Controle de Qualidade da Catalogação da Biblioteca Universitária da UFMG

Este livro recebeu apoio financeiro da Secretaria de Educação a Distância do MEC.

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO DE TEXTOS DE QUÍMICA: Amary César Ferreira
ASSISTÊNCIA EDITORIAL: Eliane Sousa e Euclídia Macedo
EDITORAÇÃO DE TEXTOS: Maria do Carmo Leite Ribeiro
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO: Lílian de Oliveira
REVISÃO DE PROVAS: Maria do Rosário Alves Pereira e Lílian de Oliveira
PRODUÇÃO GRÁFICA: Warren Marilac
PROJETO GRÁFICO e CAPA: Eduardo Ferreira
FORMATAÇÃO: Warren Marilac

EDITORA UFMG
Av. Antônio Carlos, 6.627 - Ala direita da Biblioteca Central - Térreo
Campus Pampulha - CEP 31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409-4650 - Fax: +55 31 3409-4768
www.editora.ufmg.br / editora@ufmg.br

PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
Av. Antônio Carlos, 6.627 - Reitoria - 6º andar
Campus Pampulha - CEP 31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409-4054 - Fax: +55 31 3409-4060
www.ufmg.br - info@prograd.ufmg.br - educacaoadistancia@ufmg.br

A Educação a Distância (EAD) é uma modalidade de ensino que busca promover inserção social pela disseminação de meios e processos de democratização do conhecimento. A meta é elevar os índices de escolaridade e oferecer uma educação de qualidade, disponibilizando uma formação inicial e/ou continuada, em particular, a professores que não tiveram acesso a esse ensino.

Não se pode ignorar que é fundamental haver, sempre, plena conexão entre educação e aprendizagem. A modalidade a distância é um tipo de aprendizagem que, em especial na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), já está concretizada como um ensino de qualidade. Hoje, a aprendizagem tornou-se, para todos os profissionais dessa universidade envolvidos no programa de Educação a Distância, sinônimo de esforço e dedicação de cada um.

Este livro visa desenvolver no curso a distância os mesmos conhecimentos proporcionados num curso presencial. Os alunos estudarão o material nele contido e muitos outros, que lhe serão sugeridos em bibliografia complementar. É importante terem em vista que essas leituras são de extrema importância para, com muita dedicação, avançarem em seus estudos.

Cada volume da coletânea está dividido em aulas e, em cada uma delas, trata-se de determinado tema, que é explorado de diferentes formas – textos, apresentações, reflexões e indagações teóricas, experimentações ou orientações para atividades a serem realizadas pelos alunos. Os objetivos propostos em cada uma das aulas indicam as competências e habilidades que os alunos, ao final da disciplina, devem ter adquirido.

Os exercícios indicados ao final de cada aula possibilitam aos alunos avaliarem sua aprendizagem e seu progresso em cada passo do curso. Espera-se que, assim, eles se tornem autônomos, responsáveis, críticos e decisivos, capazes, sobretudo, de desenvolver a própria capacidade intelectual. Os alunos não podem se esquecer de que toda a equipe de professores e tutores responsáveis pelo curso estará, a distância ou presente nos polos, pronta a ajudá-los. Além disso, o estudo em grupo, a discussão e a troca de conhecimentos com os colegas serão, nessa modalidade de ensino, de grande importância ao longo do curso.

Agradeço aos autores e à equipe de produção pela competência, pelo empenho e pelo tempo dedicado à preparação deste e dos demais livros dos cursos de EAD. Espero que cada um deles possa ser valioso para os alunos, pois tenho certeza de que vão contribuir muito para o sucesso profissional de todos eles, em seus respectivos cursos, na área da educação em geral do país.

Ione Maria Ferreira de Oliveira
Coordenadora do Sistema Universidade Aberta do Brasil
(UAB/UFMG)

Apresentação 11

UNIDADE 1 – PRINCÍPIO DE REATIVIDADE

Aula 1 Introduzindo a Química: as transformações no tempo histórico 15

Aula 2 Evidenciando algumas reações químicas: azia, escurecimento do ovo e oxidação do ferro 23
2.1 Comi demais! E agora? 23
2.2 Por que o ovo cozido escurece? 25
2.3 Oxidação do ferro (formação de ferrugem) 26

Aula 3 Evidenciando outras reações químicas: a fotossíntese e a combustão 31
3.1 Nutrição dos vegetais 31
3.2 Entendendo a combustão 35

Aula 4 A conservação das massas numa reação química 41
4.1 Lavoisier e a conservação das massas (balanceamento por tentativa) . . . 41
4.1.1 Como lidamos com a conservação das massas? 42
4.2 Equações iônicas simplificadas 44

Aula 5 Conservação das massas: outras formas de balanceamento – íon-elétron e NOX 49
5.1 Reações de oxidação-redução ou reações redox 49
5.2 Balanceamento pelo método íon-elétron 50
5.3 Balanceamento pelo método NOX 52
5.4 E a relação de massa nas reações? 58
5.5 Energia: um breve comentário . . . . . 62 . . . . . .

UNIDADE 2 – A CONSTITUIÇÃO DA MATÉRIA

Aula 6 A teoria atômica da matéria: dos átomos indivisíveis de Dalton às partículas subatômicas 67
6.1 Pensando a estrutura da matéria 67
6.2 A Teoria Atômica de Dalton: um modelo para o átomo 68
6.3 A constituição íntima dos átomos 69
6.3.1 A relação entre a matéria e a eletricidade 70
6.3.2 Os tubos de descarga de Crookes 70
6.3.3 A descoberta do elétron 72
6.3.4 A carga do elétron 73
6.3.5 A carga elétrica positiva e a descoberta do próton 74
6.4 O modelo atômico de Thomson 75

Aula 7 O átomo nuclear 77
7.1 O modelo atômico de Rutherford 77
7.1.1 As observações feitas na experiência 78
7.1.2 A interpretação das observações 78
7.1.3 O dilema do átomo nuclear 79
7.1.4 O que estava incorreto? 79
7.2 A radiação eletromagnética 80
7.2.1 Algumas grandezas importantes das ondas eletromagnéticas . . 81
7.2.2 Interferência de ondas 82
7.2.3 Max Planck: a energia é uma grandeza descontínua! 82
7.2.4 Espectroscopia atômica 83
7.3 O modelo atômico de Bohr 86
7.3.1 Os elétrons: responsáveis pela absorção e emissão de energia 86
7.3.2 A dedução teórica da equação de Rydberg 87
7.3.3 O postulado de Bohr sobre a quantização de energia 88
7.3.4 A determinação da energia quantizada de um elétron 90
7.3.5 A equação de Rydberg 91
7.3.6 Absorção e emissão de energia eletromagnética 93
7.3.7 O surgimento da mecânica quântica 93
7.3.8 A dualidade partícula-onda 93
7.3.9 A relação de Louis de Broglie 94
7.3.10 O princípio de incerteza de Heinsenberg 95
7.3.11 A difração do elétron 96
7.3.12 Ondas estacionárias 97
7.3.13 A equação de onda de Erwin Schrödinger para o elétron . . . 98
7.3.14 Propriedades da função de onda do elétron 99
7.3.15 A equação de Schrödinger e o átomo de hidrogênio 99
7.3.16 A função de onda e o princípio de incerteza 100

Aula 8 Os orbitais atômicos e a configuração eletrônica 103
8.1 Os orbitais atômicos 103
8.2 Os números quânticos 104
8.2.1 O número quântico principal 104
8.2.2 O número quântico azimutal ou secundário 105
8.2.3 O número quântico magnético 105
8.2.4 O número quântico spin 106
8.2.5 Diagramas de superfícies-limite para os orbitais 108
8.2.6 Os números quânticos e os nós 109
8.3 Átomos polieletrônicos 110
8.3.1 O princípio da edificação 110

8.3.2 O princípio da exclusão de Pauli 111
8.3.3 O princípio de Hund ou da multiplicidade máxima 111
8.4 A ordem dos níveis de energia. 111
8.4.1 Configurações eletrônicas no estado fundamental 113
8.4.2 Configuração eletrônica e a notação espectroscópica. 113
8.4.3 Configuração eletrônica e a notação do cerne do gás nobre. . 114
8.4.4 Configuração eletrônica e a notação do Diagrama de Orbitais . . 115
8.4.5 Configurações eletrônicas de ânions e cátions elementares . . 116
8.4.6 Paramagnetismo e diamagnetismo 118
Aula 9 A periodicidade química. 121
9.1 A periodicidade 121
9.1.1 A Moderna Tabela Periódica dos elementos 122
9.1.2 O Número Atômico e a Tabela Periódica 122
9.1.3 A periodicidade das configurações eletrônicas 122
9.1.4 A carga nuclear efetiva, Zef 123
9.1.5 Algumas propriedades periódicas. 125
Aula 10 Ligações químicas. 135
10.1 As ligações químicas 135
10.2 A natureza das ligações químicas. 137
10.2.1 A ligação iônica 137
10.2.2 A ligação covalente 141
10.3 Teorias para explicar a ligação covalente 142
10.3.1 O modelo de Lewis para a ligação covalente 142
10.3.2 Ressonância 146
10.3.3 Ordem e comprimento de ligação 147
10.4 A Teoria da Ligação de Valência – TLV. 149
10.4.1 Hibridização dos orbitais atômicos. 151
10.4.2 Decidindo o tipo de hibridização: o número estéreo 156
10.4.3 A molécula de etileno, $H_2C = CH_2$ 156
10.4.4 A molécula de acetileno, HC ≡ CH 157
10.4.5 As moléculas de água e de amônia. 158
10.5 A Teoria dos Orbitais Moleculares-TOM 159
10.5.1 A molécula de oxigênio 162
10.6 A ligação metálica e a Teoria das Bandas. 163
10.7 Geometria das moléculas: a teoria das repulsões dos pares eletrônicos da camada de valência. 166
Aula 11 Interações químicas. 175
11.1 Interações intermoleculares – Forças de Van der Waals. 175
11.1.1 Íon-dipolo permanente. 175
11.1.2 Íon-dipolo induzido 177
11.1.3 Dipolo permanente-dipolo permanente 178

11.1.4 Dipolo permanente-dipolo induzido 180
11.1.5 Dipolo induzido-dipolo induzido 180

UNIDADE 3 – SOLUÇÕES: UMA FERRAMENTA DO QUÍMICO

Aula 12 Soluções: uma ferramenta do químico 185
12.1 Introduzindo o estudo de soluções: misturas homogênea e heterogênea 185
12.2 Soluções 186
12.2.1 Unidades de concentração 187
12.3 Propriedades coligativas 190
12.3.1 O que é pressão de vapor? 190
12.3.2 O que é osmose? 191
12.3.3 O que é temperatura de ebulição? 192
12.3.4 O que é temperatura de congelamento? 192
12.4 Preparando soluções 193
12.4.1 Preparo de soluções a partir de um soluto sólido 193
12.4.2 Preparo de solução a partir de um soluto líquido de concentração conhecida, em mol/L: diluição 195
12.4.3 Preparo de solução a partir de um soluto líquido concentrado, para o qual conhecemos pureza e densidade . . . 196

Aula 13 Caráter ácido, básico e neutro das soluções 201
13.1 Introdução 201
13.2 Ácidos e bases 201
13.2.1 Teoria da dissociação de Arrhenius 201
13.2.2 Teoria do sistema-solvente: expansão da teoria de Arrhenius 203
13.2.3 Teoria de Brönsted e Lowry 204
13.2.4 Teoria de Lewis 205
13.3 Retomando a dissociação da água 206
13.4 Uma escala para medir a concentração de ácidos e bases 207
13.4.1 A força dos ácidos 208
13.4.2 A força das bases 208
13.4.3 Propriedades ácido-base das soluções salinas 209

Apresentação

Este livro é uma ferramenta de aprendizagem para a disciplina de Fundamentos à Química do curso de Licenciatura em Química – modalidade a distância.

Nele, procuramos evidenciar alguns conceitos fundamentais em Química que permitem compreender o universo observável e o nosso entorno que dele faz parte.

A Unidade 1 trata das transformações químicas. Para tal, usamos alguns exemplos de transformações presentes no nosso dia-a-dia. Também discutimos a massa envolvida nessas transformações. Consideramos este assunto de extrema importância, já que as transformações, tanto naturais quanto as provocadas por interferência humana, fazem parte do nosso mundo.

A Unidade 2 faz uma discussão sobre a teoria atômica e seus modelos. Nela procuramos dar uma visão histórica, mostrando como chegamos ao modelo atual. Também fazemos uma discussão sucinta sobre a Tabela Periódica e algumas propriedades dos elementos químicos, bem como de que maneira estes formam espécies químicas através de ligações químicas.

Na Unidade 3, apresentamos os aspectos mais relevantes das soluções, que são conhecimentos indispensáveis para os químicos e tão necessários para a atividade experimental.

Nossa expectativa é de que este livro contribua de modo decisivo para a sua formação. O texto contempla os primórdios da química como ciência e sua evolução, e o fruto da boa compreensão e assimilação dos conceitos aqui vertidos deve resultar no seu sucesso acadêmico e profissional.

Os Autores

UNIDADE 1
Princípio de Reatividade

Nesta unidade estaremos desenvolvendo os seguintes tópicos:

- Introduzindo a Química: as transformações no tempo histórico;
- Evidenciando reações químicas;
- Conservação da massa nas reações químicas.

Dividimos esta unidade em 5 aulas. Procure aproveitá-las ao máximo e consulte a bibliografia complementar sempre que se fizer necessário.

AULA 1

Introduzindo a Química
As transformações no tempo histórico

Objetivos:
Ao final desta aula você, aluno, deverá:
- Familiarizar-se com a evolução do conhecimento referente às reações químicas.
- Identificar os modelos, tão usados em Química, como forma de explicar o mundo.

Nem mesmo para os seres humanos primitivos as transformações da matéria passavam desapercebidas. Certamente, o que muito impressionava era a queima ou combustão, já que o fogo oferecia uma visão espetacular. A obtenção dos metais a partir dos seus minerais, e promovida pelo fogo, marcou os estágios evolutivos da humanidade, conhecidos como "as eras dos metais" ou Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro. Essas transformações eram consideradas mágicas e povoaram a metalurgia de mitos, deuses e demônios. Foram necessários alguns milênios para que a combustão e a redução dos minérios, para produzir os metais, pudessem ser compreendidas e explicadas.

No século XVIII, Lavoisier explica a combustão ao mesmo tempo em que anuncia a conservação da massa durante uma reação química. Sobre a combustão, ele afirma:

> Há aproximadamente oito dias, descobri que o enxofre, ao queimar, não perdia seu peso mas, ao contrário, o ganhava; [...] Esse aumento de peso provém de uma quantidade prodigiosa de ar que se fixa durante a combustão [...] (*Memória apresentada à Academia de Ciências de Paris*, 1772).

À parte do ar que participa da reação de combustão, Lavoisier denominou de "princípio Oxigênio" ou simplesmente oxigênio, que em grego significa "gerador de ácido", porque ele acreditava que todos os ácidos deveriam ter o elemento oxigênio na sua composição. A teoria sobre a combustão foi anunciada alguns anos mais tarde:

> Arrisco hoje a propor à Academia uma teoria nova sobre a combustão [...] pela qual se explicam muito satisfatoriamente todos os fenômenos da combustão, da calcinação e, mesmo em parte, os que acompanham a respiração dos animais (Lavoisier, *Memória sobre a combustão*, 12 de novembro de 1777).

Sobre a conservação da matéria, ele escreveu:

> Porque nada se cria, nem nas operações da arte nem nas da natureza e pode-se estabelecer, em princípio, que em toda operação há uma quantidade de matéria antes e depois da operação... (Lavoisier. *Tratado Elementar de Química*, 1789)

Quando os antigos se referiam à "arte", era da Química que estavam falando.

Já a explicação da reação de redução dos minérios dando os respectivos metais veio mais tarde. Foi preciso, antes, reconhecer a existência do elétron, admitir a ocorrência da transferência de elétrons entre as espécies químicas, definir o número atômico, conceituar o número de oxidação e, tudo isso, depois da construção da teoria atômica. Esses eventos ocorreram durante o século XIX e início do século XX.

Redução, para os químicos da época de Lavoisier, era entendida como a reação de obtenção do metal a partir de seu minério. Por exemplo, o ferro metálico era obtido por "redução" da hematita, Fe_2O_3. O conceito de número de oxidação, NOX, ainda não existia.

Isso nos remete ao primeiro conceito de átomo que, mesmo sendo especulativo, pode responder uma questão que os gregos se fizeram: como é que o leite, único alimento do recém-nascido, pode se transformar em osso, carne, cabelo, unha, sangue...?

O atomismo de Leucipo e Demócrito (século V a.C.) pretendia explicar os fenômenos em termos de matéria e movimento de átomos individuais que se chocam, se desagregam e se agrupam de diferentes maneiras, de modo a formar os diferentes materiais. Assim, a digestão podia ser explicada como sendo um processo de ruptura dos átomos do leite e reorganização deles em variados arranjos para dar osso, carne, cabelo, unha, sangue etc.

Outra transformação também observada há milênios foi a fermentação. A humanidade não precisou esperar que Pasteur, no século XIX, explicasse esse processo para tirar proveito dele. A fermentação da uva e da cevada aparece em relatos tão antigos como o Código de Hamurabi (2100 a.C.), o Gênesis, a mitologia greco-romana com Dionísio e Baco e em pinturas murais entre os egípcios (dinastia dos faraós) e os maias na América pré-colombiana. A produção do álcool pela fermentação e o seu consumo também estiveram associados a crenças e rituais religiosos e mitológicos.

Já a produção de queijo, entre os povos mediterrâneos, parece ter dispensado explicações mágicas, provavelmente, porque os animais mamíferos, incluindo o ser humano, operam a transformação do leite no próprio estômago. Mas, os primeiros registros falam de um extrato da figueira que é capaz de coagular o leite rapidamente:

> Assim como o suco da figueira coalha o leite e o espessa [...] assim, tão instantaneamente, Mercúrio cura as feridas. (Homero, *Ilíada*, século IX a.C.)

Hoje, sabemos que o suco da figueira contém a enzima ficina, cuja propriedade é coalhar o leite.

Aristóteles (384-322 a.C.) associou a ação do extrato da figueira com o coalho extraído do estômago de bezerros e que contém a enzima renina, empregada, ainda hoje, para talhar o leite e para produzir queijo. Ele afirmou:

> O coalho é uma espécie de leite; ele é formado no estômago de animais jovens enquanto são amamentados. O coalho é, então, leite que contém fogo que vem do calor do animal enquanto o leite sofre cocção.

Aí também aparece a idéia de que o fogo é o responsável pela transformação do leite líquido em outro produto sólido, o queijo.

Provavelmente você já conseguiu perceber que a humanidade levou muito tempo para explicar algumas transformações que hoje nos parecem tão simples. Mas ainda há muito a explicar. Compreender as transformações químicas que ocorrem na natureza e explicá-las é da competência da Química.

Para refletir

A Natureza se "comunica" por meio de transformações. Identificá-las e interpretá-las não é, por si só, o objeto da ciência, mas, também, do cidadão e da cidadã. Enumere algumas transformações que ocorrem ao seu redor e discuta-as com seus colegas, alunos e demais pessoas.

Conhecendo a história do Dr. William Beaumont e seu paciente Alexis Saint Martin

O acontecimento que os envolveu ficou famoso por suas peculiaridades, e essa história está escrita em muitos livros de medicina, biologia, bioquímica e outros.

Durante muito tempo, tudo que se passava no interior do corpo humano foi considerado como um grande mistério. Para verificar o que realmente acontecia, seria necessário abrir o corpo e observar o seu interior, o que não era possível, tratando-se de seres humanos/vivos.

Um acontecimento trágico, ocorrido em 1822, permitiu um grande avanço na descoberta do que acontece com os alimentos no interior do corpo humano. O fato foi o seguinte: um caçador, de nome Alexis Saint Martin, estava caçando quando sua espingarda descarregou acidentalmente, ferindo-o do lado esquerdo e arrancando algumas de suas costelas, músculos e a parede do estômago. O caçador foi tratado

pelo Dr. William Beaumont, que era médico do exército americano. A ferida não fechou completamente. No lado esquerdo do caçador, ficou uma abertura que ia até o interior do estômago. O Dr. Beaumont tinha de colocar ataduras sobre a ferida para impedir a saída de alimentos. De comum acordo com o Sr. Martin, o Dr. Beaumont ficou durante mais de dez anos (com intervalos nos quais o paciente se retirava) observando o que se passava no interior do estômago de seu paciente. O médico amarrava um pedaço de carne num barbante e o introduzia no estômago de Martin. A cada hora ele puxava o barbante e observava o que estava se passando com a carne.

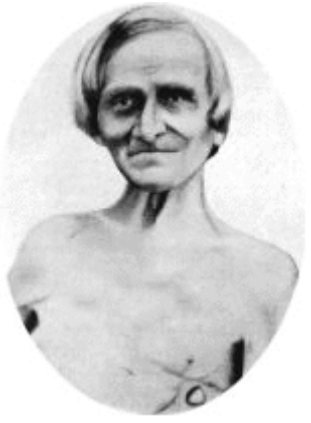


FIGURA 1 – Alexis Saint Martin

Pelo fato de o conhecimento ser, quase sempre, de natureza teórica e especulativa, essa pesquisa mostrou-se importante, já que havia duas grandes correntes que tentavam explicar a digestão: iatroquímica (por processos químicos) e a iatromecânica (por processos mecânicos).

Foi o Dr. William Beaumont quem, pela primeira vez, abriu as portas do conhecimento científico sobre a fisiologia do estômago e resolveu essa disputa. Ele pesquisou os efeitos do clima, da temperatura e das emoções sobre a digestão.

> Como Saint Martin ficou irritado uma vez com os experimentos (ele não gostava de ver quando os pedaços semidigeridos eram retirados do estômago), Beaumont fez a extraordinária observação de que a raiva prejudicava a digestão.

Descobriu, também, que o exercício físico melhora o processo digestivo e, ainda, que os vegetais demoravam mais do que carne para serem digeridos e que o leite coagulava antes de ser digerido.

Os experimentos e observações do Dr. Beaumont determinaram, de forma inequívoca, muitos fatos novos sobre a fisiologia da digestão e derrubaram outras tantas noções, mantidas desde a Antigüidade, e que não passavam de simples suposições, baseadas em convicções filosóficas e não em dados científicos.

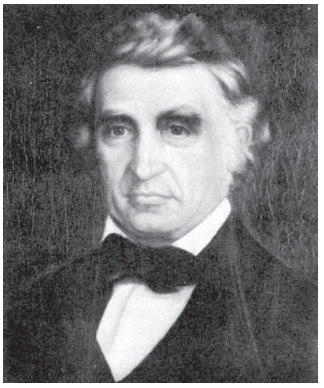


FIGURA 2 – Dr. William Beaumont

O que aconteceu com Alexis Saint Martin? Depois dos últimos experimentos, em 1832, ele retornou ao Canadá e nunca mais voltou a ver o Dr. Beaumont, seu salvador. Ele se estabeleceu como lavrador e trabalhador rural itinerante e tornou-se um alcoólatra. Embora se queixasse de crescentes problemas de digestão e desconforto com a fístula, ele faleceu aos 86 anos, idade considerada avançada para a época e para alguém naquelas condições médicas. Ele viveu 58 anos com a fístula aberta.

E o que acontece quando não podemos abrir e enxergar, como foi possível ao Dr. Beaumont?

As pessoas têm se preocupado, desde o início dos tempos, com a constituição da matéria. Afinal, de que é formado tudo o que existe? Há uma partícula fundamental? Como evidenciá-la? Como provar sua existência?

Nesse caso, ainda valem as convicções filosóficas. Como não podemos abrir a matéria para além das suas substâncias elementares, então temos que propor a sua constituição. Para isso, temos usado *modelos* que explicam a constituição da matéria.

Esses modelos, quando aplicados amplamente, são parte do que chamamos de *teoria*. Na Química, a principal teoria é a Teoria Atômica. Ela é a base do conhecimento químico.

Nesse caso, mesmo não podendo "provar" que o átomo é o constituinte fundamental da matéria, não há evidências concretas de que ele não o seja. Isso quer dizer que, enquanto a ciência não conseguir provar que o átomo não é o constituinte essencial de tudo o que existe, ele assim será considerado. Ou, enquanto pudermos "acomodar" aquelas descobertas que o contradizem, ele será considerado, pela comunidade científica em geral, como constituinte essencial da matéria.

ATIVIDADE 1

a) Você consegue imaginar o que aconteceria se a existência do átomo fosse negada? Haveria alguma modificação na ordem da natureza?

b) Na história das ciências, podemos facilmente encontrar referência à Teoria dos 4 Elementos. Ela durou mais de 1.000 anos. A Teoria Atômica atual já dura cerca de 200 anos. Esses 200 anos significam, para você, pouco ou muito tempo? Justifique.

Resposta comentada: Se você respondeu, na letra *a*, que ocorrerá modificação na natureza, reveja seu conceito de teoria, pois usamos modelos para explicar o funcionamento da natureza. Mas a natureza tem seu funcionamento próprio. Se os modelos não condizem com o funcionamento da natureza, então são eles que devem mudar.

A Teoria dos 4 Elementos afirma que a matéria é formada pelos "elementos" água, terra, ar e fogo. Você pode encontrar mais sobre essa teoria nos livros de História da Química e/ou História das Ciências.

A Teoria Atômica, postulada desde Dalton (1804), afirma que a matéria é formada por átomos. Há vários modelos propostos para o átomo: de Dalton, de Thomsom, de Rutherford, de Bohr e o da mecânica quântica. Cada um deles teve e tem sua importância e um não invalida o outro. Mas, antes da Teoria Atômica, muitos outras explicações para a constituição da matéria foram postuladas.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

MAAR, J. H. *Pequena história da química*: (primeira parte) dos primórdios a Lavoisier. Florianópolis: Papalivros, 1999.

AULA 2

Evidenciando algumas reações químicas
Azia, escurecimento do ovo e oxidação do ferro

Objetivos:
Ao final desta aula, queremos que você:
- Analise alguns exemplos de reações químicas mais comuns.
- Reconheça que fenômenos presentes na nossa vida são transformações químicas.
- Escreva as equações químicas que representam essas e outras transformações.

2.1 COMI DEMAIS! E AGORA?

A maioria das pessoas já passou pela situação sugerida pelo título deste item. Você foi uma delas? O que sentiu? Passou rapidamente? Tomou medicamento? O que você fez?

Uma das conseqüências de uma alimentação inadequada é chamada de *azia*. Se você ainda não sentiu azia, provavelmente encontrará na sua família ou entre seus amigos alguém que já conviveu/convive com esse sintoma. Por que ela acontece? Como acontece? Como se combate?

Sabe-se que um adulto produz de 2 a 3 litros diários de suco gástrico. Esse suco gástrico é um fluido digestivo ácido (lembram-se do Dr. William de Beaumont?), pouco viscoso, segregado pelas glândulas existentes na mucosa que reveste o estômago. Entre outras substâncias, no suco gástrico está presente o ácido clorídrico, cuja representação é $HC\ell$.

Internamente, o estômago é revestido por células parietais, cujas membranas permitem a passagem de água e de moléculas neutras e, geralmente, bloqueiam a passagem de alguns íons, tais como H^+, Na^+, K^+ e $C\ell^-$.

Os íons H^+ são provenientes da decomposição do ácido carbônico (H_2CO_3). Esse ácido se forma como resultado da reação do gás carbônico (da digestão) com água.

O meio ácido resultante da presença do suco gástrico no estômago promove a digestão dos alimentos e ativa certas enzimas digestivas. Comer, portanto, estimula a secreção de íons H^+. Uma pequena fração desses íons é reabsorvida pela mucosa, dando origem a um processo normal de pequenas hemorragias. Mas se o conteúdo ácido for excessivo, a presença de íons H^+ em excesso pode dar origem a contração muscular, dor, inchaço, inflamação e perda de sangue.

A azia é um processo resultante desse excesso de ácido no estômago. O que se costuma fazer para reduzir esse sintoma?

O objetivo é, então, reduzir a presença de H^+ no estômago. Para isso, toma-se antiácido, como uma das formas mais comuns de combater a azia e outros sintomas provocados pelo excesso de acidez. Eis alguns componentes comuns de antiácidos comerciais:

bicarbonato de sódio - $NaHCO_3$

carbonato de cálcio - $CaCO_3$

hidróxido de magnésio - $Mg(OH)_2$

Vejamos o primeiro deles. Quando tomamos o bicarbonato de sódio, ele vai se decompor ao encontrar um meio ácido.

ATIVIDADE 2

Experimente fazer este teste: coloque a mesma quantidade de água em dois copos. Num deles esprema meio limão. Em ambos adicione meia colherinha de bicarbonato de sódio. Observe o que acontece no meio neutro (só com água) e no meio ácido (água com limão). O mesmo pode ser feito substituindo suco de limão, que contém ácido cítrico, por vinagre, que contém ácido acético.

A decomposição do bicarbonato no nosso estômago pode ser representada pela seguinte equação:

$$NaHCO_3(aq) \longrightarrow CO_2(g) + Na^+(aq) + OH^-(aq)$$

O gás carbônico aumenta a pressão no estômago e, provavelmente, será eliminado por meio de um arroto.

O íon hidroxila, OH^-, produzido nessa decomposição é que irá interagir com o H^+ presente lá, originando a substância água. Em síntese, a equação que representa a neutralização é:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell)$$

$HC\ell(aq)$ é o mesmo que $H^+(aq)$ e $C\ell^-(aq)$. Isso vale para todos os compostos iônicos e ácidos, quando dissolvidos em água.

Assim, há uma diminuição da quantidade de íons H^+ e conseqüente diminuição da acidez.

A reação completa pode ser representada pela equação:

$$NaHCO_3(aq) + HC\ell(aq) \rightarrow NaC\ell(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Então, neste caso, podemos afirmar que $NaHCO_3(aq)$ e $HC\ell(aq)$ são **reagentes** e $NaC\ell(aq)$, $H_2O(\ell)$ e $CO_2(g)$ são **produtos**.

ATIVIDADE 3

Usando o mesmo raciocínio, tente agora representar a reação completa de neutralização, quando consumir:

a) carbonato de cálcio:

_____ + _____ → _____ + _____ + _____

b) hidróxido de magnésio:

_____ + _____ → _____ + _____ + _____

Este é um exemplo de reação de neutralização de um ácido forte (HCℓ) por uma base fraca ($NaHCO_3$). Reações de neutralização entre ácidos e bases são comuns, e seu conhecimento é muito útil e necessário.

2.2 POR QUE O OVO COZIDO ESCURECE?

O preparo dos alimentos é um processo aparentemente simples mas, na realidade, envolve inúmeras reações químicas, a maioria ainda desconhecida. Um alimento bem estudado e bem conhecido é o ovo. Trata-se de um alimento muito rico e nutritivo.

O que vem a ser um alimento nutritivo?

Um alimento, para ser nutritivo, deve fornecer energia e material para reposição e reparação dos tecidos do indivíduo que o ingere. As substâncias do ovo, que o caracterizam como nutritivo, são: proteínas, lipídios e açúcar.

O ovo também é uma fonte de íons necessários às nossas funções bioquímicas, fisiológicas, nervosas e outras.

A composição elementar do ovo inteiro indica a presença de S^{2-}, K^{+}, Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Fe^{2+}. O íon Fe^{2+} concentrado na gema e o íon S^{2-} encontrado na clara migram para a região entre a clara e a gema e, dependendo da temperatura e do modo como é feito o resfriamento do ovo cozido, ocorre a formação do FeS (sulfeto de ferro (II)), que se deposita como uma substância verde-acinzentada entre a clara e a gema.

Como, então, se forma o FeS?

Quando o ovo é posto para cozinhar, ocorrem algumas transformações físicas e químicas:

- clara e gema endurecem em conseqüência do arranjo das moléculas de proteínas, que formam uma rede na qual as moléculas de água aí presentes permanecem;

- a temperatura da clara é mais elevada do que a da gema, por estar em contato mais próximo com a água fervente (~100°C). Aí se forma o H_2S, que migra em direção à gema, mais fria (ou menos quente).

Na superfície da gema, o H_2S reage com o ferro (II) lá presente, conforme a reação:

$Fe^{2+}(aq) + H_2S(aq) \text{ --------- } FeS(s) + 2\,H^+(aq)$

Substância verde acinzentada

gema clara clara/gema

O que fazer para o ovo não ficar escuro?

Devemos, para isso, impedir a formação do sulfeto de ferro (II).

É simples. Basta resfriar rapidamente o ovo já cozido. Nesse caso, o H_2S migrará para a superfície externa da clara, que estará mais fria, afastando-se da gema (onde está o Fe^{2+}). Dessa forma, a reação não ocorre.

Este é um exemplo simples e interessante de uma reação química controlada pela temperatura.

ATIVIDADE 4

Diga você quais foram os reagentes e os produtos da reação que acontece quando o ovo escurece:

Reagentes: _____ e _____

Produto: _____ e _____

Observação: A formação do sulfeto de ferro (II) é indesejável por uma questão de estética de apresentação do ovo, e não por qualquer efeito nocivo que possa fazer à nossa saúde. Ao contrário, o íon Fe^{2+} é indicado para curar anemia causada por carência nutricional.

2.3 OXIDAÇÃO DO FERRO (FORMAÇÃO DE FERRUGEM)

Os vestígios do homem na Terra são marcados por armas, por instrumentos e pelos usos da ação do fogo, vidro, cerâmica etc. Os metais marcaram estágios de desenvolvimento da humanidade: a Idade do Cobre, cerca de 6000 a.C.; a do Bronze (liga Cu e Sn) e, por fim, a Idade do Ferro, cerca de 2000 a.C. O uso tardio do ferro esteve, certamente, condicionado ao conhecimento da construção de fornos com altas temperaturas. A diferença de quase 500°C entre as temperaturas de fusão do Cu (1083°C) e do Fe (1535°C) se refletiu

nos 5000 anos que separaram a metalurgia do cobre da metalurgia do ferro.

O ferro constitui aproximadamente 30% da massa total do planeta e 5% da crosta terrestre, sendo o quarto elemento mais abundante e o segundo metal mais abundante. Os minerais mais importantes são: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita ($FeO(OH).xH_2O$) e siderita ($FeCO_3$).

De todos os depósitos de minério de ferro existentes, os mais importantes são os minérios de ferro oxidado, que foram formados como sedimentos em grandes quantidades nos mares primitivos (3,5 bilhões de anos atrás). As chuvas naquele período eram fortemente ácidas, e o ferro, cuja presença era abundante na crosta terrestre, foi dissolvido, sendo lixiviado em grande quantidade para o mar. Nessa época surgiram as algas verde-azuladas (cianofíceas), gerando oxigênio pela fotossíntese. Nesses mares primitivos, essas algas se multiplicaram produzindo grandes quantidades de O_2 que, por sua vez, oxidaram o ferro dissolvido. O ferro oxidado se acumulou no fundo do mar quando, então, se formaram os sedimentos em todo o globo terrestre, entre 2,6 e 1,8 bilhões de anos atrás. Os depósitos de minérios de ferro formados por meio desse processo estão distribuídos pelos continentes de todo o mundo. As reservas são muito vastas, o que possibilita um fornecimento estável para suprir a indústria siderúrgica.

As reservas brasileiras estão situadas principalmente no quadrilátero ferrífero: Minas Gerais com 72,2%; Carajás (Pará) com 22,3%; Mato Grosso do Sul com 4,3%; São Paulo com 1,0%; e o restante está distribuído entre os demais estados.

Mas o ferro "enferruja". Você, certamente, já viu isso acontecer! Você sabe explicar esse processo?

O ferro puro é altamente reativo. Em presença de ar atmosférico, oxida-se rapidamente, tornando-se óxido de ferro(III) hidratado, $Fe_2O_3.xH_2O$ (a ferrugem).

Vamos testar um processo simples e barato para verificar a formação da ferrugem! O método consiste em utilizar pequenas porções de palha de aço de uso doméstico, garrafas PET e diferentes amostras de água.

ATIVIDADE 5

Materiais e reagentes

- 2 garrafas PET de refrigerante de 2L (numeradas);

- 2 pedaços iguais de palha de aço usada em limpeza doméstica;

- amostras de água: água de torneira e água recém-fervida;

- papel de filtro (usado para coar café).

Procedimento

a) Identifique as garrafas PET, rotulando-as com 1 e 2, respectivamente.

b) Ferva, por 15 minutos, água suficiente para encher uma garrafa e deixe esfriar.

c) Com o auxílio de uma caneta ou material semelhante, cada um dos pedaços de palha de aço deve ser introduzido em cada uma das garrafas PET devidamente identificadas.

d) Em seguida, abra a torneira de onde será coletada água para a garrafa nº 1, de forma que o fluxo da água seja bem lento. A garrafa deve ser inclinada (cerca de 30°) em relação à torneira. A água deve escoar lentamente pelas paredes internas, de forma a evitar turbilhão e, por conseqüência, oxigenação da água nesta etapa.

e) Na garrafa nº 2 coloque a água fervida e fria, procedendo da mesma maneira que na garrafa anterior. A fervura visa a retirar o máximo possível de gases lá presentes e, conseqüentemente, o gás oxigênio.

f) As garrafas devem permanecer abertas por 15 minutos e depois fechadas e observadas por cinco dias. Passado esse tempo, as garrafas devem ser abertas e observadas. Houve diferença entre uma garrafa e outra? Quanto mais opaca estiver a solução, ou quanto maior a quantidade de sólido tiver formado, maior será a quantidade de ferrugem.

Por que em uma das garrafas formou-se pouca ou nada de ferrugem?

A formação de ferrugem, conhecida como corrosão, ocorre em presença de oxigênio e o ferro, contido na palha de aço, que pode ser completamente convertido em óxido de ferro hidratado. Embora sua fórmula seja indefinida, pode ser escrita como $Fe_2O_3.xH_2O$, em que x depende das condições de formação desse óxido.

A reação ocorre em várias etapas, mas a representação global do processo pode ser escrita como:

$$2Fe(s) + 3/2O_2(g) + xH_2O(\ell) \rightarrow Fe_2O_3.xH_2O(s)$$

Observação: Após cinco dias, é possível que a reação de formação da ferrugem seja completa e que todo o oxigênio dissolvido na água tenha sido consumido. Assim, o produto final da corrosão pode ser representado por Fe_3O_4 (um óxido misto de ferro, de coloração preta, contendo Fe_2O_3 e FeO) e $Fe_2O_3.xH_2O$ (coloração alaranjada ou castanho-avermelhada).

ATIVIDADE 6

1) Que outros objetos podem substituir a palha de aço?
2) Que componente da palha de aço foi o mais importante no experimento?
3) Costuma-se afirmar que o ferro reage com a umidade para formar "ferrugem". Agora que você já conhece o processo, o que diria sobre isso?

Essa transformação química torna-se muito importante pelo fato de o ferro ser usado na fabricação de instrumentos e utensílios. Controlar sua oxidação é uma tarefa dos químicos.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAAR, J. H. *Pequena história da química*: (primeira parte) dos primórdios a Lavoisier. Florianópolis: Papalivros, 1999.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

AULA 3

Evidenciando outras reações químicas
A fotossíntese e a combustão

Objetivos:
Ao final desta aula, queremos que você:
- Analise mais alguns exemplos de reações químicas comuns.
- Reconheça que fenômenos presentes na nossa vida são transformações químicas.
- Escreva as equações químicas que representam essas e outras transformações.

3.1 NUTRIÇÃO DOS VEGETAIS

Aristóteles (século IV a.C.) já dizia que, para entender as plantas, era necessário estudar os animais, já que, para ele, "a planta é comparável a um animal de cabeça para baixo", além de a nutrição das plantas seguir o modelo "terra/raiz".

Só na segunda metade do século XVII é que os fisiologistas experimentalistas introduziram um novo modelo "ar/folhas", apesar de a natureza dessa interação permanecer obscura.

Apenas a partir de Lavoisier (que reinterpretou os experimentos de outros cientistas, como Van Helmont e Priestley) e de seus princípios, há mais de 200 anos, é que os fisiologistas puderam estabelecer uma nova teoria da nutrição vegetal.

Com a colaboração de várias áreas, desvendavam-se, aos poucos, os processos denominados *fotossíntese* e *respiração*, nos vegetais.

Por muito tempo o solo foi considerado como fonte de alimento da planta. Há, realmente, uma íntima relação entre raízes e solo. O solo proporciona os nutrientes minerais essenciais à síntese de um grande número de moléculas indispensáveis aos seus processos metabólicos e, entre eles, a própria fotossíntese. Mas a nutrição da planta, num sentido mais amplo, é autotrófica. O adubo, que é usado para desenvolver, efetivamente, a planta, é apenas "nutriente", e não "alimento" para os vegetais. Além disso, é preciso lembrar que nem todas as plantas estão no solo.

Nutrição Autotrófica - É realizada durante o dia pelas plantas verdes (clorofiladas), pelas algas e por certas bactérias. Esses seres usam substâncias não orgânicas disponíveis no ambiente para construírem todas as moléculas orgânicas do seu corpo (não dependem de outro ser vivo para sua sobrevivência).

Algumas bactérias realizam a **quimiossíntese** (processo autotrófico) que não depende da clorofila ou da luz solar, mas, também, produzem a glicose para o próprio sustento.

Nutrição Heterotrófica - Os seres vivos que não podem sintetizar seu próprio alimento são chamados de heterotróficos. Eles retiram o seu próprio alimento de outros seres, como o bife que você come (você incorpora as moléculas, e não as produz, como os vegetais clorofilados).

As plantas respiram e realizam fotossíntese. Vamos enfatizar, aqui, o processo da fotossíntese.

Sabemos que a planta absorve o gás carbônico presente na atmosfera. A água também é uma substância essencial às plantas. É por meio da reação entre essas duas substâncias que a fotossíntese acontece. Também é sabido que a fotossíntese só acontece em presença de luz e, portanto, depende da *energia luminosa*.

O gás carbônico e a água não reagem espontaneamente para realizar a fotossíntese. Como isso acontece dentro da planta? É a clorofila que promove a reação entre o gás carbônico, a água e a energia luminosa presentes na natureza.

Note que a fotossíntese não é um processo estudado apenas pela química. Para entendê-la, são necessárias outras áreas do saber, como a biologia e a física. Leia mais sobre esse processo e sobre como ele é tratado por essas diferentes áreas do conhecimento.

Como se explica quimicamente esta reação?

Para entender este processo, precisamos pensar em termos de moléculas.

Uma molécula de água, cuja representação é H_2O, possui dois átomos de H e um átomo de O. Eles se mantêm unidos pela *energia de ligação* ou, simplesmente, ligação. A energia luminosa, geralmente proveniente do sol e absorvida pela planta, rompe as ligações existentes na molécula de água. Os íons provenientes da dissociação da água irão interagir com o gás carbônico (CO_2), rompendo as ligações existentes na sua molécula. Isso originará uma reorganização desses átomos, formando novas substâncias.

O que surgirá nesse novo reagrupamento?

Quando o CO_2 e a H_2O se combinam, formam um carboidrato: a glicose. O processo requer o catalisador clorofila (que também é

um pigmento, geralmente de cor verde), além da energia na forma de luz. Milhares de moléculas de glicose se combinam para formar duas grandes moléculas: a celulose (que tem função estrutural nos vegetais, constituindo o esqueleto das plantas) e o amido (que tem função nutricional e é armazenado em sementes e raízes). A diferença entre essas moléculas gigantes é a *conformação*, ou seja, depende da forma como as moléculas se ligam.

A representação da glicose é $C_6H_{12}O_6$, e sua estrutura química pode ser assim representada:



FIGURA 3 – Estrutura química da glicose

O amido tem uma estrutura semelhante à representada a seguir:

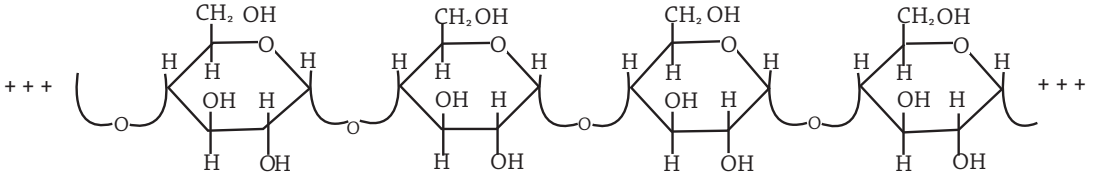


FIGURA 4 – Estrutura química do amido

Abaixo, a representação estrutural da celulose:

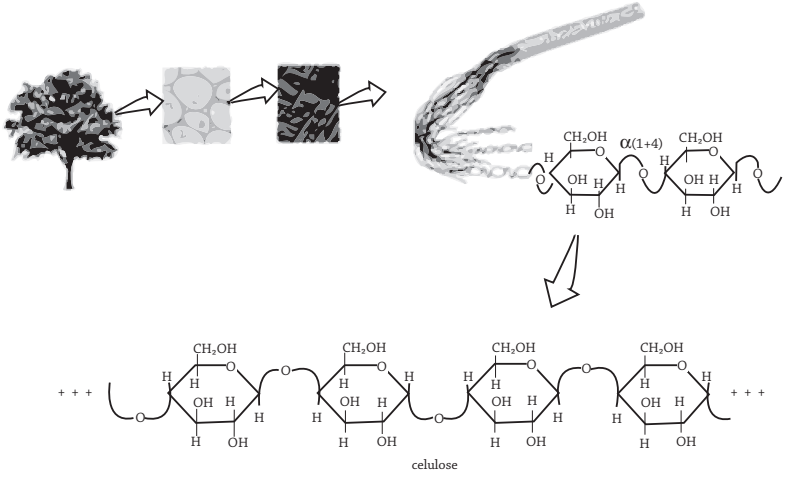


FIGURA 5 – Estrutura química da celulose

Observe que a planta faz fotossíntese para produzir a glicose e seus derivados, e não para "limpar" o ar, como se costuma falar.

Outro produto da fotossíntese é o gás oxigênio, cuja representação é O_2.

Portanto, para a fotossíntese acontecer, são necessários a água (H_2O) e o gás carbônico (CO_2), que são os reagentes, a clorofila ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$), que é o catalisador, e a energia luminosa.

A glicose ($C_6H_{12}O_6$) e o gás oxigênio (O_2) são produtos da reação de fotossíntese.

O que é interessante saber é que o gás oxigênio liberado é proveniente da molécula da água. Os cientistas usaram "água marcada", ou seja, H_2O^* com um isótopo do oxigênio e, analisando os produtos da fotossíntese, detectaram o isótopo apenas no gás oxigênio.

Podemos simplificar esse fantástico acontecimento químico por meio de uma equação não balanceada:

$$CO_2\,(g) + H_2O\,(\ell) \xrightarrow[\text{clorofila, enzimas etc.}]{\text{energia luminosa}} (CH_2O)_6\,(aq) + H_2O\,(\ell) + O_2\,(g)$$

Outra maneira de representar a reação da fotossíntese é por meio da equação:

$$6\,CO_2\,(g) + 12\,H_2O\,(\ell) \xrightarrow[\text{clorofila, enzimas etc.}]{\text{energia luminosa}} C_6H_{12}O_6(aq) + 6\,O_2\,(g) + 6\,H_2O\,(g)$$

ATIVIDADE 7

Agora que você já sabe um pouco sobre essa maravilhosa transformação química que ocorre nos vegetais, algumas questões se fazem importantes:

a) A reação de fotossíntese é o inverso da reação de respiração, como dizia Aristóteles e ainda se costuma afirmar hoje?

b) A luz artificial (lâmpadas incandescentes e eletrônicas) pode substituir o sol fornecendo energia suficiente para promover a fotossíntese?

c) As plantas poderiam existir sem nós, já que são autotróficas. Nós sobreviveríamos sem as plantas?

Ajuda na resposta: Para ter uma idéia sobre a letra *b*, procure observar uma planta que fica sob incidência de luz por mais tempo do que o intervalo de luz solar (plantas próximas a um poste de iluminação, por exemplo) e compare-a com uma planta que recebe apenas luz solar.

3.2 ENTENDENDO A COMBUSTÃO

É possível que o fogo tenha sido um dos fenômenos mais observados e mais preocupantes em tempos remotos. Num certo "momento" da história da humanidade, passou a ser objeto de estudos. Hoje, não temos dúvida de que o fogo é um dos fenômenos mais importantes da natureza, cujo entendimento e controle ainda desafiam a humanidade.

Aconselhamos assistir ao filme *Guerra do Fogo*, uma produção francesa de Jean-Jacques Annaud, lançado em 1981, que narra a história de um clã e o fogo.

Pense no que aconteceria se, subitamente, não houvesse mais queima. Se, por um lado, terminariam os incêndios nas florestas, por outro seria um caos: veículos, máquinas, fábricas paradas, apenas para citar alguns exemplos. Esse processo tão importante e que é vital para a nossa sobrevivência é chamado de *combustão*.

ATIVIDADE 8

Vamos fazer um pequeno teste?

Observe e descreva a chama de uma vela e a chama do gás de cozinha queimando num fogão a gás. Há diferenças na coloração destas chamas? Por que elas são diferentes? O que origina essas diferentes colorações?

Bom... quando falamos em combustão, temos que ter em mente as combustões que ocorrem na natureza. A maioria delas libera fumaça e vários tipos de gases. Vamos enfatizar dois tipos de combustão: a completa e a incompleta.

Você já observou alguma cena como a da fotografia a seguir?



FIGURA 6 – Chaminé de fábrica

Nesta fotografia é possível observar uma chama no alto de uma chaminé. Isso acontece em indústrias ou fábricas nas quais há combustão. Isso é feito para diminuir a emissão de substâncias sólidas para a atmosfera, especialmente o carbono, principal constituinte dos combustíveis.

O que isso significa?

Certamente é um indício de que parte do carbono, constituinte do combustível queimado na indústria, permanece no estado sólido, provocando o escurecimento dos gases que se desprendem pela chaminé, juntamente com a fuligem.

Uma segunda queima, na chaminé da indústria, promove diminuição do carbono presente na fumaça, transformando-o em CO_2. Assim, haverá uma emissão menor de carbono, na forma de carvão, e de outras substâncias sólidas na atmosfera.

Esse tipo de combustão, em que os constituintes químicos presentes no combustível não são completamente queimados, é chamada de *combustão incompleta*. Ela pode ocorrer por vários motivos. Observe que a chama da vela tem características semelhantes à combustão incompleta. Já a chama formada na queima do gás de cozinha é mais azulada. O processo de queima do gás de cozinha não libera tanto carbono na forma sólida.

Agora iremos tratar da combustão completa. Resumidamente, poderíamos afirmar que ela ocorre sem liberação de fumaça. Assemelha-se mais à chama do gás de cozinha, que é mais azulada ou menos amarelada.

ATIVIDADE 9

Para o estudo da combustão completa, faremos os seguintes procedimentos:

1º - Acenda uma vela, de tamanho pequeno. Emborque um copo sobre ela e observe o que acontece. Você notou que a chama se apaga? Isso deve-se ao fato de que o componente do ar que favorece a combustão, como descrito por Lavoisier, ou seja, o gás oxigênio, é parcialmente consumido dentro do copo, não sendo mais possível manter a chama acesa.

Isso significa que, além do combustível, para ocorrer a combustão, é necessário o gás oxigênio. Então, os reagentes de uma reação de combustão são: combustível e gás oxigênio (também chamado de comburente).

No caso da vela, supondo que ela seja constituída apenas pelo pentacosano ($C_{25}H_{52}$), principal componente da parafina, os reagentes são: pentacosano e gás oxigênio.

2º - Acenda novamente a vela e emborque um copo limpo e seco sobre ela. Observe que há formação de algumas gotículas de umidade ou água, que se acumula nas paredes internas do copo. Isso resulta da condensação do vapor d'água nas paredes mais frias do vidro. De onde veio essa água?

Essa água foi produzida pela queima da vela. A água é, então, um produto da combustão da vela.

3º - Repita o procedimento anterior. Quando a vela apagar, transfira um pouco de água de cal para o copo. Feche-o rapidamente com a mão e agite. Observe que a água de cal, antes transparente, fica turva (ou com aspecto leitoso). Você já deve ter aprendido, no Ensino Médio, que a água de cal fica branca ou turva em presença de gás carbônico. De onde veio o gás carbônico que deixou a água de cal branca? Certamente foi produzido pela combustão da vela. O gás carbônico é, portanto, outro produto da combustão da vela.

A água de cal pode ser preparada adicionando-se uma colherinha de cal de construção (CaO) num copo grande de água. Deixa-se em repouso por um tempo e, após, filtra-se essa água com papel de filtro ou com filtro de papel comum (filtro de café). A água transparente é o que usamos como água de cal. Se você não quiser prepará-la, leve um vidro com tampa e peça ao tutor que ceda uma amostra.

Com o 2º e o 3º procedimentos, podemos verificar que os produtos de combustão da vela são ..... e .....

Como a parafina da vela é constituída principalmente por C e H, torna-se fácil entender esse fenômeno

$$C \text{ e } H + O_2\,(g) \rightarrow H_2O(g) + CO_2(g)$$

combustível — gás oxigênio — água — gás carbônico

A maioria dos combustíveis é constituída, principalmente, pelos elementos químicos C e H. E, como toda combustão necessita do gás oxigênio para ocorrer, sempre formará gás carbônico e água. Esses produtos são formados na maior parte das combustões completas.

Veja alguns exemplos a seguir, considerando as combustões completas:

$$C_2H_5OH(g) + 3O_2\,(g) \rightarrow 2CO_2\,(g) + 3H_2O\,(g)$$

etanol

$$C_8H_{18}(g) + 12{,}5O_2\,(g) \rightarrow 8CO_2\,(g) + 9H_2O\,(g)$$

octano

principal componente da gasolina

$$CH_3OH(g) + 1{,}5O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O\,(g)$$

metanol

combustível dos carros de fórmula Indy

Observação sobre os estados físicos: Indicamos o estado gasoso(g) para todos os combustíveis porque, apesar de o octano e de o álcool comum serem líquidos, sabe-se que a maioria dos combustíveis queima no estado gasoso. Por isso, alguns deles devem ser aquecidos para, ao esquentarem um pouco, evaporar e, assim, queimar. Para a água, mesmo percebendo-a líquida (ao condensar no copo), sabemos que ela é produzida no estado gasoso e condensa-se em seguida.

As reações de combustão estão muito presentes na nossa vida, seja para aquecer, cozinhar, produzir calor e até para iluminar. Apesar de

aparentemente simples, o seu controle ainda é um desafio, visto o grande número de incêndios que assolam a natureza e a dificuldade em isolar o gás oxigênio de uma chama, para apagá-la. As indústrias que trabalham com combustão têm a grande responsabilidade de seu controle, já que diminuir a poluição atmosférica tornou-se uma necessidade e um dever, na tentativa de reduzir a emissão de CO_2.

Sobre a redução da emissão de CO_2 na atmosfera, leia a respeito do Tratado de Kyoto.

Vale ressaltar, ainda, que a combustão incompleta libera gás carbônico e água, além do monóxido de carbono, de partículas de carvão e outras.

ATIVIDADE 10

Faça a representação química da combustão completa dos seguintes combustíveis (não é necessário balancear ou acertar os coeficientes, por enquanto):

a) C_4H_{10} - gás butano – um dos componentes do gás de cozinha.

_____ + _____ → _____ + _____

b) $N_2H_4(g)$ - hidrazina – combustível importante para uso em foguetes.

_____ + _____ → _____ + _____

c) $C_8H_{18}(g)$ - octano – um dos componentes da gasolina.

_____ + _____ → _____ + _____

Agora que você já viu alguns fenômenos sob o ponto de vista químico, procure fazer a análise de outros fenômenos que acontecem e explique-os quimicamente. Para isso, você deve fazer uso da bibliografia disponível.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAAR, J. H. *Pequena história da química*: (primeira parte) dos primórdios a Lavoisier. Florianópolis: Papalivros, 1999.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

AULA 4

A conservação das massas numa reação química

Objetivos:
Com esta aula, você deverá ser capaz de:
- Identificar as relações das massas associando-as à conservação dos elementos presentes numa reação, em suas quantidades.
- Demonstrar a conservação das massas numa equação química.
- Identificar equações iônicas.

4.1 LAVOISIER E A CONSERVAÇÃO DAS MASSAS (BALANCEAMENTO POR TENTATIVA)

Na Natureza nada se cria, nada se perde, tudo se pesa.

A frase acima sintetiza duas das principais contribuições de Lavoisier: a conservação da massa e o uso científico da balança. As outras duas importantes contribuições foram a definição de elemento e a nomenclatura química, em uso até hoje.

Você já deve ter lido e ouvido a frase "foi Lavoisier que introduziu a balança no laboratório". Isso não é verdade! Ela já fazia parte dos equipamentos dos laboratórios dos alquimistas e dos primeiros químicos. Robert Boyle (século XVII) foi um ilustre usuário da balança. Mas foi Lavoisier (século XVIII) que ensinou como fazer pesagens rigorosas sem a interferência de fatores externos e como interpretá-las. Repetindo experimentos de seus contemporâneos (Priestley, Cavendish, Scheele e outros) sobre a combustão e a síntese da água, Lavoisier provocou a ruptura com a Teoria do Flogisto – primeira teoria científica da química – e marcou o início da química moderna. Foi a Revolução Química. Anos depois Dalton, com a Teoria Atômica,

e Proust, com as leis ponderais (ambos seguidores de Lavoisier), construíram suas teorias no foco da conservação das massas durante as transformações da matéria.

4.1.1 Como lidamos com a conservação das massas?

Temos como instrumento os *coeficientes estequiométricos*, que usamos para balancear equações. Ao definir esses coeficientes, estamos aplicando a Lei de Conservação das Massas, ou seja, nada se perde e nem se cria durante uma reação química.

Para dizer tudo isso, a Química usa o termo "estequiometria". É uma palavra de origem grega, que significa:

Estequio = elemento

Metria = medida

Portanto, a estequiometria nada mais é do que a relação entre as massas combinantes.

Se nada se perde e nada se cria, já temos claro que os elementos químicos são conservados numa reação. E, então, as quantidades dos mesmos nos reagentes e produtos são iguais.

Exemplo 1: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ ▶ neste caso, há 1 mol de átomos de carbono e 2 mol de átomos de oxigênio nos reagentes e nos produtos. Esta equação possui o mesmo número de mol de átomos de cada elemento nos reagentes e produtos.

Observação: Na língua portuguesa o plural de mol é *móis*. O uso/abuso da língua consagrou a palavra *mols* como correta. Para um não comprometimento, vamos usar o *mol*.

Exemplo 2: $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO(g)$ ▶ aqui, para representar a igualdade, torna-se necessário usar coeficientes estequiométricos.

Há, nesta equação, 2 mol de átomos de nitrogênio nos reagentes e apenas 1 nos produtos. Se colocarmos o coeficiente estequiométrico 2 em frente ao NO(g), teremos 2 mol de átomos de nitrogênio nos produtos. Com esse coeficiente, o oxigênio também fica acertado. Veja abaixo:

$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$ ▶ agora temos 2 mol de átomos de nitrogênio e 2 mol de átomos de oxigênio em ambos os lados da equação.

Exemplo 3: $N_2(g) + H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ ▶ note que esta também não está balanceada.

Neste caso, há 2 mol de átomos de nitrogênio nos reagentes e apenas 1 nos produtos. O coeficiente estequiométrico 2 em frente ao $NH_3(g)$ acertará as quantidades de nitrogênio:

$$N_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Agora, há 2 mol de átomos de hidrogênio nos reagentes e 2 nos produtos. Para acertar o número de mol de hidrogênio, temos que usar o coeficiente estequiométrico 3 em frente ao $H_2(g)$. A equação balanceada ficará assim:

$$N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Exemplo 4: $C_8H_{18}(\ell) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$ ▶ não balanceada

É aconselhável, nesses casos, iniciar o balanceamento pelo elemento que esteja presente em apenas uma espécie em cada lado da equação. Neste caso, iniciamos pelo carbono. Há 8 mol de átomos de carbono nos reagentes e apenas 1 nos produtos. Podemos acertar atribuindo o coeficiente estequiométrico 8 ao $CO_2(g)$.

$$C_8H_{18}(\ell) + O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Acertado o carbono, vamos para o hidrogênio. Há 18 mol de átomos de hidrogênio nos reagentes e apenas 2 nos produtos. Podemos usar o coeficiente estequiométrico 9 para $H_2O(\ell)$.

$$C_8H_{18}(\ell) + O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(\ell)$$

Agora, precisamos acertar os oxigênios. Há 2 mol de átomos de oxigênio nos reagentes e 25 nos produtos (16 no $CO_2(g)$ e 9 na $H_2O(\ell)$). Para ter 25 mol de átomos de oxigênio nos reagentes, podemos usar o número 12,5 em frente ao $O_2(g)$. A equação ficará assim:

$C_8H_{18}(\ell) + 12{,}5\ O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9\ H_2O(\ell)$ ▶ balanceada

Neste caso, podemos multiplicar todos os coeficientes estequiométricos por 2, usando, assim, apenas números inteiros. Note que a igualdade será mantida.

$2C_8H_{18}(\ell) + 25\ O_2(g) \rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(\ell)$ ▶ balanceada

Considerações gerais sobre o balanceamento ou acerto de coeficientes

1ª - As equações são balanceadas usando-se coeficientes estequiométricos à frente das fórmulas, e nunca alterando os índices das próprias fórmulas. Veja o exemplo abaixo:

Em frente ao N_2 devemos usar coeficientes, quando isso se fizer necessário, tais como: $2\ N_2$, $3\ N_2$, $4\ N_2$ ....

Mas não podemos usar N_4, N_6, N_8....., já que essas substâncias não existem.

2ª- Ao balancear a equação, é aconselhável começar com um elemento que esteja presente em apenas uma espécie, em cada lado da equação.

ATIVIDADE 11

Agora você vai fazer o balanceamento das equações abaixo, usando coeficientes estequiométricos sempre que se fizer necessário. Em seguida, confira com os seus colegas o resultado.

a) $Li(s) + O_2(g) \rightarrow Li_2O(s)$

b) $A\ell(s) + I_2(s) \rightarrow A\ell I_3(s)$

c) $Mg(OH)_2(aq) + HC\ell(aq) \rightarrow MgC\ell_2(aq) + H_2O(\ell)$

d) $CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$

4.2 EQUAÇÕES IÔNICAS SIMPLIFICADAS

O manuseio habitual de equações no decorrer do exercício da ciência química leva, em alguns casos, à simplificação da escrita das mesmas. Até agora todas as equações apresentadas têm sido escritas na forma molecular, isto é, todos os reagentes e todos os produtos são formulados respeitando-se o princípio da eletroneutralidade. Isso significa que todas as espécies químicas participantes da reação são neutras, como por exemplo, $CaCO_3$, carbonato de cálcio, ZnS, sulfeto de zinco, $KC\ell$, cloreto de potássio, $BaCrO_4$, cromato de bário etc. No entanto, algumas equações podem ser simplificadas de modo a facilitar a escrita, a leitura e a compreensão da reação química que representa. Isso pode ser feito explicitando a dissociação que as espécies iônicas sofrem no solvente água ou, ocasionalmente, em um outro solvente fortemente polar. Por esta razão é necessário saber como dissociar espécies iônicas em água e isto pode ser feito de duas maneiras:

1ª - Se a equação a ser simplificada possuir a indicação de (aq), aquoso, (s), sólido, (ℓ), líquido, e (g), gás, significa que apenas as espécies rotuladas com a designação (aq) se dissociam. O exercício a seguir ilustrará melhor esta questão:

Escrever a equação iônica simplificada a partir da equação molecular, ou melhor, eletricamente neutra, posto que as espécies iônicas não são moléculas, e sim pares iônicos (mesmo assim a IUPAC aceita o termo equação molecular):

$$HNO_3(aq) + CuCO_3(s) \rightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g) + Cu(NO_3)_2(aq)$$

Não devemos esquecer de balancear a equação, o que neste caso pode ser feito por tentativa, bastando colocar o coeficiente 2 no HNO_3, isto é,

$$2HNO_3(aq) + CuCO_3(s) \rightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g) + Cu(NO_3)_2(aq)$$

A seguir vemos que as únicas espécies que podemos ionizar são o HNO_3 e o $Cu(NO_3)_2$, pois foram rotuladas com termo (aq); já as espécies rotuladas como (s), (ℓ) e (g) não devem ser ionizadas, já que se existem nesses estados, no meio aquoso, não se dissociam. Logo, podemos escrever:

$$2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq) + CuCO_3(s) \rightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g) + Cu^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

Podemos cancelar, na equação acima, os 2 moℓ de NO_3^- em ambos os lados da equação, fornecendo a equação iônica simplificada:

$$2H^+(aq) + CuCO_3(s) \rightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g) + Cu^{2+}(aq)$$

Vemos que, no processo de explicitar a ionização das espécies ionizáveis, foram respeitados, rigorosamente, os coeficientes estequiométricos da equação molecular após o devido balanceamento. Também deve ser ressaltado que os íons "cancelados" na equação não estão sofrendo nenhuma mudança química. Eles são denominados íons espectadores e o seu papel se restringe em manter a eletroneutralidade do sistema e, portanto, podem ser desconsiderados quando analisamos o sistema do ponto de vista teórico. Mas, na prática, na equação que representa esta reação, devem ser consideradas todas as espécies para efeito de cálculo estequiométrico.

2ª - Se a equação a ser simplificada não for acompanhada das indicações de estado físico (aq), (s), (ℓ) ou (g). Neste caso, é preciso consultar as regras de solubilidade.

Regras básicas de solubilidade em água

***a**) Sais de metais alcalinos e amônio, NH_4^+, são solúveis. Exemplo: $NH_4C\ell$, NH_4SO_4, $NaNO_3$, $NaC\ell$, K_2CO_3 etc.*

***b**) Cloratos, $C\ell O_3^-$, percloratos, $C\ell O_4^-$, nitratos, NO_3^- e acetatos, CH_3COO^- de qualquer tipo de metal e NH_4^+, são solúveis. Exemplo: $NaC\ell O_3$, $Fe(NO_3)_2$, $KC\ell O_4$, $Pb(CH_3COO)_2$, NH_4NO_3 etc.*

***c**) Sulfeto, S^{2-} e bicarbonato (hidrogenocarbonato), HCO_3^-, de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e sulfeto de NH_4^+ são solúveis. Exemplo: $(NH_4)_2S$, Na_2S, MgS etc.*

***d**) Hidróxidos de metais alcalinos e NH_4^+ são solúveis. Já hidróxidos dos metais Sr^{2+}, Ba^{2+} e Ca^{2+} são moderadamente solúveis. Os hidróxidos de metais de transição e de outros metais representativos são insolúveis. Por exemplo, são solúveis NaOH, NH_4OH, KOH; moderadamente solúveis $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ e $Ca(OH)_2$; insolúveis: $A\ell(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_4$, $Mn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $AgOH$ etc.*

***e**) Cloretos, $C\ell^-$, brometos, Br^- e iodetos, I^-, de metais de todos os tipos são solúveis, exceto sais de Pb^{2+}, Hg_2^{2+} e Ag^+. Por exemplo, são solúveis os sais: $LiC\ell$, NaBr, KI, $SnC\ell_2$, $FeC\ell_2$, $CaC\ell_2$, $NH_4C\ell$ etc. e insolúveis sais como: $PbC\ell_2$, Hg_2I_2 e AgBr etc.*

***f**) Os sulfatos, SO_4^{2-}, de metais alcalinos, NH_4^+ e metais de transição e representativos são solúveis, exceto sulfatos de Ag^+ e Ca^{2+}, que são considerados apenas moderadamente solúveis; e sulfatos de Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, os quais são muito insolúveis.*

EXERCÍCIO RESOLVIDO

Vejamos como determinar, com base nas regras de solubilidade em água, se ocorrerá a reação entre K_2CrO_4 e $Pb(CH_3COO)_2$. Em caso afirmativo, como escrevermos a equação molecular e a sua correspondente equação iônica simplificada?

Resolução

De acordo com a regra **f**, vemos que espécies de CrO_4^{2-} com metais alcalinos são solúveis em água e, segundo a regra **b**, o acetato, CH_3COO^-, com qualquer tipo de metal é solúvel. Com isso, podemos escrever:

$$K_2CrO_4(aq) + Pb(CH_3COO)_2(aq) \rightarrow$$

Observando os reagentes, podemos inferir que, se houver reação, deveriam se formar as espécies: $PbCrO_4$ e KCH_3COO. Ora, de acordo com a regra **g**, o $PbCrO_4$ é insolúvel e o KCH_3COO é solúvel, conforme **b**. Portanto, a reação acontece, pois pelo menos um dos possíveis produtos muda de estado físico no meio da solução, neste caso, de líquido para sólido. Logo, a equação molecular devidamente balanceada pode ser escrita como:

$$K_2CrO_4(aq) + Pb(CH_3COO)_2(aq) \rightarrow PbCrO_4(s) + 2KCH_3COO(aq)$$

E a equação iônica simplificada, ionizando todas as espécies rotuladas com (aq), ficam assim representadas:

$$2K^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq) + Pb^{2+}(aq) + 2CH_3COO^-(aq) \rightarrow PbCrO_4(s) + 2K^+(aq) + 2CH_3COO^-(aq)$$

Cancelando as espécies $2K^+$ e $2CH_3COO^-$, obtemos a equação iônica simplificada.

$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbCrO_4(s)$$

ATIVIDADE 13

Não estamos considerando contexto para a elaboração destes exercícios. O interesse, aqui, é perceber se você, estudante, se apropriou do processo de construção de uma equação simplificada.

1 - Escrever as equações iônicas simplificadas das seguintes equações:

a) $K_2SO_4 + BaC\ell_2 \rightarrow BaSO_4 + KC\ell$ (não balanceada)

b) $HNO_3 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2(g)$ (não balanceada)

2 - Completar, escrever a equação iônica simplificada e balancear, se necessário, os sistemas (utilize as regras de solubilidade):

a) $AgC\ell O_3 + Na_2S \rightarrow$

b) $(NH_4)_3PO_4 + HgSO_4 \rightarrow$

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAAR, J. H. *Pequena história da química*: (primeira parte) dos primórdios a Lavoisier. Florianópolis: Papalivros, 1999.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

AULA 5

Conservação das massas
Outras formas de balanceamento – íon-elétron e NOX

Objetivos:
Com esta aula, você deverá ser capaz de:
- Identificar a relação das massas associando-as à conservação dos elementos presentes numa reação, em suas quantidades.
- Demonstrar, através de variados métodos, a conservação das massas numa equação química.

5.1 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO–REDUÇÃO OU REAÇÕES REDOX

As reações de oxidação-redução, ou reações redox, ocorrem pela transferência de elétrons e constituem uma classe importante de reações químicas. As reações redox ocorrem por toda parte e integram nossa vida cotidiana. A corrosão metálica é um exemplo. O ferro e o aço dos carros, pontes e edificações oxidam-se e formam ferrugem. No processo da respiração, o oxigênio inspirado é convertido em água e dióxido de carbono. A conversão da água em O_2 – nos vegetais verdes, a fotossíntese; a combustão etc. – processa-se através da transferência de elétrons entre as diversas espécies químicas presentes.

A tecnologia atual fabrica e utiliza intensamente pilhas e baterias, as quais fornecem corrente elétrica (fluxo de elétrons) como resultado de uma reação redox. Isto é, o seu telefone celular, a sua calculadora eletrônica, o seu *notebook*, o funcionamento do motor de partida do seu carro são algumas das tecnologias atualmente em uso que são possíveis graças às reações redox. A combustão da gasolina, álcool ou gás natural veicular também são reações redox.

Para adentrarmos no estudo desse tipo de reações veremos, em primeiro lugar, como balanceá-las, posto que, dependendo da complexidade do sistema, isso pode não ser evidente e nem tão simples. Numa equação química devem ser balanceadas tanto as massas como também as

cargas e, portanto, o método por tentativa pode não ser apropriado. Por esta razão, examinaremos a seguir duas técnicas especiais de balanceamento desse tipo de equações: o método do íon-elétron e do número de oxidação (NOX).

5.2 BALANCEAMENTO PELO MÉTODO ÍON-ELÉTRON

Exemplo 1: $HNO_3(aq) + H_2S(g) \rightarrow NO(g) + S(s) + H_2O(\ell)$

1ª Etapa

Separemos a equação global em duas semi-equações, tendo o cuidado para que os reagentes e os produtos contenham átomos iguais:

1ª Semi-equação: $HNO_3(aq) \rightarrow NO(aq)$

2ª Semi-equação: $H_2S(g) \rightarrow S(s)$

> Uma reação de óxido-redução pode ser representada por duas semi-equações que, somadas, representam o processo global. Uma delas representa o processo de oxidação (perda de elétrons) e a outra, a redução (ganho de elétrons).

2ª Etapa

Determinemos o número de mol de átomos de oxigênio em cada membro da equação. No caso que estamos considerando, o lado esquerdo possui 3 mol de átomos de oxigênio ao passo que o lado direito possui um mol de átomos de oxigênio. Acrescentando dois mol de H_2O (a reação está se processando em meio aquoso), estaremos balanceando a massa devida aos átomos de oxigênio, isto é:

$$HNO_3(aq) \rightarrow NO(g) + 2H_2O(\ell)$$

3ª Etapa

Agora devemos balancear os átomos de hidrogênio. Vemos que no lado direito há 4 átomos de hidrogênio e no esquerdo somente um, logo, se acrescentarmos $3H^+$ no lado esquerdo, estaremos balanceando os átomos de hidrogênio. Acrescentamos H^+ porque o ambiente da reação deve ser ácido, já que existe HNO_3, ácido nítrico, logo:

$$3H^+(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow NO(g) + 2H_2O(\ell)$$

Podemos constatar que balanceamos a semi-equação do ponto de vista da massa.

4ª Etapa

Balanceamento das cargas. No lado esquerdo da equação há três mol de carga positiva oriunda de 3 mol de íons H^+ e, no lado direito, a carga é nula; logo, se acrescentamos três mol de elétrons no lado esquerdo da equação, neutralizamos as três cargas positivas e obtemos o balanço de cargas, ou seja:

$3H^+(aq) + HNO_3(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2H_2O(\ell)$ (o símbolo e^- representa um mol de elétrons e a carga negativa dos mesmos)

5ª Etapa

A seguir, devemos fazer exatamente o mesmo com a segunda semi-equação, isto é:

2ª Semi-equação: $H_2S(g) \rightarrow S(s)$

Neste caso vemos que não há oxigênios e, portanto, é necessário balancear apenas os átomos de hidrogênio, bastando para isso, acrescentar dois mol de íons H^+ no lado direito, ou seja:

$$H_2S(g) \rightarrow S(s) + 2H^+(aq)$$

6ª Etapa

Balanceando a carga, temos:

$$H_2S(g) \rightarrow S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

7ª Etapa

Para obtermos a equação global, devemos somar ambas as semi-equações devidamente balanceadas:

1ª Semi-equação: $3H^+(aq) + HNO_3(aq) + 3e^- \rightarrow NO(g) + 2\,H_2O(\ell)$

2ª Semi-equação: $H_2S(g) \rightarrow S(s) + 2H^+(aq) + 2e^-$

8ª Etapa

Considerando que nos sistemas químicos não existem elétrons livres, então, se uma espécie cede *n* mol de elétrons, uma outra espécie aceita-os. Portanto, antes de efetuar a adição devemos multiplicar a primeira semi-equação por dois e a segunda por três, de modo que a segunda semi-equação ceda 6 mol de elétrons e a primeira aceite esses 6 mol de elétrons, isto é:

1ª Semi-equação: $6H^+(aq) + 2HNO_3(aq) + 6e^- \rightarrow 2NO(g) + 4H_2O(\ell)$

2ª Semi-equação: $3H_2S(g) \rightarrow 3S(s) + 6H^+(aq) + 6e^-$

Finalmente, temos a equação global

$$6H^+(aq) + 2HNO_3(aq) + 6e^- + 3H_2S(g) \rightarrow 2NO(g) + 4H_2O(\ell) + 3S(s) + 6H^+(aq) + 6e^-$$

Como uma equação química é igual a uma equação algébrica, podemos rearranjar a equação acima cancelando algumas espécies e os elétrons, tal que:

$$2HNO_3(aq) + 3H_2S(g) \rightarrow 2NO(g) + 4H_2O(\ell) + 3S(s)$$

Vemos que a equação agora está balanceada tanto em relação à massa quanto em relação à carga.

5.3 BALANCEAMENTO PELO MÉTODO NOX

1ª Etapa

Notemos que na equação

$$HNO_3(aq) + H_2S(g) \rightarrow NO(g) + S(s) + H_2O(\ell)$$

o NOX do N muda de 5+ no HNO_3 para 2+ no NO e que o NOX do S muda de 2- no H_2S para 0 no S.

2ª Etapa

Os diagramas do balanço de cargas podem ser escritos como (ressalta-se que não são semi-equações):

Diagrama 1: $N^{5+} + 3e^- \rightarrow N^{2+}$

Diagrama 2: $S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$

3ª Etapa

Para que o número de mol de elétrons perdidos ou cedidos seja igual ao número de elétrons ganhos, devemos multiplicar o Diagrama 1 por dois e o Diagrama 2 por três, de modo que:

Diagrama 1: $2N^{5+} + 6e^- \rightarrow 2N^{2+}$

Diagrama 2: $3S^{2-} \rightarrow 3S + 6e^-$

Levando em consideração os dois diagramas anteriores, inferimos que os coeficientes estequiométricos de HNO_3 e NO é 2, e aquele do H_2S e do S é 3. Logo, uma parte da equação global pode ser escrita como:

$$2HNO_3(aq) + 3H_2S(g) \rightarrow 2NO(g) + 3S(s) \text{ (Incompleta)}$$

4ª Etapa

Vemos que no lado esquerdo há 8 moℓ de átomos de hidrogênio e no lado direito não há. Simultaneamente, no lado esquerdo há 6 moℓ de átomos de oxigênio e no direito há 2; logo, devemos agregar 4 moℓ de água no lado direito, isto é:

$$2HNO_3(aq) + 3H_2S(g) \rightarrow 2NO(g) + 3S(s) + 4H_2O(\ell)$$

Chegamos ao mesmo resultado anterior.

Exemplo 2: $KMnO_4(aq) + KC\ell(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K_2SO_4(aq) + H_2O(\ell) + C\ell_2(aq)$

Pelo método íon-elétron

1ª Semi-equação $KMnO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq)$

2ª Semi-equação $KC\ell \rightarrow C\ell_2$

Para balancear a primeira semi-equação, constatamos que no lado direito falta 1 moℓ de potássio, como K^+, e no esquerdo S, como SO_4^{2-}; logo, temos que:

$$SO_4^{2-}(aq) + KMnO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K^+(aq)$$

Agora, no lado esquerdo há 8 moℓ de oxigênio e, no direito, 4 moℓ; logo, acrescentamos 4 moℓ de água no lado direito, isto é:

$$SO_4^{2-}(aq) + KMnO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K^+(aq) + 4H_2O(\ell)$$

Agora, temos 8 moℓ de hidrogênio no lado direito e nenhum no esquerdo, o que nos leva a:

$$8H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + KMnO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K^+(aq) + 4H_2O(\ell)$$

A massa está balanceada e devemos balancear as cargas, o que pode ser feito considerando que o lado direito possui, no total, carga +1 e o esquerdo, +6; logo, devemos acrescentar 5 moℓ de elétrons no lado esquerdo, tal que:

$$8H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + KMnO_4(aq) + 5e^- \rightarrow MnSO_4(aq) + K^+(aq) + 4H_2O(\ell)$$

Agora, massa e carga da semi-equação estão balanceadas.

Examinemos a segunda semi-equação.

$$KC\ell \rightarrow C\ell_2$$

Balanceamos os átomos de cloro multiplicando $KC\ell$ por 2, ou seja:

$$2KC\ell \rightarrow C\ell_2$$

Balanceamos os átomos de potássio acrescentando 2 moℓ de K^+ no lado direito,

$$2KC\ell \rightarrow C\ell_2 + 2K^+$$

Balanceando as cargas:

$2KC\ell \rightarrow C\ell_2 + 2K^+ + 2e^-$

Para obtermos a equação global, somamos ambas as semi-equações:

$8H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + KMnO_4(aq) + 5e^- \rightarrow MnSO_4(aq) + K^+(aq) + 4H_2O(\ell)$

$2KC\ell(aq) \rightarrow C\ell_2(aq) + 2K^+(aq) + 2e^-$

Devemos igualar o número de mol de elétrons ganhos e perdidos, multiplicando a primeira equação acima por dois e a segunda por cinco; logo:

$16H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 2KMnO_4(aq) + 10e^- \rightarrow 2\,MnSO_4(aq) + 2K^+(aq) + 8H_2O(\ell)$

$10KC\ell(aq) \rightarrow 5C\ell_2(g) + 10K^+(aq) + 10e^-$

Adicionando algebricamente as duas semi-equações, temos que:

$16H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 2KMnO_4(aq) + 10e^- + 10KC\ell(aq) \rightarrow 2\,MnSO_4(aq) + 2K^+(aq) + 8H_2O(\ell) + 5C\ell_2(g) + 10K^+(aq) + 10e^-$

ou

$16H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 2KMnO_4(aq) + 10KC\ell(aq) \rightarrow 2\,MnSO_4(aq) + 12K^+(aq) + 8H_2O(\ell) + 5C\ell_2(g)$

Para arranjar a equação, podemos inferir que, já que os 16 mol de íons H^+ podem ser introduzidos como 8 mol de H_2SO_4, incluindo aí os 2 mol de SO_4^{2-} já existentes no lado esquerdo e no lado direito, convertemos os 12 mol de K^+ em 6 mol de K_2SO_4. Isso nos leva a:

$8H_2SO_4(aq) + 2KMnO_4(aq) + 10\,KC\ell(aq) \rightarrow 2MnO_4(aq) + 6K_2SO_4(aq) + 8H_2O(\ell) + 5C\ell_2(g)$

Pelo método NOX

$KMnO_4(aq) + KC\ell(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MnSO_4(aq) + K_2SO_4(aq) + H_2O(\ell) + C\ell_2$

Diagrama 1: $Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$

Diagrama 2: $2C\ell^- \rightarrow C\ell_2 + 2e^-$

Para igualar o número de mol de elétrons, multiplicamos o Diagrama 1 por dois e o Diagrama 2 por cinco.

Diagrama 1: $2Mn^{7+} + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+}$

Diagrama 2: $10C\ell^- \rightarrow 5C\ell_2 + 10e^-$

Infere-se daí que o coeficiente de $KMnO_4$ e de $MnSO_4$ é dois, o de $KC\ell$ é dez e o de $C\ell_2$ é cinco.

$2KMnO_4(aq) + 10KC\ell(aq) \rightarrow 2MnSO_4(aq) + 5C\ell_2(g)$ (Incompleta)

Temos 12 mol de potássio no lado esquerdo e nenhum no lado direito; logo, podemos acrescentar 6 mol de K_2SO_4 no lado direito. Ou seja:

$2KMnO_4(aq) + 10KC\ell(aq) \rightarrow 2MnSO_4(aq) + 5C\ell_2(g) + 6K_2SO_4(aq)$

Agora, no lado esquerdo temos 8 mol de oxigênio e no lado direito 32 mol; logo, podemos acrescentar 8 mol de H_2SO_4 no lado esquerdo e 8 mol de água no direito:

$2KMnO_4(aq) + 10KC\ell(aq) + 8H_2SO_4(aq) \rightarrow 2MnSO_4(aq) + 5C\ell_2(g) + 6K_2SO_4(aq) + 8H_2O(\ell)$,

o que dá o mesmo resultado anterior.

E se o ambiente for básico? Muitas reações redox se processam em ambiente básico e, neste caso, é necessário acrescentar água e íons hidroxila, espécie responsável pela basicidade em água.

Exemplo 3: $CN^-(aq) + AsO_4^{3-}(aq) \rightarrow AsO_2^-(aq) + CNO^-(aq)$

Pelo método íon-elétron

1ª Semi-equação $CN^-(aq) \rightarrow CNO^-(aq)$

2ª Semi-equação $AsO_4^{3-}(aq) \rightarrow AsO_2^-(aq)$

Na primeira semi-equação, há 1 mol de oxigênio no lado direito e nenhum no esquerdo; logo, o lado direito tem um excesso de 1 mol de oxigênio. Para balancear, acrescentamos 1 mol de H_2O no lado direito, isto é, no lado onde há excesso de oxigênios, na mesma quantidade do excedente. No lado esquerdo, acrescentamos o dobro de mol de H_2O mas, dessa vez, na forma de OH^-, ou seja:

1ª Semi-equação $CN^-(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow CNO^-(aq) + H_2O(\ell)$

Vemos que a primeira semi-equação já está balanceada do ponto de vista da massa, restando agora fazer o balanço das cargas, o que conseguimos acrescentando 2 mol de elétrons no lado direito.

1ª Semi-equação $CN^-(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow CNO^-(aq) + H_2O(\ell) + 2e^-$

Na segunda semi-equação, o lado esquerdo possui 4 mol de oxigênio e o lado direito 2 mol; logo, o lado esquerdo tem um excesso de 2 mol de oxigênio e, portanto, acrescentamos 2 mol de H_2O no lado esquerdo para compensar 4 mol de OH^- no lado direito.

2ª Semi-equação $AsO_4^{3-}(aq) + 2H_2O(\ell) \rightarrow AsO_2^-(aq) + 4OH^-(aq)$

Agora no lado direito temos 6 mol de oxigênio e no esquerdo 4 mol; logo, o lado direito tem 2 mol a mais de oxigênio e, portanto, acrescentamos 2 mol de H_2O no lado esquerdo e, para compensar, no lado direito acrescentamos 4 mol de OH^-. As massas estão balanceadas e

nos resta balancear as cargas, o que nos obriga a adicionar 2 mol de elétrons no lado esquerdo.

2ª Semi-equação $AsO_4^{3-}(aq) + 2H_2O(\ell) + 2e^- \rightarrow AsO_2^-(aq) + 4OH^-(aq)$

Adicionando a primeira e segunda semi-equação, temos a equação global:

$CN^-(aq) + 2OH^-(aq) + AsO_4^{3-}(aq) + 2H_2O(\ell) + 2e^- \rightarrow CNO^-(aq) + H_2O(\ell) + AsO_2^-(aq) + 4OH^-(aq) + 2e^-$

Cancelando espécies, fica:

$CN^-(aq) + AsO_4^{3-}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow CNO^-(aq) + AsO_2^-(aq) + 2OH^-(aq)$

Pelo método NOX

Diagrama 1: $As^{5+} + 2e^- \rightarrow As^{3+}$

Diagrama 2: $N^{3-} \rightarrow N^- + 2e^-$

Daí infere-se que o coeficiente de AsO_4^{3-} e AsO_2^- CN^- e CNO^- é um, isto é,

$CN^-(aq) + AsO_4^{3-}(aq) \rightarrow CNO^-(aq) + AsO_2^-(aq)$ (Incompleta)

Acrescentando 2 mol de OH^- no lado direito, balanceamos as cargas mas não as massas, e isso é resolvido acrescentando-se 1 mol de H_2O no lado esquerdo.

$CN^-(aq) + AsO_4^{3-}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow CNO^-(aq) + AsO_2^-(aq) + 2OH^-(aq)$

Assim, chegamos ao mesmo resultado anterior.

Para este último exemplo, é mais vantajoso empregar o método do íon-elétron do que o método NOX. Isso porque é o N que se oxida, ficando com o NOX formal 3- no CN^- e 1- no CNO^-.

Vejamos um último exemplo de balanceamento em ambiente básico, em que uma ou mais espécies envolvidas na reação redox possuem hidrogênio na sua composição.

Exemplo 4: $N_2H_4(aq) + C\ell O_3^-(aq) \rightarrow NO_3^-(aq) + C\ell^-(aq)$

Pelo método íon-elétron

1ª Semi-equação $N_2H_4(aq) \rightarrow NO_3^-(aq)$

2ª Semi-equação $C\ell O_3^-(aq) \rightarrow C\ell^-(aq)$

Na primeira semi-equação balanceamos primeiro os mol de nitrogênio multiplicando a espécie NO_3^- por dois.

1ª Semi-equação $N_2H_4(aq) \rightarrow 2NO_3^-(aq)$

A seguir vemos que no lado direito há 6 mol de oxigênio e no esquerdo nenhum; logo, o lado direito possui um excesso de 6 mol de oxigênio e devemos acrescentar, portanto, mais 6 mol de H_2O no mesmo lado direito e, no lado esquerdo, devemos acrescentar o dobro de mol de água só que, desta vez, na forma de OH^-, isto é:

1ª Semi-equação $N_2H_4(aq) + 12OH^-(aq) \rightarrow 2NO_3^-(aq) + 6H_2O(\ell)$

Vemos que o balanceamento de massas não funcionou como esperado, pois enquanto no lado esquerdo há 16 mol de hidrogênio, no lado direito há somente 12 mol. Isso aconteceu porque um dos reagentes, a hidrazina, N_2H_4, contém hidrogênio na sua composição, o que dificulta o correto balanceamento. Para tanto, é necessário balancear os mol de hidrogênio, o que fazemos da seguinte forma: o lado esquerdo possui um excesso de 4 mol de hidrogênio, logo, acrescentamos aí 4 mol de OH^- e, no lado direito, 4 mol de H_2O, ou seja:

1ª Semi-equação $N_2H_4(aq) + 12OH^-(aq) + 4OH^-(aq) \rightarrow 2NO_3^-(aq) + 6H_2O(\ell) + 4H_2O(\ell)$

Adicionando:

1ª Semi-equação $N_2H_4(aq) + 16OH^-(aq) \rightarrow 2NO_3^-(aq) + 10H_2O(\ell)$

Equilibrando as cargas, temos:

1ª Semi-equação $N_2H_4(aq) + 16OH^-(aq) \rightarrow 2NO_3^-(aq) + 10H_2O(\ell) + 14e^-$

Balanceando a segunda semi-equação:

2ª Semi-equação $C\ell O_3^-(aq) \rightarrow C\ell^-(aq)$

2ª Semi-equação $C\ell O_3^-(aq) + 3H_2O(\ell) + 6e^- \rightarrow C\ell^-(aq) + 6OH^-(aq)$

Ao adicionar a primeira e a segunda semi-equação, vemos que é preciso multiplicar a primeira por 6 e a segunda por 14, o que é o mesmo que multiplicar a primeira por 3 e a segunda por 7.

1ª Semi-equação $3N_2H_4(aq) + 48OH^-(aq) \rightarrow 6NO_3^-(aq) + 30H_2O(\ell) + 42e^-$

2ª Semi-equação $7C\ell O_3^-(aq) + 21H_2O(\ell) + 42e^- \rightarrow 7C\ell^-(aq) + 42OH^-(aq)$

Temos, então, a equação global:

$3N_2H_4(aq) + 48OH^-(aq) + 7C\ell O_3^-(aq) + 21H_2O(\ell) + 42e^- \rightarrow 6NO_3^-(aq) + 30H_2O(\ell) + 42e^- + 7C\ell^-(aq) + 42OH^-(aq)$

Simplificando a equação, temos finalmente:

$3N_2H_4(aq) + 6OH^-(aq) + 7C\ell O_3^-(aq) \rightarrow 6NO_3^-(aq) + 9H_2O(\ell) + 7C\ell^-(aq)$

Pelo método NOX

$N_2H_4(aq) + C\ell O_3^-(aq) \rightarrow NO_3^-(aq) + C\ell^-(aq)$

Diagrama 1: $2N^{2-} \rightarrow 2N^{5+} + 14e^-$

Diagrama 2: $C\ell^{5+} + 6e^- \rightarrow C\ell^-$

Multiplicando o diagrama 1 por 3 e o segundo por 7, a fim de igualar os mol de elétrons, temos que:

Diagrama 1: $6N^{2-} \rightarrow 6N^{5+} + 42e^-$

Diagrama 2: $7C\ell^{5+} + 42e^- \rightarrow 7C\ell^-$

Podemos inferir dos diagramas que o coeficiente da espécie N_2H_4 deve ser 3, da espécie NO_3^- deve ser 6 e das espécies $C\ell O_3^-$ e $C\ell^-$ deve ser 7.

$3N_2H_4(aq) + 7C\ell O_3^-(aq) \rightarrow 6NO_3^-(aq) + 7C\ell^-(aq)$ (Incompleta)

Para igualar as cargas, acrescentamos 6 mol de OH^- no lado esquerdo, ou seja:

$3N_2H_4(aq) + 7C\ell O_3^-(aq) + 6OH^-(aq) \rightarrow 6NO_3^-(aq) + 7C\ell^-(aq)$ (Incompleta)

Como no lado esquerdo há 27 mol de oxigênio e no lado direito, 18 mol, devemos agregar aí 9 mol de H_2O.

$3N_2H_4(aq) + 7C\ell O_3^-(aq) + 6OH^-(aq) \rightarrow 6NO_3^-(aq) + 7C\ell^-(aq) + 9H_2O(\ell)$

Chegamos ao mesmo resultado anterior.

Em geral, os químicos preferem usar o método do íon-elétron para balancear equações redox que se passam em solução aquosa diluída, pois os íons, nessas soluções, se comportam como se fossem mais ou menos independentes, reservando o método do NOX para reações redox que se processam em outros solventes diferentes de água, ou no estado sólido ou gasoso.

ATIVIDADE 14

Considere as equações não balanceadas abaixo. Faça o balanceamento por tentativa, sempre que isso for possível. Quando não for, use ou o método íon-elétron ou o NOX.

Em meio ácido

a) $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$

b) $As_2S_5 + NO_3^- \rightarrow H_3AsO_4 + HSO_4^- + NO_2$

Em meio básico

c) $Bi_2O_3 + OC\ell^- \rightarrow BiO_3^- + C\ell^-$

d) $Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 \rightarrow Fe(CN)_6^{4-} + CrO_4^{2-}$

5.4 E A RELAÇÃO DE MASSA NAS REAÇÕES?

Sabendo que a massa é conservada numa reação química, é óbvio que os elementos químicos também são conservados. Por isso, é necessário o acerto de coeficientes ou balanceamento. Sabemos, então, que há uma igualdade de massas nos reagentes e produtos das reações.

Ex.: $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

$12g \quad 32g \quad 44g$

$44g$

Notemos que a equação química não tem apenas a finalidade de representar o processo qualitativo, mas também o processo quantitativo, de uma maneira, ao mesmo tempo, concisa e exata.

Vejamos, agora, mais um caso que envolve a equação química.

Os átomos e moléculas são a unidade fundamental do pensamento químico. O número deles presente num sistema ocupa uma posição central em todos os raciocínios químicos e, portanto, as equações químicas contêm, como fator importante, o número de átomos e moléculas. Sendo ainda impossível lidarmos experimentalmente com um número pequeno de átomos e moléculas, foi criada uma grandeza que engloba um certo número de átomos e moléculas, cuja massa é passível de ser medida. Essa grandeza é o mol.

Na origem da construção do conceito de mol está o químico Amedeu Avogadro (século XIX) e, por isso, o valor que representa o mol chama-se Número de Avogadro. Este valor é, aproximadamente, $6{,}02 \times 10^{23}$, e foi determinado por meio de diferentes experimentos quase um século depois de Avogadro.

Então, para a equação anterior, temos:

$C(s)$	+	$O_2(g)$	→	$CO_2(g)$
12g		32g		44g
↕		↕		↕
1 mol		1 mol		1 mol
↕		↕		↕
$6{,}02 \times 10^{23}$ moléc.		$6{,}02 \times 10^{23}$ moléc.		$6{,}02 \times 10^{23}$ moléc.

Vejamos o mesmo raciocínio para outra equação:

$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	→	$2\,NH_3(g)$
28g		6g		34g
↕		↕		↕
1 mol		3 mol		2 mol
↕		↕		↕
$6{,}02 \times 10^{23}$ moléc.		$18{,}06 \times 10^{23}$ moléc.		$12{,}04 \times 10^{23}$ moléc.

Agora, podemos perceber que a representação de uma transformação química por meio da equação adquire um caráter muito importante. Ela simplifica informações tanto qualitativas quanto quantitativas.

Para representar uma transformação, faz-se necessário, num primeiro momento, entender o processo. Depois de entendido, a linguagem

específica da química, fórmulas e equações simplifica a leitura do fenômeno.

Faremos, agora, alguns exercícios de tratamento dos dados contidos em algumas equações químicas.

Lembremos da reação de neutralização que ocorre no estômago quando tomamos hidróxido de magnésio:

$$Mg(OH)_2(aq) + HC\ell(aq) \rightarrow MgC\ell_2(aq) + H_2O(\ell)$$

O primeiro passo é verificar se essa equação está balanceada. Se não estiver, temos que acertar os coeficientes. Feito isso, saberemos o número de mol envolvido e o número aproximado de moléculas. A seguir, com auxílio da Tabela Periódica, onde se encontram as massas atômicas, podemos saber, proporcionalmente, as massas envolvidas nesse processo.

ATIVIDADE 15

Preencha os pontilhados para a equação em questão:

$Mg(OH)_2(aq)$	+	$2HC\ell(aq)$	→	$MgC\ell_2(aq)$	+	$2H_2O(\ell)$
↕		↕		↕		↕
.....g		.....g		.....g		.....g
↕		↕		↕		↕
.....mol		.....mol		.....mol		.....mol
↕		↕		↕		↕
.....moléc.		.....moléc.		.....moléc.		.....moléc.

Agora, usaremos esses dados para cálculos envolvendo reações químicas.

Vejamos o exemplo abaixo:

▶ Se tomarmos uma quantidade de leite de magnésia contendo 6,0g de $Mg(OH)_2(aq)$ e, considerando que a reação será estequiométrica, que quantidade máxima de $HC\ell$ (aq) será neutralizado?

Resolução

$Mg(OH)_2$ $Mg(OH)_2(aq) + 2HC\ell\ (aq)$

Mg = 24,3 x 1 = 24,3

O = 16,0 x 2 = 32,0

H = 1,0 x 2 = 2,0

Total = 58,3g

58,3g neutralizam 36,4g

6,0g neutralizarão X

$HC\ell$

H = 1,0 x 1 = 1,0

$C\ell$ = 35,4 x 1 = 35,4

Total = 36,4g

58,3 g x X = 36,4g x 6,0g

$$X = \frac{36,5\ g \times 6,0\ g}{58,3\ g}$$

X = 3,75g

R = 6,0g de $Mg(OH)_2$ neutralizarão aprox. 3,75g de $HC\ell$

► Se considerarmos que essa reação tem um rendimento de 60%, quanto $Mg(OH)_2$ será necessário para neutralizar 10,0g de $HC\ell$ (aq)?

Resolução

$Mg(OH)_2(aq) + 2HC\ell\ (aq)$ 100% da reação precisam ...16,02g

60% da reação precisarão Xg

58,3g neutralizam 36,4g

100% x X = 60% x 16,2g

X neutralizarão 10,0g

X = 9,72 g de $Mg(OH)_2$

36,4g x X = 58,3g x 10g

$$X = \frac{8,3g \times 10,0\ g}{36,4\ g}$$

X = 16,02g

ATIVIDADE 16

1 – O alumínio reage com o oxigênio para dar o óxido de alumínio, conforme a equação abaixo:

$4A\ell(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2A\ell_2O_3(s)$

Que quantidade, em moℓ, de O_2 é necessária para a reação completa de 4 moℓ de Aℓ? Que massa, em gramas, de $A\ell_2O_3$ pode ser produzida?

2 – A queima de carvão e óleo em usinas elétricas produz dióxido de enxofre. Para removê-lo, costuma-se usar o carbonato de cálcio, através da reação abaixo:

$2SO_2(g) + 2CaCO_3(s) + O_2(g) \rightarrow 2CaSO_4(s) + 2CO_2(g)$

a) Para remover 155g de $SO_2(g)$, qual a massa de $CaCO_3$ necessária?

b) E, nesse caso, quando 155g de SO_2 reagem completamente, que massa de $CaSO_3$ é necessária?

Conhecer as massas envolvidas numa reação química é extremamente importante para todos os setores que trabalham com transformações e, entre eles, a indústria siderúrgica. Mas nem só o conhecimento das massas é importante numa reação química; a energia também é outro fator que deve ser levado em consideração.

5.5 ENERGIA: UM BREVE COMENTÁRIO

As atividades até aqui propostas tratam especificamente das transformações químicas e das relações de massas nessas transformações.

A Lei de Conservação das Massas, anunciada por Lavoisier, é aplicada na estequiometria das reações químicas. Há, também, uma Lei de Conservação da Energia, aplicada à energia envolvida nas transformações químicas. Uma forma de energia é o calor ou energia térmica.

Por exemplo, a fotossíntese requer energia luminosa; a combustão, em contrapartida, libera energia.

Vejamos, como exemplo, a queima ou combustão do carvão. Esse é um processo comum na metalurgia e na churrasqueira. A combustão envolve grande quantidade de energia, e muitas reações químicas acontecem em decorrência da complexidade da matéria-prima. Além de carbono e de hidrogênio, que produzem $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$, o carvão tem uma vasta composição elementar: enxofre, oxigênio, nitrogênio, cálcio, ferro, magnésio, fósforo, potássio, silício, alumínio e outros. Há, também, compostos orgânicos e inorgânicos que não se volatilizam durante a transformação da madeira em carvão.

A queima do carvão é um bom exemplo para mostrar que as reações químicas não são tão simples como sugerem as equações que as

representam. No caso da queima do carvão, a equação mais simples mostra apenas a produção de gás carbônico.

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

Não devemos nos esquecer que a maioria das transformações químicas são complexas. Ao escrever uma equação química, representamos a reação mais provável ou aquela que fornece produtos em maior quantidade. Vista dessa maneira, podemos dizer que uma equação química é uma representação gráfica e abreviada de uma reação química.

A energia envolvida nas reações químicas, apesar de fundamental, não é abordada nesta disciplina, mas você a estudará posteriormente.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAAR, J. H. *Pequena história da química*: (primeira parte) dos primórdios a Lavoisier. Florianópolis: Papalivros, 1999.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

UNIDADE 2

A Constituição da Matéria

Nesta unidade estaremos desenvolvendo os seguintes tópicos:

- Teoria atômica e a construção do modelo atômico.
- Ligações químicas.
- Interações químicas.

Dividimos esta unidade em 6 aulas. Procure aproveitá-las ao máximo e consulte a bibliografia complementar sempre que se fizer necessário.

AULA 6

A teoria atômica da matéria
Dos átomos indivisíveis de Dalton às partículas subatômicas

Objetivos:
- Analisar o modelo de Dalton para o átomo.
- Identificar as experiências que evidenciaram a existência das partículas subatômicas.

6.1 PENSANDO A ESTRUTURA DA MATÉRIA

Conta a lenda que, no século V a.C., o filósofo grego Leucipo caminhava ao longo de uma praia do mar Egeu, acompanhado de seu discípulo Demócrito, e disse-lhe repentinamente:

> *— Observando de perto, percebo que a areia é formada por inúmeros grãos, mas de longe dá a impressão de ser um material contínuo. Por outro lado, a água aparenta continuidade, tanto de longe quanto de perto. Não seria a água também formada por partículas de matéria tão pequenas que mesmo de perto não podemos vê-las? Ainda, não seriam todos os materiais assim constituídos?*

Demócrito, aceitando a lógica dessas considerações, adotou as idéias de seu mestre, nomeando as partículas constituintes da matéria como átomos. Átomo, em grego, significa, literalmente, indivisível.

Se o fato citado aconteceu ou não, pouco importa e, deixando de lado outras importantes implicações de ordem política, religiosa e filosófica, devemos centrar nossa atenção nas duas idéias opostas sobre a natureza da matéria que persistiram durante muito tempo: a continuidade ou a descontinuidade. Isto é, podemos pensar no que aconteceria se começarmos a dividir ao meio uma barra de ferro ou algum outro material e a seguir uma das metades em dois e assim sucessivamente. Teoricamente, podemos chegar a duas conclusões antagônicas: uma, seria concordar com o fato de que podemos fazê-lo indefinidamente; e

a outra, aceitar que deve haver um limite. Se aceitarmos que a matéria pode ser dividida indefinidamente, equivale a dizer que a matéria é contínua e, se aderirmos à hipótese de que deve existir um limite, estamos postulando que a matéria é descontínua, pois ela estaria constituída por unidades indivisíveis e poderia ser descrita por números inteiros (os quais tanto fascinaram aos antigos gregos). Ora, se estamos interessados em entender e estudar a matéria, é mais fácil partirmos da idéia da existência de um tijolo fundamental, o qual não pode ser mais fracionado, já que, por alguma estranha razão, o nosso cérebro não sabe ou não está adaptado para lidar com coisas infinitas ou inexistentes. Considere que até hoje, por exemplo, os matemáticos costumam dizer que a divisão por zero está indeterminada, o que equivale dizer, de forma elegante: *não fazemos a menor idéia de como fazer nem para onde isso nos leva*. Indo um pouco mais longe, podemos estender a idéia da descontinuidade a outras grandezas físicas, como, por exemplo, a energia: será que ela é contínua, isto é, podemos subdividi-la indefinidamente ou não? Aos nossos sentidos, a luz é contínua, mas será que o é? Por mais estranho que possa parecer, a energia luminosa, de acordo com o nosso estágio de conhecimento atual, é considerada descontínua e transportada por pequenos corpúsculos sem massa (!) denominados fótons, como veremos posteriormente. Ainda, poderíamos pensar na grandeza tempo: será que podemos subdividir o tempo indefinidamente ou haverá um limite? Esta última questão não está ainda respondida e esse apaixonante tema está na fronteira do conhecimento e faz parte da chamada pesquisa de ponta.

De qualquer modo, até agora, todo o desenvolvimento da ciência atual e todos os avanços feitos se baseiam na aceitação do conceito da descontinuidade de algumas grandezas físicas. Um exemplo é a teoria atômica da matéria, que é a base de todo o nosso conhecimento e tecnologia atuais. O modelo mais completo de que dispomos do átomo (a "descontinuidade") está baseado na descontinuidade da energia.

6.2 A TEORIA ATÔMICA DE DALTON: UM MODELO PARA O ÁTOMO

De acordo com John Dalton, cientista inglês e professor de ciências, a única forma de explicar de maneira coerente as observações feitas até aquela data, por volta de 1803, era admitir que a matéria é constituída por átomos. Dalton, então, lançou a sua proposta, introduzindo alguns postulados novos, baseados em um acúmulo de experiências e observações feitas e devidamente registradas por ele e outros cientistas e experimentadores. Esse conjunto de postulados constitui a teoria atômica da matéria. Em suma, os postulados de Dalton podem ser resumidos como descrito a seguir:

1. Toda matéria é constituída por partículas fundamentais denominadas átomos.

2. Os átomos são permanentes e indivisíveis e não podem ser criados nem destruídos.

3. Todos os átomos de um mesmo elemento são idênticos em todas as suas propriedades; e átomos de elementos diferentes têm propriedades diferentes. Isto é, elementos diferentes possuem propriedades diferentes porque seus átomos são diferentes.

4. Uma reação química consiste em uma separação ou rearranjo de átomos.

5. Os compostos são constituídos por átomos de elementos iguais ou diferentes em proporções fixas.

Os postulados de John Dalton foram aceitos, pois esse pequeno grupo de observações e conclusões permitiu explicar uma série de outros fenômenos e leis que eram já conhecidos, porém não entendidos, tais como a lei da conservação da matéria e a lei das proporções definidas ou lei das composições constantes. O formulador da lei da conservação da matéria foi o químico francês Antoine Lavoisier (1743-1794), baseando-se na determinação extremamente cuidadosa das massas dos reagentes e dos produtos, em diversas reações químicas, observando que não havia variação dessas massas. Esta é uma das leis básicas que regem o universo, isto é, não é válida apenas para as reações químicas. A outra lei básica que rege o universo é a lei da conservação da energia. Notemos que os postulados de Dalton enumerados como 4 e 5 explicam a lei da conservação da matéria.

Noutro trabalho, o químico, também francês, Joseph Louis Proust (1754-1826) formulou a lei das proporções definidas ou das composições constantes, a partir de observações feitas em laboratório. Ele constatara que um composto químico, após ser exaustivamente purificado, possui a mesma razão entre as massas dos elementos que o constituem independentemente da origem da amostra da qual foi isolado. Vemos que o terceiro e o quinto postulados de Dalton são reforçados por essa lei, que foi anunciada praticamente ao mesmo tempo em que a teoria atômica de Dalton.

A teoria atômica de Dalton abriu novos horizontes na pesquisa científica para quem a aceitou e se constituiu num dos pilares fundamentais da pesquisa e do avanço notável que sofreu a química nos anos após a sua divulgação.

6.3 A CONSTITUIÇÃO ÍNTIMA DOS ÁTOMOS

A pergunta a seguir é óbvia: como estão constituídos os átomos? Possuem estrutura? Como se ligam os átomos para formar compostos químicos? Os postulados de Dalton sequer fazem menção a este tema e, portanto, essas questões deram origem a outro desafio: a procura do entendimento da estrutura íntima do átomo, mistério que começou a ser debelado lentamente com a descoberta e o estudo detalhado

de outros fenômenos de ocorrência natural, que os pesquisadores, a partir de então, começaram a divulgar. O fenômeno da eletricidade, por exemplo, tinha sido relatado pelos antigos gregos, que observaram que alguns tipos de materiais atritados com um pano de seda ou lã atraíam pequenos corpos. Para nós, é familiar a atração que exerce o pente sobre o cabelo quando bem seco, durante o penteado, ou a sensação de "choque" que sentimos quando tocamos objetos metálicos, sabendo que esses dois eventos resultam da transferência de carga elétrica. Já que a matéria está constituída por átomos, então a eletricidade está relacionada, de alguma forma, com eles. Benjamin Franklin (1706-1790) conseguiu determinar claramente que existem dois tipos de carga elétrica que se comportam de modo oposto e, por isso, os rotulou como positivo e negativo. Ele demonstrou, também, que cargas iguais se repelem e que cargas opostas se atraem e que ambas se neutralizam. Outrossim, conseguiu estabelecer a conservação das cargas elétricas: toda vez que há uma carga negativa em algum lugar, existe uma carga positiva de mesma grandeza em algum outro lugar, fenômeno conhecido como princípio da eletroneutralidade.

6.3.1 – A relação entre a matéria e a eletricidade

Uma evidência da existência de uma relação mais íntima entre a matéria e a eletricidade surgiu no ano de 1800, quando a pilha foi introduzida nos laboratórios dos químicos. Os químicos ingleses William Nicholson e Anthony Carlisle decompuseram a água em diidrogênio e dioxigênio e fizeram passar uma corrente elétrica através de uma solução aquosa diluída de cloreto de sódio. Vamos lembrar que a síntese e a decomposição da água foram realizadas por Lavoisier e Cavendish, no século XVIII. A experiência dos ingleses confirmou que a eletricidade provocou uma reação química, fenômeno descrito por Faraday e, desde então, conhecido por eletrólise, amplamente utilizado na indústria e na pesquisa científica. No decorrer do ano de 1832, Michael Faraday demonstrou que a quantidade de produto formado durante uma eletrólise depende: a) da quantidade de eletricidade fornecida; e b) da natureza química do produto. Assim, elaborou as leis da eletrólise conhecidas como leis de Faraday.

6.3.2 – Os tubos de descarga de Crookes

A experiência que forneceu indícios, quase inequívocos, de que a eletricidade faz parte dos átomos e que estes poderiam ser constituídos de partículas ainda mais simples (em oposição ao segundo postulado de Dalton) foi a construção dos tubos de descarga de gás, também chamados tubos de Crookes, em homenagem a William Crookes, físico inglês que idealizou e construiu, entre 1870 e 1879, o dispositivo mostrado na Figura 7a.

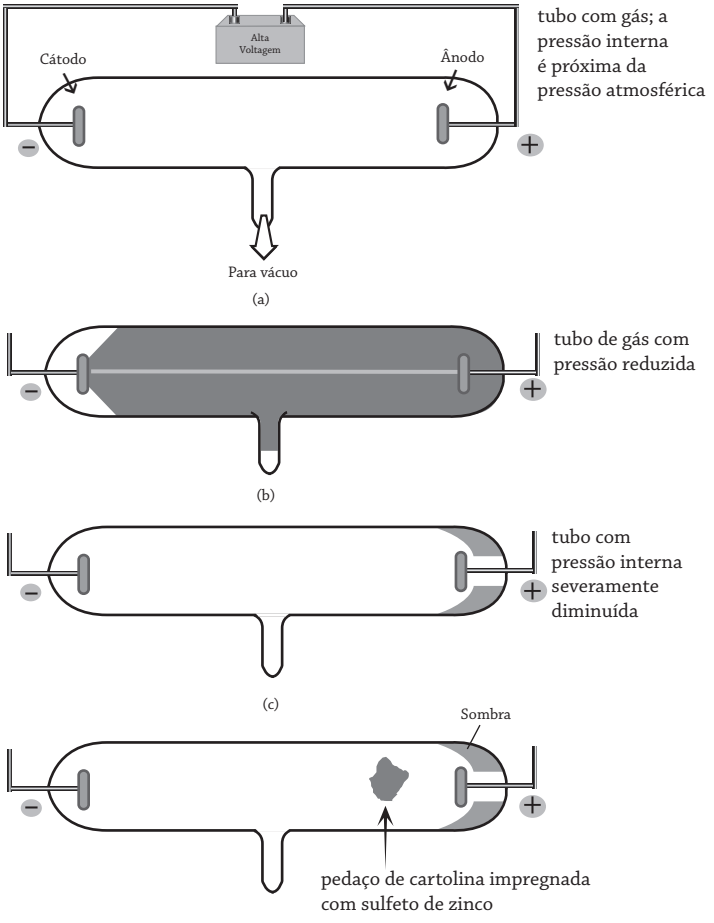


FIGURA 7 – Diagrama do tubo de Crookes ou tubo de descarga

O tubo de vidro possui dois eletrodos de metal; um deles comporta a carga elétrica positiva e é denominado ânodo; e o outro, que comporta a carga elétrica negativa, é denominado cátodo. O tubo é cheio com um gás puro, tal como diidrogênio, dioxigênio, dinitrogênio, argônio etc., e submetido a uma diferença de potencial de, aproximadamente, vinte mil volts entre os eletrodos; uma série de fenômenos são observados. Inicialmente, quando a pressão é próxima à pressão atmosférica, nenhuma mudança é percebida. À medida que a pressão dentro do tubo diminui, ao ser evacuado gradualmente com a ajuda de uma bomba de vácuo, o gás residual dentro do tubo de vidro emite uma incandescência colorida (Figura 7b). Aumentando o vácuo, observamos que a incandescência desaparece gradualmente, dando lugar à aparição de uma outra incandescência na extremidade do tubo de vidro, onde está o ânodo, só que dessa vez, esverdeada (Figura 7c). Colocando, no mesmo tubo, um pedaço de cartolina impregnada com sulfeto de zinco, no caminho entre os dois eletrodos observamos que ocorre fosforescência apenas no lado voltado para o cátodo (o eletrodo negativo) e a sombra do pedaço de cartolina aparece projetada no vidro do lado do ânodo (eletrodo positivo) – Figura 7d. Todos esses fenômenos se reproduzem com qualquer tipo de metal empregado nos eletrodos e com qualquer gás puro, variando apenas a cor da incandescência, a qual depende da natureza química do gás.

O sulfeto de zinco é uma espécie química que emite luz quando atingida por partículas de alta energia, é um composto fosforescente, que ainda hoje faz parte da mistura de produtos fosforescentes colocados no interior de um tubo de imagem de televisão, os quais emitem luz quando atingidos pelos elétrons originados do canhão de elétrons, para formar a imagem.

O conjunto de observações feitas em decorrência das experiências com os tubos de Crookes permitiu concluir que, quando a pressão do gás no interior do tubo é baixa, "algo" é emitido do cátodo em direção ao ânodo. Por essa razão, esse "algo" ficou denominado raio catódico, pois, na época, pensou-se que se tratasse de um raio. Também ficou evidenciado que o raio deve se propagar em linha reta, pois a sombra da cartolina projetada no ânodo é bem definida. Por outro lado, a incandescência emitida pelo gás a pressões intermediárias foi interpretada como resultado da colisão entre o raio catódico e as moléculas do gás, o que levantou a suspeita de que esse raio catódico seria constituído por partículas.

Quando a pressão interna é marcadamente baixa (Figura 7c), a concentração de moléculas do gás é também muito pequena. Por isso, não há produção de luz visível, e os raios catódicos atingem a parede de vidro (do lado do ânodo), causando ali uma incandescência.

6.3.3 – A descoberta do elétron

Em 1887, o físico inglês J. J. Thomson adaptou, ao tubo de Crookes, duas placas metálicas eletricamente carregadas e observou que os raios catódicos sofreram uma deflexão em relação à placa positiva. Com isso, mostrou que as partículas que fazem parte dos raios catódicos transportam energia elétrica negativa, como mostra a Figura 8.

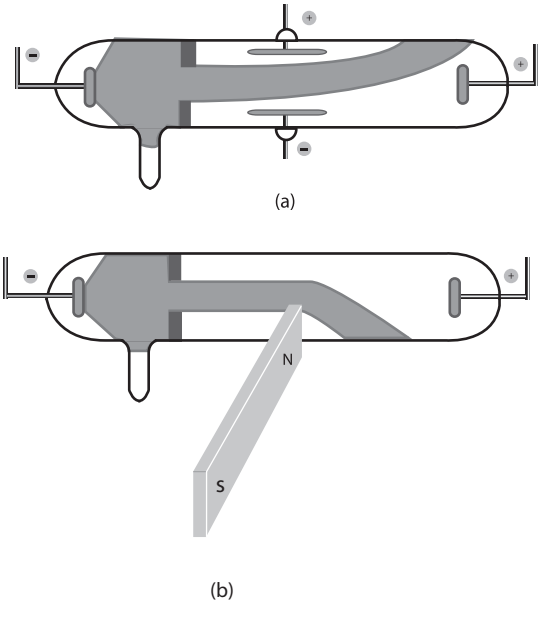


FIGURA 8 – Deflexão dos raios catódicos por um (a) campo elétrico; (b) campo magnético

Já que as partículas constituintes dos raios catódicos independem do material do cátodo e da natureza química do gás, a conclusão foi de que essas partículas estão presentes em toda a matéria e foram denominadas elétrons. Thomson foi um pouco além e descobriu que a corrente de partículas que constitui o raio catódico pode ser desviada, também, por um campo magnético, e aplicando simultaneamente um campo elétrico e um campo magnético a um raio catódico produzido em um tubo de Crookes determinou a relação entre a carga e a massa do elétron (e^-/m). Essa relação possui o valor de $e^-/m = -1{,}76 \times 10^{11}$ C kg^{-1}, em que C é Coulomb, a unidade internacional de carga elétrica.

6.3.4 – A carga do elétron

Em 1908, o físico americano Robert Andrews Millikan (1868-1953), determinou a carga do elétron em uma experiência clássica, esquematizada na Figura 9.

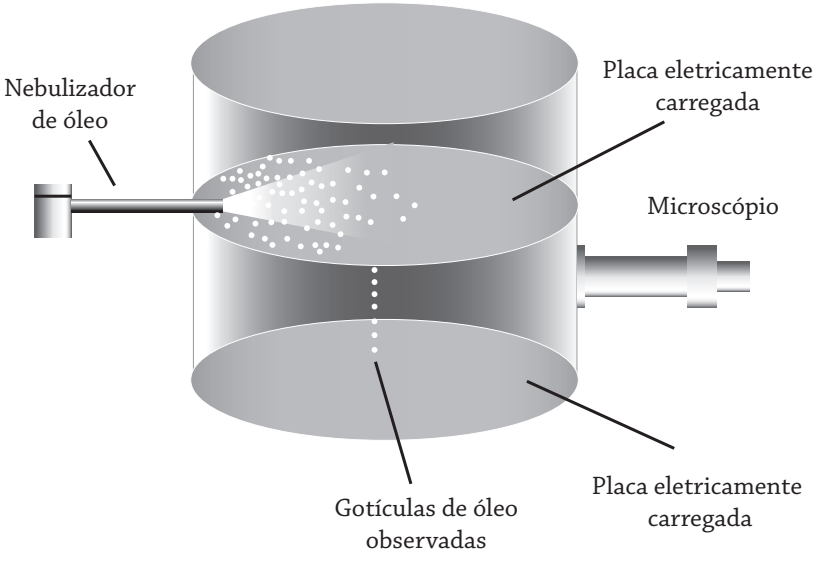


FIGURA 9 – Aparelho no qual Millikan realizou a experiência da gota de óleo, para determinar a carga do elétron

Millikan vaporizou gotículas de óleo entre duas placas metálicas que podiam ser carregadas eletricamente e, com auxílio de um microscópio, podia visualizar uma única gotícula. Ele irradiou o espaço existente entre as placas com raios X, que, devido à alta energia, são capazes de ionizar as moléculas do ar, retirando elétrons, e alguns desses elétrons são capturados pelas gotículas de óleo. A seguir, carregando a placa superior positivamente, conseguiu deter a queda das gotículas de óleo (por efeito da gravidade), aplicando uma força eletrostática ascendente igual à força gravitacional. De posse da quantidade de carga da placa

e da massa da gotícula, foi possível determinar a carga capturada. Millikan observou que a carga que ele determinou para as muitas gotículas era sempre um múltiplo de -1,6 x 10^{-19} C, que foi considerado a carga elétrica de um elétron.

Assim, substituindo o valor da carga na relação carga/massa do elétron, ficou determinado a massa do elétron: 9,1 x 10^{-31} kg.

Os tubos de Crookes tiveram grande utilidade em ciência, pois, entre outras coisas, ajudaram a desvendar a constituição íntima do átomo. Com efeito, em 1886, E. Goldstein modificou o tubo de descarga perfurando o cátodo (Figura 10). Ao produzir o raio catódico, observou uma linha luminosa emergindo do orifício do cátodo (o eletrodo negativo) indo para a parede de vidro do lado do cátodo. Goldstein denominou esse novo raio de raio canal.

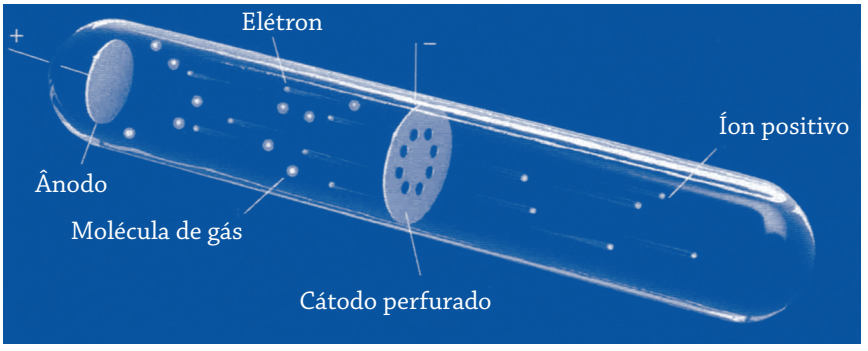


FIGURA 10 – Tubo de raio canal de Goldstein

6.3.5 – A carga elétrica positiva e a descoberta do próton

Goldstein observou que a cor do raio canal dependia da natureza química do gás residual dentro do tubo. Repetiu as mesmas experiências de J. J. Thomson, com campos elétricos e magnéticos, e verificou que o raio canal era carregado positivamente e que as cargas não eram iguais para todas as partículas, mas eram múltiplos inteiros de 1,6 x 10^{-19} C.

Os fatos descritos podem ser entendidos da seguinte forma: já sabemos que o raio catódico está constituído por elétrons e que alguns desses elétrons possuem energia suficiente para ejetar elétrons das moléculas do gás residual. Já que as moléculas são eletricamente neutras, a deficiência de elétrons (cargas negativas) torna-as partículas carregadas positivamente, as quais se dirigem para o cátodo, que é o eletrodo negativo, e, por isso, foram rotuladas como cátions. A maioria dos cátions colide com o metal constituinte do cátodo, mas muitos atravessam os orifícios, podendo ser detectados pela luminosidade. Obviamente que os cátions carregam quantidades diferentes de cargas positivas dependendo de quantos elétrons foram ejetados.

A pergunta a ser respondida é: *por que, quando um elétron é removido de uma molécula, a espécie resultante adquire carga positiva?* A resposta mais lógica é de que as moléculas são compostas por partículas positivas e negativas, de modo a conservar a eletroneutralidade do sistema. Após medir-se a relação carga/massa e, separadamente, a carga e a massa dessas partículas, percebeu-se que se trata de partículas fundamentais e, portanto, constituintes do átomo, tendo sido rotuladas como prótons (do grego: o primário) por Ernest Rutherford (1871-1937).

Todos os prótons são iguais no que tange à sua carga elétrica e à sua massa. Estão presentes em toda a matéria conhecida e, portanto, tornam-se um dos constituintes fundamentais do átomo.

6.4 O MODELO ATÔMICO DE THOMSON

Em 1898, J. J. Thomson sugeriu que o átomo poderia ser uma esfera carregada positivamente na qual os elétrons estariam incrustados nela, de modo que a quantidade de carga positiva fosse balanceada exatamente pela quantidade de carga negativa. Por isso, sugeriu uma esfera como modelo, posto que essa geometria permite mais homogeneidade na distribuição das cargas positivas e negativas. Com esse modelo, foi possível explicar a relativamente pouca energia necessária para remover elétrons dos átomos. Esse modelo sugerido para o átomo foi denominado “bolo de ameixas”.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

AULA 7

O átomo nuclear

Objetivos:
- Analisar a evolução do modelo atômico nuclear.
- Identificar as experiências que conduziram ao modelo quântico.
- Identificar e analisar as equações que descrevem o modelo quântico.

7.1 O MODELO ATÔMICO DE RUTHERFORD

Durante muitos anos o modelo atômico de Thomson foi bem aceito pela comunidade científica, mas nos primórdios do século XX, uma experiência, hoje bem conhecida, realizada na Inglaterra pelos físicos Ernest Rutherford, E. Marsden e H. Geiger forçou a modificação do modelo de Thomson.

A Figura 11 apresenta o aparelho usado pela equipe de Rutherford para estudar as partículas alfa (a).

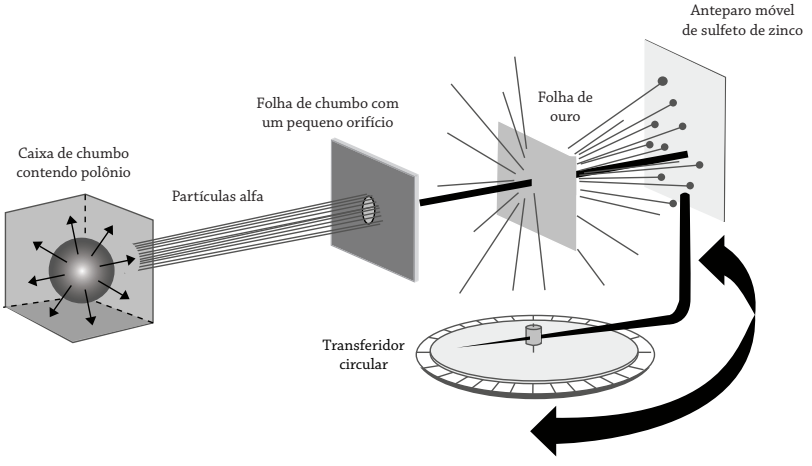


FIGURA 11 – A famosa experiência de Rutherford, Geiger e Marsden, que deu origem ao modelo nuclear

A partícula alfa (α) já era conhecida, assim como as partículas beta (β), que são os elétrons e os raios gama (γ); o fenômeno de emissão de radiação de alta energia já recebera o nome de radioatividade. Ora, uma partícula α carrega carga elétrica positiva e possui uma massa muito

maior que a massa de um elétron. O elemento polônio (Po) emite espontaneamente partículas α e, por isso, uma pequena quantidade desse elemento foi colocada numa caixa de chumbo provida de um furo circular.

7.1.1 – As observações feitas na experiência

Um raio de partículas alfa foi projetado na mesma fina folha de ouro. À medida que esses projéteis de alta velocidade atingiam a folha do metal, a maioria das partículas alfa (mais de 99%) passava direto, sem sofrer desvio. Porém, uma fração inferior a 1% sofreu grandes desvios, e algumas partículas, inclusive, voltaram diretamente até a fonte (!). Os desvios puderam ser avaliados conforme as partículas alfa atingiam o anteparo móvel impregnado em sulfeto de zinco (substância fosforescente) (Figura 11).

7.1.2 – A interpretação das observações

Os grandes desvios observados chamaram a atenção e, ainda mais, o fato de algumas partículas alfa voltarem para a fonte, pois isso seria o mesmo que esperar que uma folha de papel fosse capaz de desviar as balas disparadas por uma pistola! Lembremos que as partículas alfa possuem, aproximadamente, 7500 vezes a massa de um elétron e 1/10 da velocidade da luz.

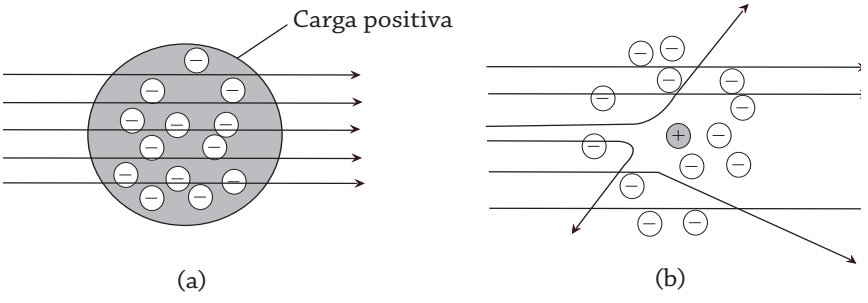


FIGURA 12 – Desvios esperados das partículas alfa. (a) Modelo de Thomson: desvios pequenos ou quase inexistentes. (b) Modelo de Rutherford: deflexões variando de pequenas a muito grandes

Se a estrutura do átomo fosse como o modelo idealizado por Thomson, então todas as partículas alfa deveriam atravessar a folha em linha reta com pouca ou nenhuma deflexão (Figura 12a). No entanto, o fenômeno observado, a deflexão das partículas (Figura 12b), exigia uma explicação. Rutherford postulou que um átomo poderia ter um pequeno núcleo carregado positivamente, rodeado por uma região maior contendo elétrons. Rutherford raciocinou que, se a carga positiva contendo a maior parte da massa do átomo estava concentrada num pequeno núcleo, então, não somente muitas partículas alfa passariam em linha reta com pouca ou nenhuma deflexão, mas também que aquelas que passassem próximas do núcleo seriam, necessariamente,

fortemente repelidas (Figura 12b). A pergunta que veio a seguir foi: onde estão os elétrons? De acordo com Rutherford, estão fora do núcleo. Estava esboçado um novo modelo para o átomo, conhecido como modelo de Rutherford.

De acordo com o modelo de Rutherford, o átomo consiste de um pequeno núcleo contendo toda a carga positiva e a maior parte da massa. A região extranuclear é um grande volume em torno do núcleo, no qual estão distribuídos os elétrons. Por isso, o modelo de Rutherford é chamado de *Átomo Nuclear*.

A partir do momento em que o novo modelo atômico foi aceito, uma nova questão foi levantada: *como estão distribuídos ou dispostos os elétrons?* Teriam uma estrutura planetária, na qual o núcleo corresponderia ao sol e os elétrons aos planetas?

7.1.3 – O dilema do átomo nuclear

O modelo do átomo planetário, apesar de atraente, apresentou pelo menos um problema grave à primeira vista: *como pode uma carga elétrica positiva (o núcleo) estar próxima de uma carga negativa (o elétron) sem colidirem?* Se o elétron estiver estático, é óbvio que as duas cargas irão colidir, destruindo, assim, a estrutura atômica, o que na prática não acontece. A solução parecia estar na possibilidade do elétron em movimento, especificamente em trajetórias circulares em torno do núcleo, de modo que a força centrífuga, gerada pelo movimento circular, compensaria exatamente a força elétrica de atração exercida pelo núcleo (força centrípeta).

O que parecera ser a solução estava longe de sê-lo, pois, de acordo com a física clássica, quando uma partícula carregada muda a direção do seu movimento, irradia energia. Esse é o princípio utilizado nas transmissões pelo rádio. A estação de rádio emite um sinal elétrico que movimenta (acelera) os elétrons que fazem parte da antena, os quais irradiam energia na forma de ondas eletromagnéticas.

A perda de energia por parte do elétron no átomo faria com que, a cada volta em torno do núcleo, ele se aproximasse mais e mais do núcleo (movimento em espiral) até colidir, colapsando o átomo. Podemos concluir que o modelo do átomo nuclear ou planetário não estava bom.

7.1.4 – O que estava incorreto?

Vemos que a ciência tinha um grande dilema a resolver, no início do século XX, visto que quaisquer dos modelos idealizados para o átomo eram inconsistentes com as observações experimentais.

Nesse estágio, devemos começar a pensar que a física clássica não é suficiente para entendermos o átomo. Pois é, hoje em dia sabemos que as leis da física clássica são adequadas para descrever o comportamento de objetos grandes, como planetas, foguetes, pessoas, mosquitos etc., mas são insatisfatórias quando aplicadas a partículas tão pequenas quanto prótons, elétrons e outros.

Desse modo, durante alguns anos o mundo científico conviveu com a dificuldade de estabelecer um modelo para o átomo que pudesse conciliar a teoria com a realidade. Foi o aprofundamento do conhecimento da luz, uma radiação eletromagnética, que conduziu à construção de um novo modelo para o átomo.

7.2 A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética inclui a luz visível, a radiação infravermelha, a ultravioleta, ondas de rádio, microondas, raios X, raios gama (γ), raios cósmicos e se propaga via *ondas eletromagnéticas*.

> Onda eletromagnética é a combinação da oscilação dos campos elétrico e magnético propagando-se no espaço.

A energia eletromagnética pode ser diferenciada quantitativamente, isto é, classificada de acordo com a quantidade da energia, o que dá origem ao denominado *espectro eletromagnético* (Figura 13).

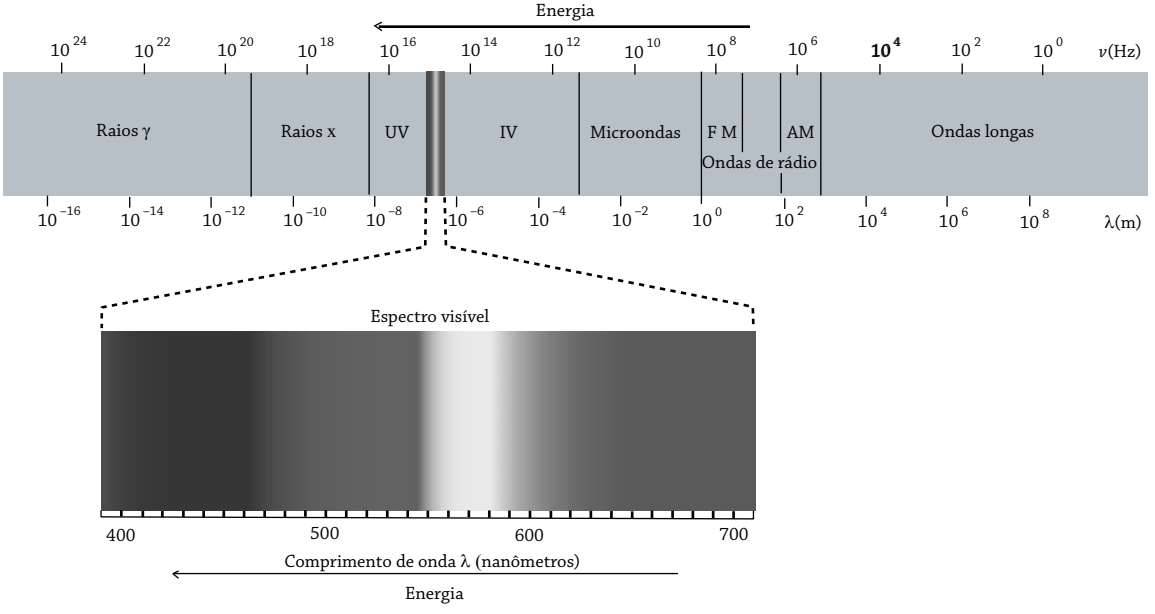


FIGURA 13 – O espectro eletromagnético. Nota-se que a luz visível (segmento ampliado) é apenas uma pequena parte do espectro completo

A energia se propaga através de ondas, o que equivale a dizer que apresenta comportamento ondulatório. A sua passagem pelo espaço é semelhante, em alguns aspectos, à passagem de uma onda na superfície da água. Uma onda é caracterizada pela sucessão de cristas alternadas (pontos altos) e calhas ou depressões (pontos baixos) – veja Figura 14.

7.2.1 – Algumas grandezas importantes das ondas eletromagnéticas

A distância entre duas cristas sucessivas é uma grandeza muito importante denominada *comprimento de onda*, simbolizada com a letra grega lambda, λ, cuja unidade é o metro, m, no Sistema Internacional de Unidades, *SI*. A *amplitude*, *A*, representa a intensidade da onda e é a altura da crista medida a partir da abscissa do sistema de coordenadas cartesianas, a qual também é medida em metros.

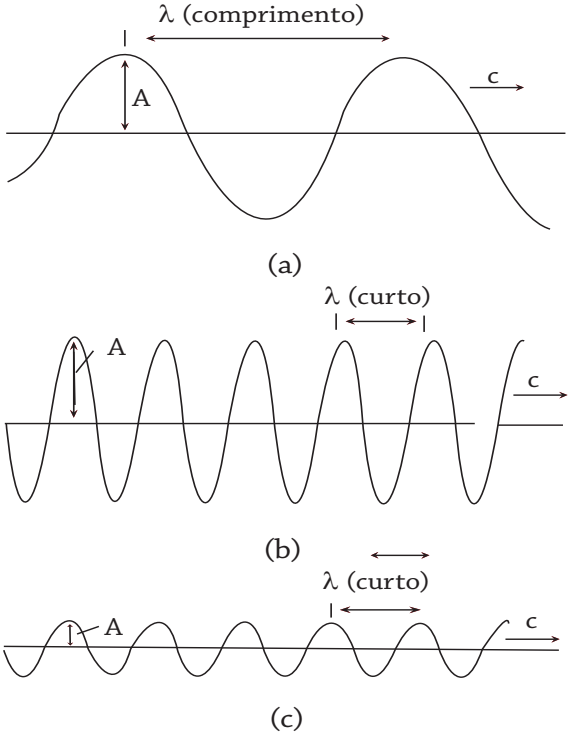


FIGURA 14 – Formato comum de uma onda eletromagnética. (a) *Comprimento de onda* (λ) longo: a onda transporta menos energia que (b) e (c). (b) *Comprimento de onda* curto, a onda transporta mais energia que (a). (c) Mesmo *comprimento de onda* como em (b), porém menor *amplitude* (A), a onda transporta a mesma energia que (b). No entanto, a velocidade de propagação é constante e a mesma: *c*, a velocidade da luz

Uma outra grandeza importante é a *freqüência*, a qual é representada pela letra grega υ e é medida em ciclos por segundo ou simplesmente em s^{-1}, que é igual a 1 Hertz, 1 Hz. Ela mede o número de cristas ou de calhas que passam num dado ponto por segundo. É fácil deduzir

que o produto da freqüência e o comprimento de onda é igual à velocidade v da onda, isto é:

$$v = \nu\lambda \ [m\ s^{-1}] \qquad \text{(Equação 1)}$$

Por analogia, podemos inferir que uma vez que as ondas eletromagnéticas se propagam à *velocidade da luz*, *c*, logo:

$$c = \nu\lambda \ [m\ s^{-1}] \qquad \text{(Equação 2)}$$

7.2.2 – Interferência de ondas

Um outro aspecto interessante é o fenômeno de interferência que podem sofrer as ondas. Com efeito, se dispomos de duas ou mais ondas, tal como mostrado na Figura 15a, *ondas em fase*, teremos uma interferência construtiva, na qual a intensidade ou a amplitude (A) das ondas adicionam-se, resultando numa onda muito mais intensa. Este é o princípio do raio *laser*, no qual se colocam em fase muitas ondas, resultando num feixe luminoso bem mais intenso.

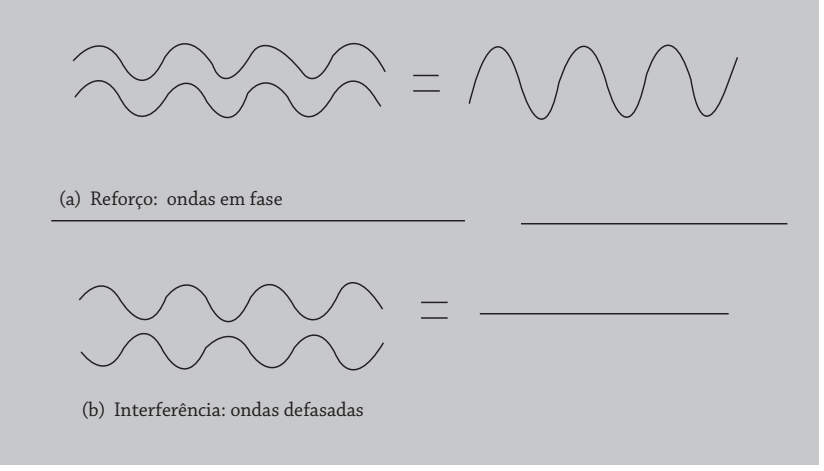


FIGURA 15 – (a) Reforço ou interferência construtiva de ondas. (b) Interferência destrutiva de ondas

Outrossim, temos o caso contrário, no qual podemos ter duas ou mais ondas fora de fase, o que leva a uma interferência destrutiva (Figura 15b), resultando numa onda de amplitude ou intensidade nula, isto é, a energia deixa de se propagar.

7.2.3 – Max Planck: a energia é uma grandeza descontínua!

Planck estava estudando os espectros da luz emitida por objetos quentes, o chamado radiador de corpo negro. Um radiador de corpo negro bem simples pode ser uma esfera oca de ferro ou de qualquer outro metal, com um pequeno furo, para liberar um pouco da luz

interna que começa a ser gerada quando a esfera é aquecida a certa temperatura. O que se observa é o espectro da luz assim emitida.

Planck propôs que a energia emitida pelo radiador deveria ser aquela emitida pelos átomos do metal, agindo como pequenos vibradores ou osciladores, cada um emitindo energia com uma freqüência característica.

A seguir, Planck procurou a menor quantidade de energia que os átomos podiam absorver e reemitir e acabou concluindo que existe um limite mínimo. Esse limite mínimo de energia denominou de quantum ou fóton de energia e mostrou que a sua energia é diretamente proporcional à freqüência da onda com a qual está associada. Ou seja, a energia que transporta uma onda eletromagnética está dada pela relação

$$E = h\nu, \qquad \text{(Equação 3)}$$

em que *h* é a famosa constante de Planck, que é uma constante universal, cujo valor foi determinado como sendo $h = 6{,}626076 \times 10^{-34}$ J s.

Substituindo a Equação 2 na Equação 3, teremos:

$$E = \frac{hc}{\lambda}. \qquad \text{(Equação 4)}$$

Tanto a Equação 3 quanto a 4 são conhecidas como a equação de Planck e determinam a energia transportada por uma onda eletromagnética.

7.2.4 – Espectroscopia atômica

Max Planck introduz o conceito da quantização da energia, isto é, existe um limite mínimo de energia ou, visto de uma outra forma, a energia tampouco pode ser subdividida indefinidamente da mesma forma que a matéria. Veja que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (Equação 4) e diretamente proporcional à freqüência (Equação 3).

A luz branca é composta de uma mistura de ondas eletromagnéticas de muitas freqüências diferentes. Essa mistura pode ser separada (resolvida) por um prisma ótico, o qual não apenas desvia o raio de luz (refração), mas também é capaz de separar a luz de diferentes comprimentos de onda (dispersão). A Figura 16 mostra um raio de luz branca sendo refratado e disperso por um prisma, resultando numa continuidade de cores quando o resultado da experiência é projetado numa tela.

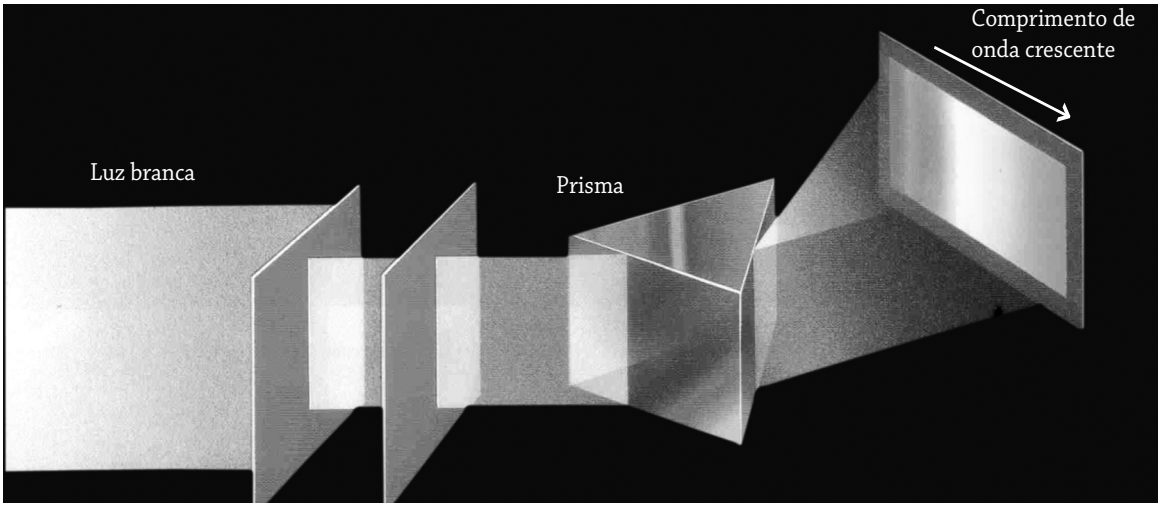


FIGURA 16 – Espectro da luz branca, obtido mediante a refração e dispersão da luz num prisma

O processo delineado e mostrado graficamente na Figura 16 é o espectro da luz branca, que é um *espectro contínuo*, pois não parece haver separação entre as cores. O processo da obtenção de um espectro é denominado *espectroscopia*.

Isso parece estar em desacordo com Planck, uma vez que, se a energia é quantizada, o espectro não deveria ser contínuo e, portanto, deveríamos perceber uma separação nítida entre as diferentes cores.

Se, ao invés de colocarmos uma lâmpada ou a luz do sol para produzir o espectro, empregarmos a luz oriunda de um tubo de Crookes (lembra-se deles?), isto é, a luz emitida por um gás puro quando passa eletricidade de alta voltagem através dele, obteremos um espectro de linhas, ou seja, um espectro descontínuo, tal como o mostrado na Figura 17.

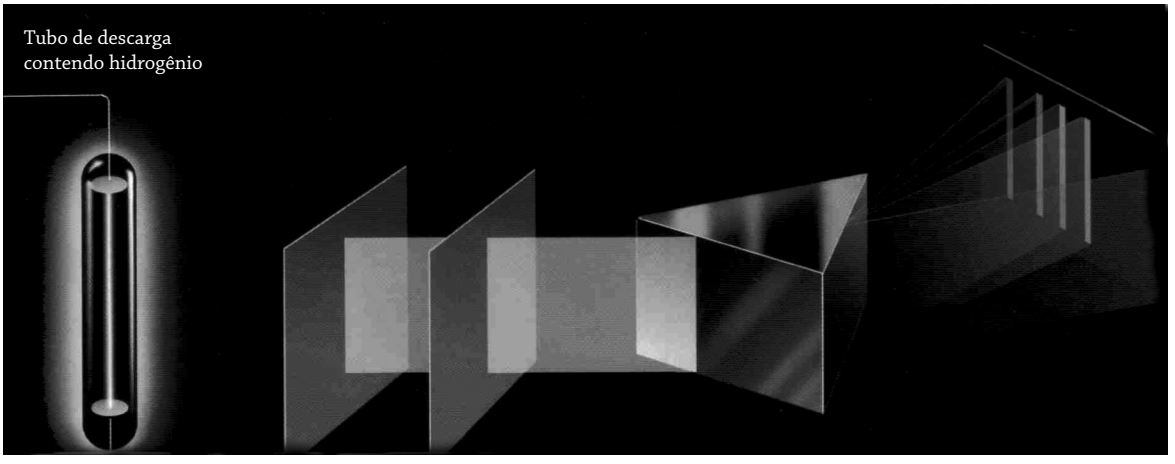


Figura 17 – Espectro de linhas emitido pelo gás hidrogênio puro

Hoje, sabemos que o espectro produzido pela luz branca parece contínuo, porque nossos olhos não conseguem diferenciar a grande quantidade de comprimentos de onda existentes na luz branca mas, quando se trata de um elemento químico puro, fica evidente a descontinuidade da energia. A existência de linhas significa que, na região entre uma linha e outra do espectro, não há outros valores possíveis.

A Figura 18 mostra os espectros de linha ou espectros descontínuos de alguns elementos químicos.

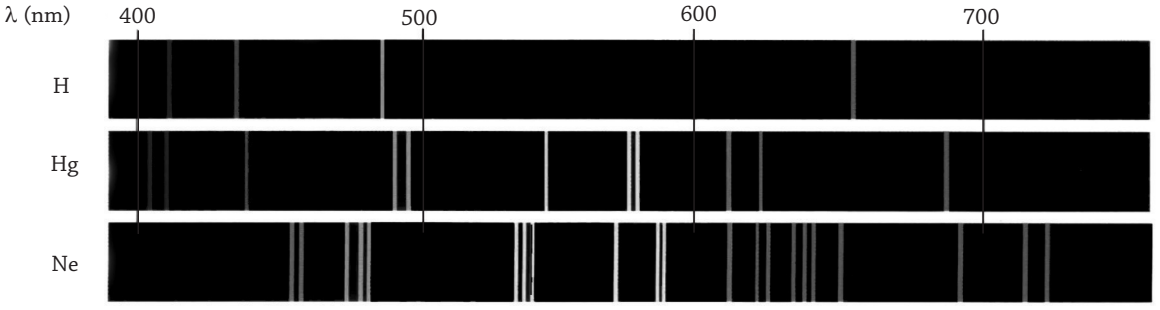


FIGURA 18 – Espectros de linhas do H, Hg e Ne

Um cientista chamado Johannes Rydberg percebeu que o espectro de linhas para o átomo de hidrogênio pode ser reproduzido teoricamente, isto é, o valor da energia correspondente a cada linha pode ser determinado por uma equação matemática, que ele deduziu de maneira totalmente empírica, e que ficou conhecida como equação de Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\alpha}\left[\frac{1}{n_1^{\,2}}\right] - \left[\frac{1}{n_2^{\,2}}\right] \qquad \text{(Equação 5)}$$

em que R_{α} é conhecida como constante de Rydberg e vale 1,0974 x 10^{7} m^{-1}; n_1 e n_2 pertencem ao conjunto dos números naturais, ou seja, são sempre inteiros e positivos; e também sempre se verifica que $n_2 > n_1$. Deve ficar claro que Rydberg, estudando os espectros de linhas de modo detalhado, apenas deduziu uma expressão analítica que denota que existe um comportamento bem definido. No entanto, ele não fazia a menor idéia do porquê da equação, isto é, quais eram as bases teóricas que a determinavam.

Por exemplo, suponhamos que $n_1 = 2$ e que $n_2 = 3$, já que n_1 e n_2 pertencem ao conjunto dos números naturais e que $n_2 > n_1$. Substituindo esses valores na Equação 5 e também o valor de R_{α} e fazendo as

manipulações necessárias obtemos $\lambda = 6{,}5610 \times 10^{-7}$ m, ou 656,10 nm (1 nm = 1 nanômetro = 1×10^{-9} m). Se observarmos o espectro para o átomo de H na Figura 18, vemos que este é o valor de λ correspondente à linha de cor vermelha.

7.3 O MODELO ATÔMICO DE BOHR

Niels Bohr, físico dinamarquês, em 1913, tentou resolver o problema do átomo estável. Pensou, com toda razão, que deviam existir princípios físicos ainda não desvendados, motivo pelo qual a física não conseguia explicar a estrutura atômica.

7.3.1 – Os elétrons: responsáveis pela absorção e emissão de energia

Baseando-se nas experiências dos tubos de descarga, Bohr postulou que um gás emite luz quando uma corrente elétrica passa através dele, porque os elétrons existentes nos átomos absorvem energia da eletricidade para, posteriormente, emitirem aquela energia na forma de radiação eletromagnética (luz visível, por exemplo).

Bohr foi um pouco além e raciocinou que a única explicação possível para entender por que a radiação emitida é limitada a certos comprimentos de onda (as linhas nos espectros) é que, no átomo, os elétrons não podem possuir qualquer quantidade de energia. Ou seja, um elétron pode ter somente certas quantidades específicas de energia: *a energia de um elétron em um átomo é quantizada*.

A seguir, Bohr descreveu a origem do espectro de linhas, considerando a quantização da energia dos elétrons no átomo.

(1) Um átomo possui um conjunto de níveis de energia quantizados ou níveis de energia.

(2) Um elétron, num átomo, pode ter somente certos valores de energia.

(3) Cada nível energético tem uma população máxima de elétrons.

(4) Um átomo está, normalmente, no *estado fundamental*, o estado no qual todos os seus elétrons estão nos níveis de energia mais baixos disponíveis.

(5) Quando um átomo absorve energia, alguns dos seus elétrons absorvem energia e são elevados a um nível de energia maior. O átomo, agora, está num *estado excitado*.

De acordo com isso, alguns dos níveis de energia mais baixos ficam livres e, dessa maneira, um elétron de um nível energético mais alto pode vir a ocupar um nível energético mais baixo. Quando isso acontece, o átomo deve liberar energia em uma quantidade igual à diferença entre os dois níveis de energia. Ainda de acordo com Bohr, a energia é liberada na forma de radiação eletromagnética, isto é, fótons e, portanto, a energia assim emitida é determinada pela equação de Planck (Equação 4).

7.3.2 – A dedução teórica da equação de Rydberg

Bohr deduziu de forma racional a equação de Rydberg (Equação 5) da maneira descrita a seguir.

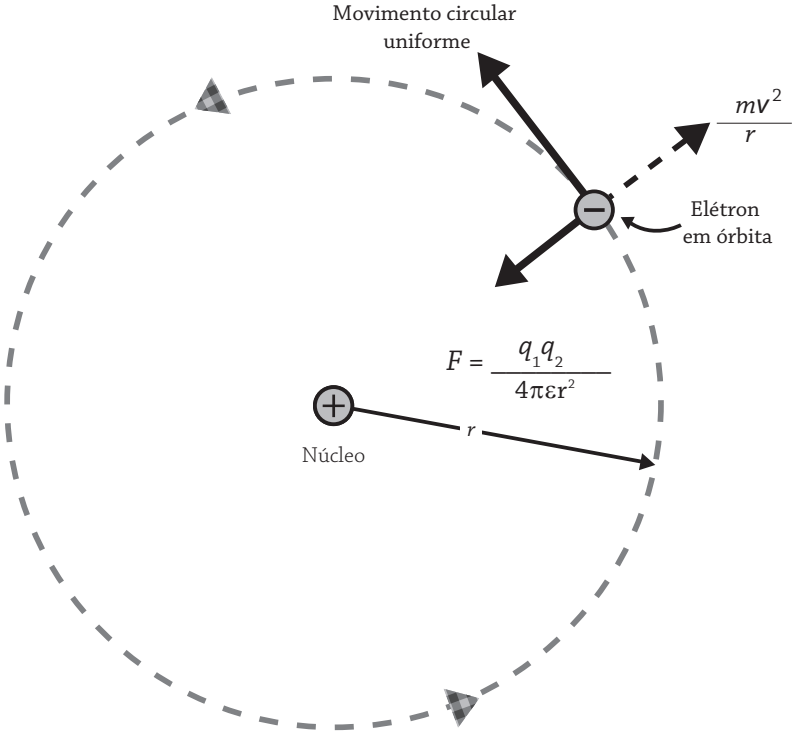


FIGURA 19 – Forças atuantes sobre um elétron em órbita em torno de um núcleo atômico

$$\text{Força centrífuga} = F_c = \frac{mv^2}{r}$$

$$\text{Força centrípeta} = F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

A energia total de um sistema, E_{total}, é igual à energia cinética, E_c, mais a energia potencial do sistema, E_p. De acordo com a Figura 19, que representa um átomo monoeletrônico, vemos que a energia cinética é igual à E_c do elétron mais a E_c do núcleo. No entanto, considerando que o elétron se movimenta muito mais rápido do que o núcleo, podemos desprezar a *Ec* devido ao núcleo; logo, a energia cinética do sistema será apenas:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 , \qquad \text{(Equação 6)}$$

em que *m* é a massa do elétron. A energia potencial do sistema em questão será a energia devida à atração eletrostática existente entre o núcleo positivo e o elétron negativo, isto é,

$$E_p = \frac{(Ze)(-e)}{4\pi\varepsilon_0 r} \Rightarrow E_p = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \text{(Equação 7)}$$

em que *Z* é o número de prótons existentes no núcleo, *e* é a carga eletrostática do elétron, - 1,6021773 x 10^{-19} C, ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, 8,85 x 10^{-12} $C^2/N\ m^2$, e *r* é a distância do elétron ao núcleo, ou o raio da trajetória circular imaginada por Bohr. Portanto, a energia total do sistema descrito na Figura 19, é:

$$E_{total} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \text{(Equação 8)}$$

Por outra parte, para que o elétron mantenha a trajetória circular com o raio constante, é necessário que as duas forças, agindo em sentido contrário sobre o elétron, sejam iguais, isto é, tanto a força centrífuga quanto a força centrípeta devem ser iguais em magnitude, mas de sentido contrário, o que equivale a dizer que a soma das duas forças agindo sobre o elétron deve ser zero. Logo:

$$\frac{mv^2}{r} + \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = 0$$

de onde obtemos:

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad \text{(Equação 9)}$$

Substituindo a Equação 9 na Equação 8, temos:

$$E_{total} = \frac{-Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad \text{(Equação 10)}$$

7.3.3 – O postulado de Bohr sobre a quantização de energia

Foi nesse ponto que Bohr, audaciosamente, introduziu a quantização da energia do elétron, postulando que o momento angular (proporcional à energia) do elétron é igual a uma quantidade dada por h/2π, ou seja:

Postulado de Bohr sobre a quantização da energia do elétron

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad \text{(Equação 11)}$$

Como qualquer postulado, este tampouco tem comprovação, isto é, Bohr fez a suposição de que a energia do elétron devia ser quantizada na quantidade $\frac{nh}{2\pi}$, em que *n* é um número inteiro positivo valendo

1, 2, 3, 4, 5, ..., ∞; isto equivale a dizer que os valores para o momento angular do elétron podem ser h/2π, 2h/2π, 3h/2π etc.

Agora que estamos de posse do postulado de Bohr, podemos substituí-lo na Equação 9 e isolar *r*:

$$r = \frac{h^2 \varepsilon_0 n^2}{Ze^2 \pi m} \qquad \text{(Equação 12)}$$

E substituindo os valores correspondentes às diferentes constantes:

$$r = 5{,}29 \times 10^{-11} \frac{n^2}{Z} \text{ metros} \qquad \text{(Equação 13)}$$

O valor de *r* pode ser expresso também numa unidade mais conveniente, tal como o angstrom, 1Å = 10^{-10} m, r = 0,529 n^2/Z Å. Vemos que a Equação 13 nos permite determinar o raio da trajetória circular do elétron em torno do núcleo, com diferentes números *n*. Na Figura 20, estão representados os diversos raios possíveis para o elétron num átomo de hidrogênio (Z=1), à medida que aumenta *n*.

Os valores dos raios foram obtidos da Equação 13 expressos em angstroms como unidades, para Z=1, isto é, para o átomo de hidrogênio. O valor do raio para a primeira órbita, n=1, r = 0,529 Å, é hoje conhecido como o raio de Bohr e simbolizado como a_0. O raio para a segunda órbita é 2,116 Å e da terceira 4,761 Å. Podemos ver que a diferença entre os raios sucessivos fica cada vez maior à medida que *n* fica maior. Também notamos que os valores dos raios variam exponencialmente e não linearmente, tal como expresso na Equação 13; logo, a distância existente entre eles não é igual.

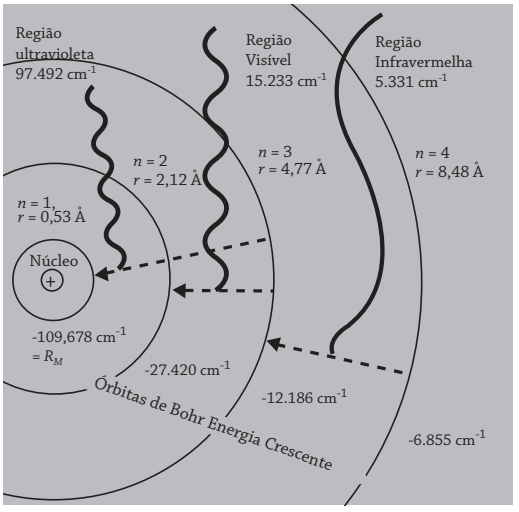


FIGURA 20 – Relação gráfica dos raios das órbitas do elétron em torno de um núcleo de hidrogênio, no qual Z=1

7.3.4 – A determinação da energia quantizada de um elétron

Substituindo a Equação 13 na Equação 10, obtemos:

$$E_{total} = \frac{-Ze^4m}{8\varepsilon_0{}^2h^2n^2} \qquad \text{(Equação 14)}$$

E substituindo os valores correspondentes às diferentes constantes:

$$E_{total} = \frac{2{,}18x10^{-18}Z}{n^2} \text{ Joules} \qquad \text{(Equação 15)}$$

A equação anterior nos permite determinar a energia do elétron quando está situado nas diferentes órbitas. Na Figura 21 estão representados os diversos níveis energéticos possíveis para o elétron num átomo de hidrogênio (Z=1), à medida que se aumenta *n*.

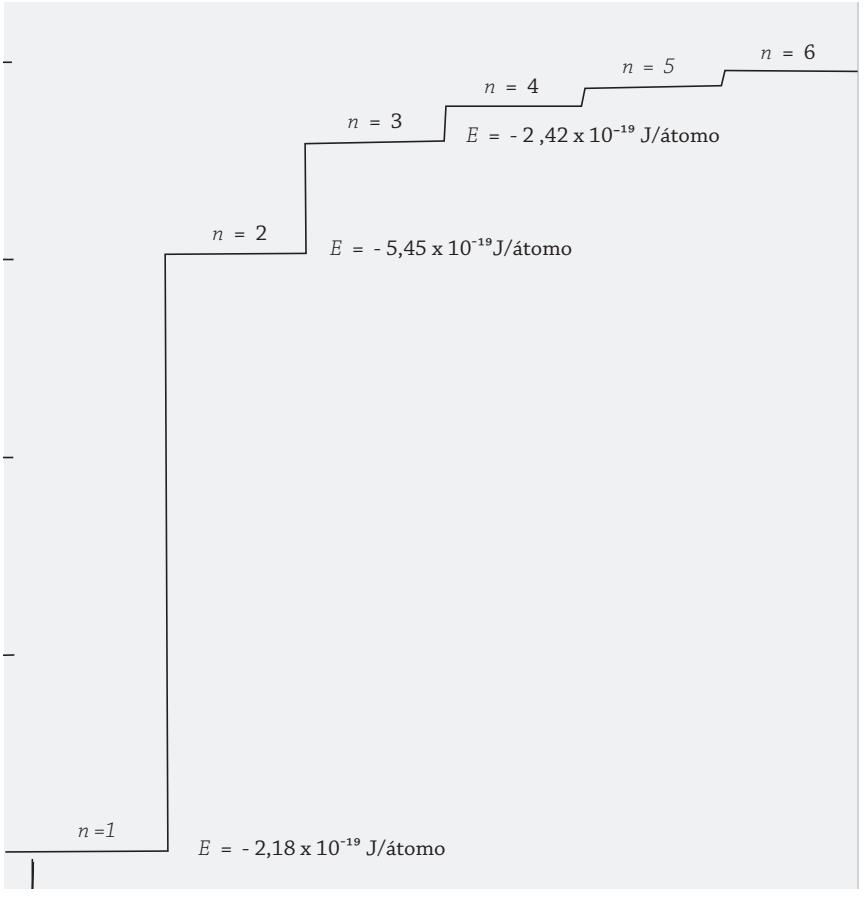


FIGURA 21 – As energias dos elétrons, em joules por átomo, num átomo de hidrogênio em função do número *n*

O valor negativo da energia não deve estranhar, pois indica apenas que o elétron no átomo é um sistema estável: quanto menor a energia de um sistema, mais estável ele é. Podemos observar que a diferença entre os estados energéticos sucessivos fica cada vez menor à medida que *n* fica maior. Extrapolando, podemos deduzir que, quando *n* for muito elevado ou infinito, então os níveis energéticos sucessivos estarão tão próximos uns dos outros que nos parecerão um conjunto contínuo. Também chama-nos a atenção que a maior diferença energética entre dois níveis consecutivos corresponde a $n = 1$ e $n = 2$.

7.3.5 – A equação de Rydberg

A diferença de energia entre dois níveis quaisquer, de acordo com Bohr, dá origem às linhas espectrais. Essas linhas são produzidas pelas emissões energéticas dos elétrons quando passam de um estado excitado (E_i),[1] isto é, de maior energia, para um estado de menor energia (E_f), sendo que a diferença energética entre os dois níveis é

[1] E_i é o estado energético inicial, isto é, o mais alto; e E_f é o estado energético final, isto é, o mais baixo.

emitida como uma onda eletromagnética. Utilizando-se a Equação 14, que fornece o valor da energia do elétron num dado *n*, e considerando Z = 1, para o átomo de hidrogênio, temos que:

$$\Delta E = E_i - E_f = \frac{-me^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2 n_i{}^2} - \left(-\frac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2 n_f{}^2}\right)$$

Rearranjando:

$$\Delta E = \frac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}\left(\frac{1}{n_f{}^2} - \frac{1}{n_i{}^2}\right)$$

Substituindo ΔE pela Equação 4 e rearranjando, obtemos:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_f{}^2} - \frac{1}{n_i{}^2}\right) \qquad \text{(Equação 15)}$$

E substituindo todos os valores das constantes, obtemos, finalmente:

$$\frac{1}{\lambda} = 1{,}0974\, x10^7 \left(\frac{1}{n_f{}^2} - \frac{1}{n_i{}^2}\right) \text{metros} \qquad \text{(Equação 16)}$$

Podemos observar que a Equação 16 é a equação de Rydberg (Equação 5), em que a constante de Rydberg (R_α) tem o mesmo valor empírico. A diferença é que Bohr chegou a esse valor por via teórica, provocando uma revolução na física logo no início do século XX. A constante de Rydberg é uma das constantes melhor determinadas na atualidade, pois, graças a Bohr, sabemos que o seu valor depende de todas as outras constantes descritas na Equação 15.

Apesar de o modelo de Bohr ser incompleto e insatisfatório, é extremamente importante, pois introduz a idéia de quantização da energia dos elétrons num átomo.

Isto significa que a energia também é descontínua, ou seja, existem unidades mínimas e, portanto, finitas de energia.

Também significa que o elétron, quando está ocupando um determinado nível energético dentro de um átomo, não irradia energia mesmo que esteja em movimento.

7.3.6 – Absorção e emissão de energia eletromagnética

Às afirmações anteriores podemos acrescentar que Bohr deu o primeiro passo para entender como a matéria absorve e emite energia eletromagnética. De acordo com o modelo, os elétrons são os responsáveis; ao absorver energia radiante, ocupam níveis energéticos mais altos, e, para emiti-la, voltam para níveis energéticos menores.

Sabendo que a energia dos elétrons está quantizada, ou seja, que existem valores bem determinados de energia que podem ser absorvidos pelos elétrons, se a energia fornecida não é suficiente para promover o elétron para um nível energético superior, não haverá absorção dessa energia.

7.3.7 – O surgimento da mecânica quântica

Apesar dos esforços de Bohr, a mecânica clássica ou newtoniana foi incapaz de explicar o comportamento de pequenas partículas tais como átomos, elétrons, prótons etc., o que levou a aceitar o fato de que devia haver outro tipo de física ou outras leis que fossem capazes de descrever corretamente o comportamento de pequenas partículas.

Como já vimos, Max Planck foi o primeiro a dar as bases da "nova física", ao conseguir equacionar a proposta da descontinuidade da energia, tendo fornecido a base teórica para o nascimento da denominada mecânica quântica.

Podemos adiantar que a mecânica quântica descreve o comportamento de pequenas partículas, porém, quando aplicada a objetos grandes, suas relações matemáticas são simplificadas e reduzidas às da mecânica clássica. Assim, a mecânica clássica pode ser considerada como um caso particular da mecânica quântica.

7.3.8 – A dualidade partícula-onda

Em 1924, o físico francês Louis de Broglie postulou a denominada dualidade partícula/onda. Com efeito, algumas observações experimentais feitas sobre o comportamento dos elétrons e das ondas eletromagnéticas, tal como a luz, levantaram a suspeita de que os elétrons e outras partículas extremamente pequenas, como os fótons, se comportam às vezes como partículas e às vezes como ondas. Por exemplo, pensemos num feixe de luz se propagando no ar, com certa velocidade; agora, pensemos no mesmo feixe atravessando um copo com água cuja velocidade, dentro da água, diminui.

Esse comportamento é próprio da partícula, pois os fótons "atritam" com as moléculas de água. No entanto, ao emergir, o feixe de luz recupera a velocidade inicial (!), posto que a velocidade da luz, num determinado meio, é constante. Isso caracteriza o comportamento de onda eletromagnética.

De Broglie lançou a hipótese de que toda partícula tem associada uma onda, isto é, uma partícula não é apenas matéria pura, mas também é energia. Este não é um fenômeno importante para corpos grandes, mas para corpos pequenos não pode ser ignorado, ou seja, partículas macroscópicas se comportam mais como partículas do que como ondas. Em compensação, corpos de massa pequena se comportam mais como ondas do que como partículas.

7.3.9 – A relação de Louis de Broglie

De acordo com Einstein, a relação entre a massa e a sua energia é:

$E = mc^2$ Energia de uma partícula de massa *m* (Equação 17)

E de acordo com Planck (Equação 4):

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$ Energia de uma onda eletromagnética

Em princípio, as equações 17 e 4 não podem ser igualadas, pois uma determina a energia da massa e outra, a energia de uma onda eletromagnética; mas De Broglie postulou a dualidade partícula/onda, de modo que:

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

Como a velocidade para as partículas é inferior à velocidade da luz, substituimos *c* por *v*, e isolamos λ:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$ (Equação 18)

Isso significa que o λ da onda associada a uma partícula depende da massa e da velocidade da partícula. Por exemplo, consideremos um elétron se movimentando a 4×10^6 ms^{-1}. Após a devida substituição de valores na Equação 18, o λ da onda associada é $2x10^{-10}$ m, uma quantidade pequena, porém mensurável. Se calculamos o λ da onda associada a um elefante de massa 5.500 kg caminhando à velocidade de 1 m/s, veremos que corresponde a $1,2 \times 10^{-37}$ m, uma quantidade que não é possível de ser medida atualmente. A partir desses cálculos, podemos inferir que o caráter ondulatório de grandes massas é desprezível (não é inexistente), pois se fôssemos capazes de ver uma onda com esse λ, dificilmente veríamos a diferença entre crista e crista, nos dando a impressão de ser algo contínuo ou liso. Já em se tratando de massas pequenas, tal como elétrons, a magnitude do λ corresponde à distância existente entre as camadas de átomos de um cristal metálico como o níquel, por exemplo, o que faz com que o comportamento ondulatório do elétron não possa ser desprezado: o elétron pode interagir com esse cristal.

7.3.10 – O princípio de incerteza de Heinsenberg

Durante o decorrer do ano 1927, o físico alemão Werner Heinsenberg, lançou o famoso *princípio de incerteza*, o qual estabelece que é impossível conhecer, simultaneamente e com certeza, a posição e o momento[2] de uma partícula. A expressão matemática que expressa o princípio da incerteza é:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \qquad \text{(Equação 19)}$$

Na Equação 19, Δ significa a incerteza ou erro na medição; logo, a expressão acima deve ser entendida assim: o produto das incertezas na medição de duas grandezas físicas não pode ser zero, já que a quantidade $h/4\pi$ é finita e, para isso acontecer, nenhuma das incertezas nas grandezas consideradas pode ser zero; portanto, não existe o erro zero.

Para deixar bem claro, consideremos a seguinte analogia: suponhamos que precisamos estudar o movimento de uma pena caindo lentamente num quarto isento de correntes de ar e totalmente escuro. Para fazer o estudo nessas condições, poderíamos estender a mão deixando que a pena, em queda livre, toque suavemente os dedos, de modo a permitir deduzir, dessa sensação, a informação sobre a posição e o momento da pena. Porém, o ato de tocar a pena modifica ligeiramente o movimento, o que equivale a dizer que a tentativa de efetuar a medida introduz uma incerteza porque, para fazer a medida, foi necessário interagir com a pena, alterando assim a medição.

Esse raciocínio é válido para a medição de qualquer grandeza, o que leva à conclusão de que o princípio de incerteza é universal.

O princípio de incerteza é, talvez, um dos princípios mais discutidos em ciência, mas até hoje, apesar dos seus muitos opositores, Einstein, entre eles, continua válido. Mais uma vez, para partículas grandes, a incerteza na medida é desprezível, mas não para partículas pequenas. Para fins práticos, se a incerteza na determinação da medida da posição de um elétron não pode ser zero ou desprezível, então somente podemos dizer que existe certo valor da *probabilidade* de o elétron encontrar-se em certo lugar do espaço.

Para ilustrar, calculemos a incerteza na posição de um elétron movimentando-se a $1{,}2 \times 10^8$ m s^{-1}. Admitamos que a incerteza no momento (mv) seja 0,100%.

[2] Momento, *p*, é o produto da massa vezes a velocidade. É proporcional à energia da partícula.

O princípio da incerteza prevê que é impossível determinar a velocidade e a posição de pequenas partículas com exatidão, pois são tão minúsculas que o fato de fazer a medição altera essas grandezas, posto que, para fazer qualquer medição, é necessário interagir com o fenômeno. Para sair do impasse, é necessário aceitar que podemos determinar apenas qual é a probabilidade de uma partícula estar num lugar predeterminado, isto é, 40%, 50% de probabilidade etc.

Aplicando a Equação 19, temos que:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi \Delta m v} .$$

Substituindo valores e constantes, temos:

$$\Delta x \geq \frac{6,626076 x 10^{-34}}{4\pi 9,109390 x 10^{-31} x 1,2 x 10^{8} x 0,00100}$$

Assim, $\Delta x \geq 4,8 \times 10^{-10}$ m, ou 0,48 nm, ou 4,8 Å

Esse valor é mais de duas vezes maior que a distância entre dois átomos ligados, e corresponde ao comprimento de ligação. Ou seja, infere-se que a incerteza na determinação da posição de um elétron é excessivamente elevada, por se tratar de uma partícula muito pequena.

Para efeito de comparação, calculemos a seguir a incerteza na posição de um carro de massa 1000 kg movimentando-se a 26,7 m s^{-1} (aproximadamente 96 km h^{-1}). Admita que a incerteza no momento é 4,5%.

Similarmente, como no caso anterior:

$$\Delta x \geq \frac{6,626076 x 10^{-34}}{4\pi 1,0 x 10^{3} x 26,7 x 0,045}$$

Obtemos: $\Delta x \geq 4,4 \times 10^{-38}$ m.

A incerteza é diminuta e não pode ser detectada, sendo, por isso, dita desprezível. Isso nos diz também que, para partículas grandes, a posição pode ser conhecida com grande exatidão.

7.3.11 – A difração do elétron

Inicialmente, a idéia de que as partículas possuem propriedades ondulatórias não foi bem aceita e chegou-se a rotulá-la como uma fantasia de De Broglie. A evidência que sustentou a teoria foi dada

pelos físicos A. Reid e G. P. Thomson, na Escócia, e L. H. Germer e C. Davisson, nos Estados Unidos, que conseguiram difratar elétrons, da mesma forma como se difrata um feixe de luz.

Em poucas palavras, a difração de ondas significa que, quando um feixe de ondas incide sobre uma placa na qual existe um par de fendas separadas por uma distância similar ao λ da onda, o feixe passa pelas duas fendas, simultaneamente, e as ondas que passaram interferem entre si. Se colocarmos um anteparo atrás das fendas para observar o que acontece após a passagem, veremos um *padrão de difração* que consiste em linhas brilhantes e partes escuras. Quando as ondas interferem construtivamente, aparece uma linha, e se a interferência é destrutiva, o anteparo fica escuro (Figura 22).

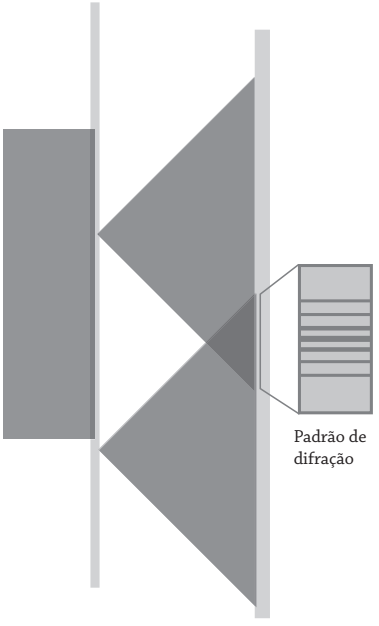


FIGURA 22 – Difração de ondas eletromagnéticas

Esse fenômeno somente é observado para ondas, pois seria um absurdo físico uma partícula passar pelas duas fendas simultaneamente. No entanto, o fato de o elétron sofrer difração demonstrou que ele se comporta como onda também.

7.3.12 – Ondas estacionárias

No modelo atual do átomo, as *ondas eletrônicas* são ondas estacionárias tridimensionais, isto é, não se propagam, ao contrário das ondas viajantes do tipo ondas de rádio, por exemplo, que se movimentam de um ponto ao outro do universo. Uma outra diferença importante é de que uma onda estacionária não se movimenta em uma única direção, ao contrário de uma onda viajante, o que equivale a dizer que uma onda estacionária independe do tempo. A onda que percorre a

corda de um violão, a onda que percorre a superfície de um tambor e a onda sonora que percorre o ar numa sala fechada são analogias de ondas estacionárias mono, bi e tridimensionais, respectivamente. Como já dissemos, a onda que representa um elétron num átomo é uma onda estacionária tridimensional.

7.3.13 – A equação de onda de Erwin Schrödinger para o elétron

O físico austríaco Erwin Schrödinger apresentou, no ano de 1926, uma equação capaz de descrever o comportamento do elétron no átomo de hidrogênio. Essa equação, conhecida como a equação de onda de Schrödinger, é um tipo de equação diferencial de segundo grau com derivadas parciais, que trata o elétron como onda e partícula:

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta y^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0 \qquad \text{(Equação 20)}$$

em que:

Ψ (psi) = função de onda do elétron;

x, y, z = coordenadas cartesianas espaciais (permitem localizar um corpo no espaço);

m = massa no repouso do elétron;

h = constante de Planck;

E = energia total do elétron;

V = energia potencial do elétron; e

δ = derivada (um operador matemático).

> Ψ, a função de onda ou autofunção do elétron, é simplesmente uma expressão algébrica, a qual pode ser obtida da equação de Schrödinger, e representa a energia total do elétron, também denominada autovalor, a qual tem um valor único para cada autofunção, isto é, a energia do elétron é naturalmente quantizada.

Assim como uma equação algébrica de primeiro grau fornece uma única solução, uma equação de segundo grau fornece duas soluções, uma de terceiro grau, três soluções etc., a equação de Schrödinger fornece vastos conjuntos de soluções e até conjuntos infinitos de soluções.

Os detalhes matemáticos da obtenção dessas soluções estão fora do alcance dos conceitos até agora detalhados, mas podemos considerar alguns fatos de interesse. A solução exata da equação somente tem sido estabelecida para o átomo de hidrogênio, isto é, um sistema de dois corpos, a saber, um elétron e um próton; para todos os outros

sistemas, sejam átomos ou moléculas, as soluções são aproximadas.

7.3.14 – Propriedades da função de onda do elétron

Dissemos que o número de soluções da equação de Schrödinger é bastante elevado; não obstante, é possível limitar o número de soluções, impondo-se algumas condições que são restrições consideradas "lógicas". Examinaremos apenas algumas. Durante o decorrer do Curso este tópico será visto com maior detalhe.

(a) A função deve ser contínua.

(b) A função deve ser finita.

(c) A função deve ser unívoca.

A função deve ser *contínua* porque o elétron deve existir em todas as regiões do espaço. Se a função que descreve o comportamento do elétron fosse descontínua, seria o mesmo que aceitar o fato de que o elétron, em algum momento, pode desaparecer em algumas regiões e aparecer em um outro lugar, o que é um absurdo físico; portanto, todas as soluções que porventura forneçam funções descontínuas devem ser desconsideradas.

Deve ser *finita* para poder descrever um fenômeno finito, isto é, o elétron tem que existir dentro do universo observável.

Deve ser *unívoca*, ou seja, deve ter um único valor para cada valor da variável, caso contrário o elétron poderia existir em dois ou mais lugares do espaço, simultaneamente, o que é também um absurdo físico.

Com essas considerações e mais algumas outras, é possível limitar o número de funções aptas a representar bem o comportamento do elétron.

7.3.15 – A equação de Schrödinger e o átomo de hidrogênio

A equação de ondas fornece um conjunto de soluções para o único elétron do átomo de hidrogênio. Uma dessas soluções tem o seguinte formato:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \qquad \text{(Equação 21)}$$

em que r é a distância do elétron ao núcleo e a_0 é o raio de Bohr, que tem o valor de 0,529 Å ($5{,}29 \times 10^{-11}$ m) e corresponde ao valor do raio para a primeira órbita de Bohr (Equação 13). Notemos que a

unidade da função representada na Equação 21 é $m^{-3/2}$ (*m* significa metro). Essa função, em particular, corresponde ao menor valor de energia que o elétron pode ter, isto é, quando n = 1. Consideremos também que, com exceção de *r*, todas as grandezas da Equação 21 são constantes.

7.3.16 – A função de onda e o princípio de incerteza

Existem várias formas de estudar cada uma das soluções da equação de ondas. Uma delas é levar em consideração o princípio de incerteza de Heinsenberg. Portanto, devemos considerar a probabilidade de encontrar o elétron à medida que nos afastamos do núcleo, isto é, à medida que varia *r*. Isso equivale a dizer que já não podemos ter 100% de certeza de que o elétron se encontre num ponto determinado do espaço: esse percentual deve ser algum número abaixo de 100%, por exemplo, 5%, 10% etc. de encontrá-lo em tal lugar.

Como as ondas são estacionárias, a probabilidade *P* de encontrar uma partícula é diretamente proporcional ao quadrado da função de onda, Ψ^2:

$$P \alpha \Psi^2 \qquad \text{(Equação 22)}$$

[lê-se: P é diretamente proporcional a Ψ^2], que deriva em:

$$P = k \Psi^2 \qquad \text{(Equação 23)}$$

sendo *k* a constante de proporcionalidade.

Levando em conta que a probabilidade é uma quantidade adimensional e que a unidade do quadrado da função de onda é m^{-3} (*m* significa metro), as unidades da constante *k* devem ser necessariamente m^3, ou seja, *k* corresponde ao volume *V* existente ao redor do núcleo cujo raio é *r*. Portanto:

$$P = \Psi^2 V \qquad \text{(Equação 24)}$$

Se fizermos um gráfico da probabilidade de encontrar o elétron a uma distância *r* do núcleo, segundo a Equação 21, obteremos:

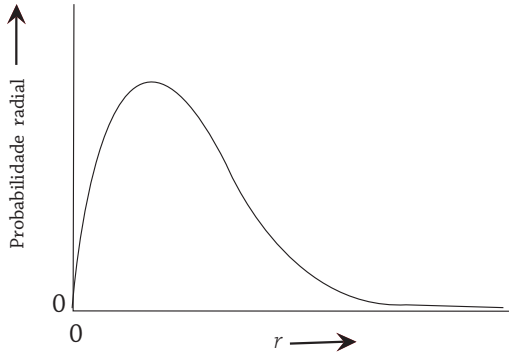


FIGURA 23 – Distribuição da probabilidade radial para um elétron 1s

A forma da curva nos mostra que a probabilidade de encontrar um elétron a certa distância do núcleo começa de um valor nulo, denominado *nó*, até atingir um máximo, o que, no caso do elétron de menor energia no átomo de hidrogênio, se obtém quando *r* é 0,529 Å ($5{,}29 \times 10^{-11}$ m), que é o raio da primeira órbita do elétron, segundo o modelo de Bohr.

A diferença reside no fato de que, enquanto a mecânica quântica afirma que nessa distância a probabilidade é máxima mas não é 100%, Bohr afirma que nessa distância a probabilidade é 100%.

Notemos ainda que no gráfico (Figura 23) a curva é assintótica, isto é, a probabilidade de encontrar o elétron torna-se nula (nó) somente quando $r = \infty$. Isso gerou muita controvérsia, pois a pergunta lógica que se faz é: qual é o tamanho do átomo, já que o elétron pode estar mesmo a uma grande distância do núcleo?

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Editora Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

AULA 8

Os orbitais atômicos e a configuração eletrônica

Objetivos:
- Identificar orbitais atômicos e descrevê-los por meio de números quânticos.
- Reconhecer a configuração eletrônica explicando-a.

8.1 OS ORBITAIS ATÔMICOS

Se representarmos num gráfico a probabilidade de encontrarmos o elétron em todas as direções possíveis do espaço a partir do núcleo, e não apenas em uma única direção, como no exemplo da Figura 23 (veja Aula 7), e englobarmos, aproximadamente, 90% da probabilidade total, teremos a dimensão do nosso átomo. Veja que esta aproximação não é tão errada como parece; assim como um evento nunca ocorrerá se a sua probabilidade for muito baixa, o elétron também não estará no infinito ou numa outra galáxia.

Como a curva da probabilidade *versus* a distância independe da direção, no caso da Equação 21 da aula anterior, a probabilidade se comportará da mesma maneira em todas as direções, o que equivale dizer que a distribuição da probabilidade do elétron descrito pela Equação 21 é *esfericamente simétrica*, ou seja, o gráfico tridimensional fornece um volume esférico dentro do qual está distribuída pelo menos 90% da probabilidade (Figura 24).

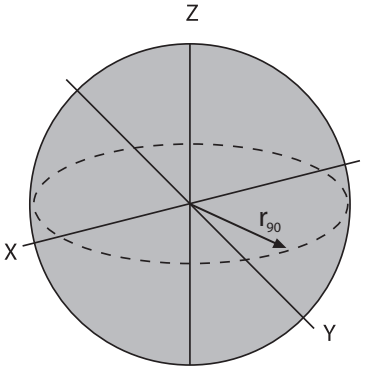


FIGURA 24 – Superfície da esfera a qual engloba 90% de probabilidade de encontrar o elétron descrito pela Equação 21

Essa forma de representação é chamada de superfície-limite, pois, na verdade, representa apenas a superfície da esfera desenhada em três dimensões. Esta é a forma mais comumente utilizada e será a que utilizaremos e denominaremos de *orbital atômico* (veremos outras formas de representação mais detalhadas em outras disciplinas).

8.2 OS NÚMEROS QUÂNTICOS

Os números quânticos são constantes que se originam da resolução da equação de ondas, feitas as restrições mostradas na Aula 7. À guisa de exemplo, examinemos uma função hipotética qualquer:

$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$ sen m θ. Suponhamos que θ = 30° e que m = $\frac{1}{2}$; nesse caso f(θ) = + 0,15. Se θ = 30 + 360 ° = 390°, isto é, após uma volta circular completa, o valor da função deveria ser o mesmo, já que chegamos ao mesmo ponto; no entanto, vemos que f(θ) = – 0,15. Podemos ver que a função muda de valor, apesar de encontrar-se no mesmo ponto; portanto, não é unívoca, e a função não serve para descrever o nosso problema. Porém, façamos m = 1, θ = 30°; então f(θ) = +0,28. Após dar uma volta completa, θ = 30 + 360°, f(θ) = + 0,28. Se calculamos os respectivos valores da função f(θ) para qualquer ângulo e apenas para valores inteiros de m, positivos ou negativos, incluindo o 0 (zero), ou seja, m = 0, ± 1, ± 2, ±3 etc., veremos que a função será sempre unívoca e, portanto, acabamos de achar os valores aceitáveis para um número quântico, os quais ficaram restritos a alguns valores, devido à necessidade de adaptar a função à correta descrição do fenômeno físico sem chocar-se com absurdos.

A equação de ondas fornece três números quânticos, os quais, como já vimos, são necessários para adaptar corretamente a função de onda ao modelo atômico proposto. Os detalhes exatos de como se originaram escapam a este item.

8.2.1 – O número quântico principal

O número quântico principal, representado pela letra *n*, possui os valores *n* = 1, 2, 3, 4,..., ∞, que são os valores permitidos; são números inteiros positivos, isto é, pertencem ao conjunto dos números naturais. É simples entender esses valores se considerarmos o fato de que *n* designa a *camada* ou *nível* em que o elétron se encontra, sendo que o nível *n* = 1 é o mais próximo do núcleo. Conhecido o valor de *n*, podemos determinar a energia do elétron. Como uma analogia com o nosso mundo macroscópico, podemos correlacionar o número quântico *n* com o tamanho do átomo desde que concordemos que, quanto maior a probabilidade de encontrar o elétron mais longe do núcleo, maior pode ser considerado o tamanho do átomo.

8.2.2 – O número quântico azimutal ou secundário

O número quântico azimutal ou secundário, representado pela letra ℓ, possui os valores permitidos $\ell = 0, 1, 2, 3, 4,..., n\text{-}1$. Veja que agora o valor zero é permitido e os outros valores possíveis continuam sendo inteiros positivos. O número quântico ℓ está associado com o formato da superfície-limite da distribuição da probabilidade de encontrar o elétron. Quando $\ell = 0$, não há restrições à direção, e o orbital possui formato esférico (Figura 24); qualquer outro valor implica restrições, e o formato deixa de ser esférico.

Os elétrons em um nível *n* se agrupam em *subníveis*, que são caracterizados pelos valores de ℓ, que, por sua vez, é limitado pelo valor de *n*, tal que:

Valores de ^{n}	Valores de ℓ	Forma do orbital	Designação
1	0	Esférico	*s*
2	0	Esférico	*s*
	1	Bilobado	*p*
3	0	Esférico	*s*
	1	Bilobado	*p*
	2	Tetra e Trilobado	*d*
4	0	Esférico	*s*
	1	Bilobado	*p*
	2	Tetra e Trilobado	*d*
	3	Heptalobado	*f*

As letra *s*, *p*, *d* e *f* derivam dos respectivos vocábulos em inglês, *sharp* (agudo, fino), principal, difuso e fundamental. Estudando o espectro atômico do sódio, os espectroscopistas observaram quatro raias (linhas luminosas), que foram explicadas como resultado de transições eletrônicas entre *subníveis*. Com a confirmação da existência desses *subníveis* energéticos, cada um recebeu a designação que fora atribuída às raias do espectro atômico do sódio.

8.2.3 – O número quântico magnético

O número quântico magnético, representado por m_ℓ, possui os valores permitidos $m_\ell = -\ell, -\ell+1, -\ell+2,....,0,...,+\ell$; além do valor zero, são também permitidos os valores negativos, porém continuam sendo inteiros. O número quântico m_ℓ indica a orientação espacial do orbital num campo magnético, isto é, a orientação na direção do eixo *x*, *y* ou *z*. Dito de uma outra forma, a orientação espacial também é quantizada, isto é, há posições permitidas e proibidas.

8.2.4 – O número quântico spin

O número quântico de spin não é obtido da equação de Schrödinger,[3] ele deve ser incorporado, pois a sua existência foi demonstrada experimentalmente em 1921 por Otto Stern e Walther Gerlach.

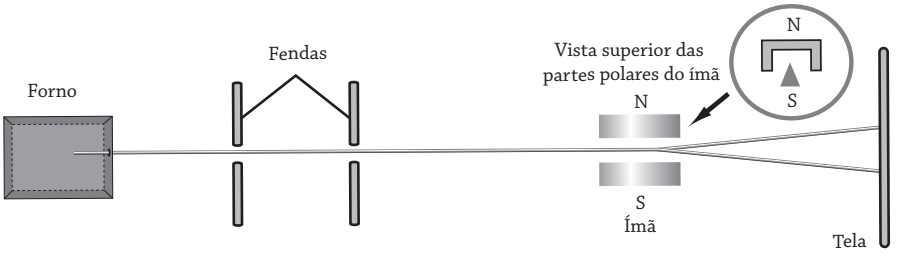


FIGURA 25 – Experiência de Stern-Gerlach que mostrou a existência do spin eletrônico

O spin é uma propriedade que possui algumas partículas subatômicas, dentre elas o elétron. Sabe-se que qualquer partícula que possua carga ou spin tem momento magnético, ou seja, a partícula age como se fosse um micro-ímã. Se ela atravessar um campo magnético não-homogêneo, uma força será exercida sobre ela, sendo a direção dessa força dependente da direção do spin da partícula.

Stern e Gerlach empregaram amostras de diversos metais puros, os quais foram vaporizados num forno tal como mostrado esquematicamente na Figura 25. Após a vaporização, um jato de átomos metálicos vaporizados foi lançado através de um campo magnético não-homogêneo (não-uniforme). O feixe de alguns metais não sofreu desvio, mas de outros, tais como sódio e prata, o feixe se dividiu em dois componentes, um sendo desviado para o pólo norte e outro para o pólo sul.

O que causa o desvio de um feixe de átomos neutros? Na ausência de carga elétrica, a única resposta possível é a existência do spin eletrônico. Essa propriedade não é observada nos objetos macroscópicos.

O número quântico de spin, representado por m_s, possui dois valores permitidos para o elétron, a saber $m_s = +\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, já que o feixe se divide em dois.

No quadro a seguir estão resumidos os números quânticos e os valores permitidos para cada um deles.

[3] Em 1928 Paul A. M. Dirac incorporou aspectos da teoria particular da relatividade. Os resultados dessa mecânica quântica relativística evidenciaram entre outros aspectos o número quântico de spin.

Nome	Símbolo	Característica especificada	Informação fornecida	Valores possíveis
Principal	n	Camada	Distância média do núcleo	1,2,3,4,...,∞
Azimutal	ℓ	Subcamada	Forma do orbital	0,1,2,3,...,(n-1)
Magnético	m_ℓ	Orbital	Orientação do orbital	-ℓ, (-ℓ+1),....0, (ℓ-1), +ℓ
Spin	m_s	Spin	Spin	$+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$

Os quatro números quânticos vistos identificam um elétron.

Anteriormente tínhamos examinado o elétron ocupando o menor nível energético disponível, o qual podemos rotular de elétron 1*s*, pois o menor nível energético deve começar com n=1, a primeira camada, e dado que ℓ somente pode valer até n-1, ℓ será igual a zero, ao qual lhe corresponde a letra *s*, tal como já tínhamos visto. E os outros níveis energéticos? A partir dos valores permitidos para os quatro números quânticos, podemos deduzir outros níveis de energia, de acordo com o quadro a seguir.

n	ℓ	m_ℓ	Orbital Atômico
1	0	0	1*s*
2	0	0	2*s*
	1	-1, 0, +1	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
3	0	0	3*s*
	1	-1, 0, +1	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
	2	-2, -1, 0, +1, +2	$3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{z^2}$

Do quadro, obtemos algumas relações interessantes, por exemplo, quando n = 1, apenas existe um único orbital atômico, porém, quando n = 2, há quatro orbitais atômicos; com n = 3 aparecem nove ao todo, de modo que, à medida que aumenta n aumenta o número de orbitais. Podemos ver que o número de orbitais atômicos possíveis para um determinado n, é n^2, ou seja, o número total de orbitais numa camada é igual a n^2.

Também podemos observar que a partir de n = 2, aparecem três orbitais *p*, rotulados como p_x, p_y e p_z, sendo que os índices subscritos *x*, *y* e *z* denotam a orientação do orbital nos eixos cartesianos. O mesmo é válido para os índices subscritos dos orbitais *d*.

Vejamos também que o número de orbitais de cada tipo pode ser obtido da relação $2\ell + 1$. Por exemplo, quantos orbitais *d* existem? Como $\ell = 2$, o número de orbitais *d* é 2 x 2 + 1 = 5 orbitais *d*.

8.2.5 – Diagramas de superfícies-limite para os orbitais

Nas figuras a seguir mostramos as diferentes formas de cada tipo de orbital.

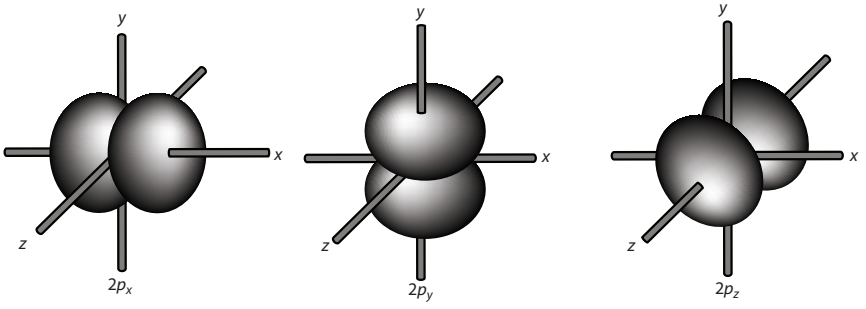


FIGURA 26 – Superfícies-limite dos três orbitais 2*p*

Um ponto importante a ser aqui considerado é a existência de *nós* nos orbitais atômicos e, portanto, nas representações destes, tais como as superfícies-limite. Denominamos *nó* à extremidade de uma superfície em que a probabilidade de encontrar o elétron é zero.[3] Podemos ver isso na Figura 26, na qual há pelo menos um *nó* na origem dos eixos cartesianos.

Podemos acrescentar que existem *nós esféricos* ou *radiais* e *nós angulares*. Os *nós esféricos ou radiais*, por exemplo, indicam que a probabilidade de encontrar um elétron 1*s* é quase nula no infinito, em qualquer direção. Isso significa que não é um ponto, mas uma superfície esférica. Como depende apenas do raio, esse tipo de *nós* é chamado de *nó radial*. Já os *nós angulares* são superfícies que passam pelo núcleo, ou seja, são planos ou cones.

[3] Em 1928 Paul A. M. Dirac, incorporou aspectos da teoria particular da relatividade. Os resultados dessa mecânica quântica relativística evidenciaram que a probabilidade não é nula num nó, porém é muito baixa. Os nós são, então, superfícies onde a probabilidade é muito baixa, porém não é zero.

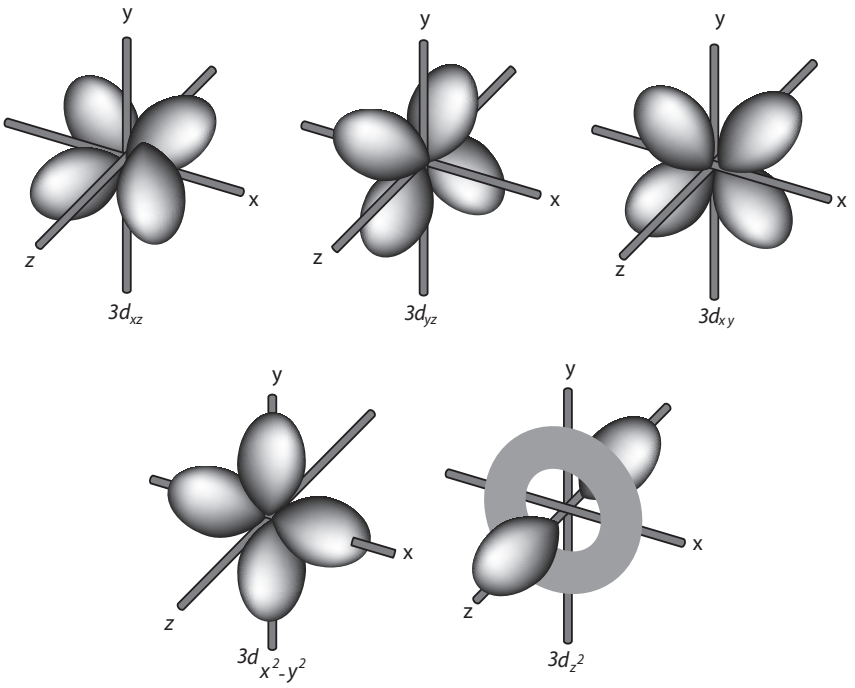


FIGURA 27 – Superfícies-limite dos cinco orbitais *d*

Uma última observação importante é que, se somarmos as três funções de onda que dão origem às três superfícies-limite para os orbitais *p*, o resultado é uma superfície-limite esférica. Se fizermos o mesmo com os cinco orbitais *d*, também obteremos uma esfera, e também com os 7 orbitais *f*, e assim sucessivamente.

8.2.6 – Os números quânticos e os nós

Neste ponto, os números quânticos mais uma vez nos ajudarão, pois o número quântico principal *n* é igual ao número total de *nós* (radiais + angulares). Logo, para $n = 1$, somente há um *nó*, e, como já sabemos, somente existe um *nó* em $r = \infty$, *nó* radial ou esférico neste caso para o orbital 1*s*.

O número quântico azimutal especifica o número de *nós angulares*, isto é, se $\ell = 1$, o orbital terá um *nó angular*, como na Figura 26, em que o plano que passa pela origem dos eixos cartesianos, onde está situado o núcleo do átomo, determina um *nó angular*, de acordo com a definição dada. Já para $\ell = 2$, existem dois *nós angulares*, e efetivamente podemos ver dois planos possíveis passando pelo núcleo atômico, na Figura 27.

Podemos inferir então que a relação n-ℓ é igual ao número de nós radiais. Desse modo, um orbital 3*s*, por exemplo, terá ao todo três *nós*, a saber, três esféricos e nenhum angular, pois $\ell = 0$.

A conclusão é de que o desenho da superfície-limite do orbital 3*s* deve apresentar três esferas concêntricas, tal como mostrado na Figura 28.

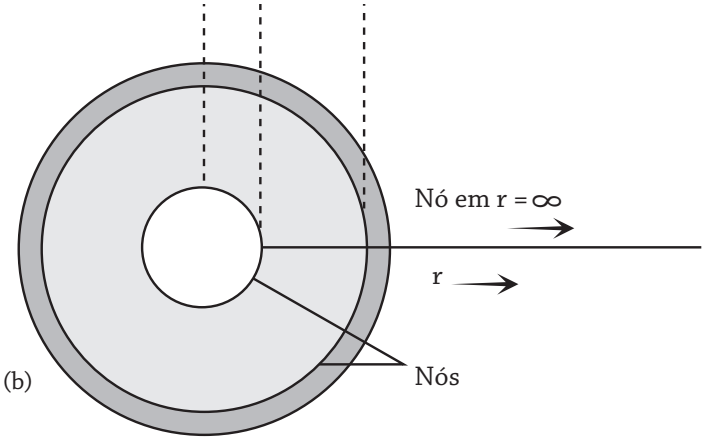


FIGURA 28 – Seção transversal da superfície-limite do orbital 3*s*

Logo, os orbitais *s* diferem pela existência de várias esferas concêntricas, que estão "separadas" entre si por *nós radiais* ou *esféricos*.

8.3 ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

Até agora consideramos apenas o átomo de hidrogênio, que possui um único elétron; e os outros átomos? Como a equação de Schröedinger não pode ser resolvida de forma exata para um sistema contendo mais de dois corpos, existem uma série de métodos aproximados para fazê-lo; assim, fazendo-se algumas aproximações, é possível estender os orbitais atômicos do hidrogênio para os outros átomos os quais são similares, porém não iguais, e são chamados de *orbitais atômicos hidrogenóides*. Para construir a configuração eletrônica dos outros átomos, é necessário considerar os princípios que se seguem.

8.3.1 – O princípio da edificação

Havendo muitos elétrons, devemos começar a popular primeiro os níveis de menor energia disponíveis. Devido a uma lei natural do universo observável, os sistemas tendem a ganhar estabilidade quando atingem o estado de menor energia que for possível dentro das condições nas quais se encontra esse sistema.

Por analogia, consideremos que a construção de um prédio começa pelos alicerces, e não pelo quarto andar.

8.3.2 – O princípio da exclusão de Pauli

Pauli enunciou o seu princípio dizendo que não podem existir dois ou mais elétrons com os seus quatro números quânticos iguais.

A razão lógica na qual está baseado esse princípio é de que, se existissem dois elétrons com os seus quatro números quânticos iguais, seriam idênticos e, portanto, poderiam existir no mesmo lugar do espaço simultaneamente, o que é um absurdo físico.

Esse princípio limita o número de elétrons a um máximo de dois por orbital, pois o número quântico de spin somente possui dois valores, ou seja, dois elétrons podem ter o mesmo n, o mesmo ℓ, o mesmo m_ℓ, mas os m_s devem ser diferentes. Por exemplo, apenas dois elétrons podem ocupar o orbital $2p_x$.

8.3.3 – O princípio de Hund ou da multiplicidade máxima

O princípio ou regra de Hund estabelece que os elétrons, num mesmo subnível, tendem a permanecer desemparelhados (em orbitais separados), com spins paralelos.

A lógica da regra de Hund é de que, se dispomos de dois ou mais orbitais vazios de mesma energia, os elétrons tendem a ocupar esses orbitais de modo a ficarem um em cada orbital, gerando mais estabilidade para o sistema, uma vez que dois elétrons no mesmo orbital, mesmo que tenham spins *antiparalelos* (diferentes), não deixam de ser duas cargas negativas ocupando um pequeno volume no espaço, e, portanto, a repulsão eletrostática existe, mesmo com spins diferentes. De fato, quando dois elétrons ocupam o mesmo orbital atômico um elétron "ignora" o outro.

8.4 A ORDEM DOS NÍVEIS DE ENERGIA

De acordo com o modelo mecano-quântico, a energia dos elétrons depende basicamente de n e de ℓ. Quanto maior o n e o ℓ, maior será a energia daquele nível ou subnível e vice-versa; isso é conhecido como a regra do $n + \ell$. Assim, por exemplo, para $n = 3$, $\ell = 0$, 1 e 2, o que origina os orbitais 3*s*, 3*p* e 3*d*, qual será a ordem das energias para esses três tipos de orbitais atômicos? A resposta é obtida levando-se em consideração os números quânticos n e ℓ, isto é, para o orbital 3*s*, $n = 3$ e $\ell = 0$; para o orbital 3*p*, $n = 3$ e $\ell = 1$; para o orbital 3*d*, $n = 3$ e $\ell = 2$. Nesse caso, o maior valor $n + \ell$ é o do orbital 3*d*, a seguir o do orbital 3*p* e, finalmente, o do orbital 3*s*. Logo, a ordem crescente de energia é: $3s < 3p < 3d$.

A ordem das energias dos orbitais, calculadas experimentalmente, levam a duas regras gerais que determinam a configuração eletrônica dos elementos:

(1) Os elétrons preenchem os orbitais na ordem dos valores crescentes de "n+ℓ".

(2) Se houver dois orbitais com o mesmo valor de "n+ℓ", os elétrons ocupam primeiro o orbital de menor n.

Como conseqüência dessas duas regras, podemos ver que os elétrons ocupam o orbital 4*s* ($n+\ell$ =4) antes do orbital 3*d* ($n+\ell$ = 5). Note também que o orbital 2*p*, por exemplo, tem o mesmo $n+\ell$ que o orbital 3*s* (3, nesse caso); então, aplicamos a regra (2), sendo o orbital de menor energia o de menor *n*, ou seja, o orbital 2*p*.

A ordem geral de preenchimento dos orbitais também pode ser definida por meio de um recurso mnemônico mostrado na Figura 29.

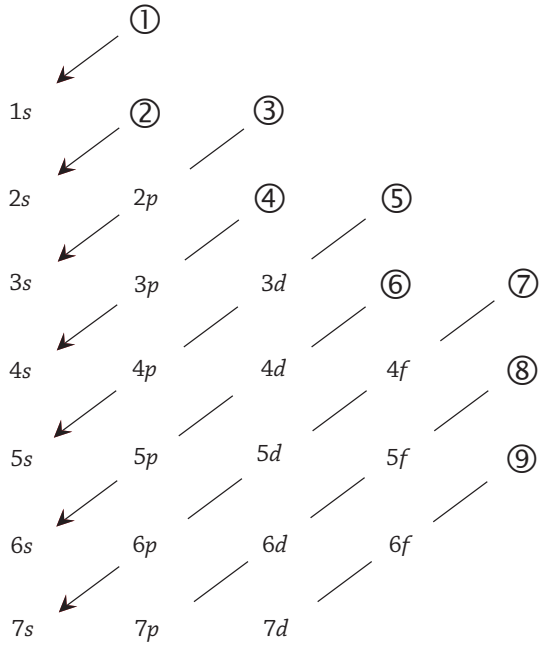


FIGURA 29 – Guia para a ordem de preenchimento de elétrons nos orbitais atômicos

Essa ordem foi apresentada por Therald Moeller após analisar as energias dos orbitais. É importante saber que esse esquema não contradiz a natureza probabilística do modelo atômico. O fato de o orbital 4*s* aparecer antes do 3*d* não significa que o nível 3*d* é o mais externo. De fato, ao aplicar certa quantidade de energia, o primeiro elétron que deixa o átomo é o do nível mais externo, 4*s*, como será discutido adiante.

Para usar o diagrama, principia-se em 1*s* e seguem-se as setas de $n+\ell$ crescentes.

8.4.1 – Configurações eletrônicas no estado fundamental

As configurações eletrônicas do átomo no estado fundamental, ou estado de menor energia, podem ter três notações: a notação *espectroscópica*, a notação *cerne do gás nobre* e a notação *diagramas de orbitais*.

8.4.2 – Configuração eletrônica e a notação espectroscópica

Na notação espectroscópica, escrevemos $n\ell^x$, em que o sobrescrito x é o número de elétrons naquele orbital em particular.

A configuração eletrônica do $_1$H ($_1$H significa que o número atômico, Z, do elemento neste caso é 1), segundo a notação *espectroscópica* e as regras já discutidas, é: $_1$H: $1s^1$.

Alguns autores adotam a convenção de escrever $1s$ ao invés de $1s^1$; neste texto adotaremos a convenção de escrever o sobrescrito 1, quando for o caso.

Vejamos no quadro as configurações do H ao Ne, segundo a notação espectroscópica.

$_1$H: $1s^1$

$_2$He: $1s^2$

$_3$Li: $1s^2\ 2s^1$

$_4$Be: $1s^2\ 2s^2$

$_5$B: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 1}$

$_6$C: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 1}\ 2p_y^{\ 1}$

$_7$N: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 1}\ 2p_y^{\ 1}\ 2p_z^{\ 1}$

$_8$O: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 2}\ 2p_y^{\ 1}\ 2p_z^{\ 1}$

$_9$F: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 2}\ 2p_y^{\ 2}\ 2p_z^{\ 1}$

$_{10}$Ne: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^{\ 2}\ 2p_y^{\ 2}\ 2p_z^{\ 2}$

Um exame dessa seqüência mostra-nos como os elétrons foram adicionados no orbital $2p$: um elétron "por vez" é adicionado a cada orbital, e não aos pares, de acordo com a regra de Hund. Consideremos, também, que a ordem de preenchimento dos orbitais p não segue, necessariamente, a seqüência alfabética x, y e z ; isso é apenas uma convenção, já que os três orbitais p têm a mesma energia e, portanto, não existe uma ordem de preenchimento preestabelecida. O mesmo também é válido para os cinco orbitais d e os sete orbitais f.

$1s^2$ deve ser lido "um esse dois", e não "um esse ao quadrado". O dois não é um expoente matemático.

8.4.3 – Configuração eletrônica e a notação do cerne do gás nobre

A notação do cerne do gás nobre consiste em colocar o símbolo do gás inerte entre colchetes, representando a sua configuração eletrônica, e, a seguir, consiste apenas em acrescentar o nível energético mais externo, denominado *camada de valência*. Cerne de um átomo qualquer é o núcleo acrescido de todos os elétrons, exceto os elétrons da camada de valência.

Como veremos mais adiante, a denominada camada de valência corresponde aos elétrons que ocupam os orbitais de maior energia de um átomo. Vejamos os exemplos a seguir

$_{4}$Be: [He] $2s^2$

$_{5}$B: [He] $2s^2\ 2p_x^1$

$_{6}$C: [He] $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$

$_{7}$N: [He] $2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

$_{8}$O: [He] $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$

$_{9}$F: [He] $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$

$_{10}$Ne: [He] $2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^2$

$_{11}$Na: [Ne] $3s^1$

$_{12}$Mg: [Ne] $3s^2$

$_{19}$K: [Ar] $4s^1$

$_{20}$Ca: [Ar] $4s^2$

Notemos que, em todos os casos anteriores, escrevemos por extenso apenas a configuração eletrônica da camada de valência que possui o maior n. Notemos, também, que a camada de valência comporta um único número quântico principal n; no entanto, a camada de valência de alguns elementos comporta dois valores para os números quânticos principais, a saber, a configuração eletrônica da camada de valência está constituída por ns $(n\text{-}1)d$. Como veremos mais adiante, estes são os chamados elementos de transição. Vejamos alguns exemplos.

$_{21}$Sc: [Ar] $4s^2 3d^1$

$_{22}$Ti: [Ar] $4s^2 3d^1_{xy}\ 3d^1_{xz}\ 3d_{yz}\ 3d_{x^2-y^2}\ 3d_{z^2}$

$_{23}$V [Ar] $4s^2\ 3d^1_{xy}\ 3d^1_{xz}\ 3d^1_{yz}\ 3d_{x^2-y^2}\ 3d_{z^2}$

$_{24}$Cr [Ar] $4s^1\ 3d^1_{xy}\ 3d^1_{xz}\ 3d^1_{xy}\ 3d^1_{x^2-y^2}\ \ 3d^1_{z^2}$

$_{25}$Mn [Ar] $4s^2\ 3d^1_{xy}\ 3d^1_{xz}\ 3d^1_{xy}\ 3d^1_{x^2-y^2}\ \ 3d^1_{z^2}$

$_{26}$Fe [Ar] $4s^2\ 3d^2_{xy}\ 3d^1_{xz}\ 3d^1_{xy}\ 3d^1_{x^2-y^2}\ \ 3d^1_{z^2}$

$_{29}$Cu [Ar] $4s^1\ 3d^2_{xy}\ 3d^2_{xz}\ 3d^2_{yz}\ 3d^2_{x^2-y^2}\ 3d^2_{z^2}$

Observemos que a camada de valência está constituída pelos orbitais 4*s* e 3*d*, e que o princípio da construção, o princípio de Hund e o princípio de Pauli continuam sendo respeitados; no entanto, vemos que há as exceções para $_{24}$Cr e $_{29}$Cu. Se tivéssemos seguido a ordem geral, deveríamos ter escrito $_{24}$Cr [Ar] $4s^2$ $3d^1_{xy}$ $3d^1_{xy}$ $3d^1_{xy}$ $3d^1_{x^2-y^2}$ $3d^1_{z^2}$ mas, consideremos que, neste caso, o acréscimo de mais um elétron nos orbitais 3d, aumenta o número de elétrons desemparelhados de quatro para seis, de acordo com a regra de Hund. A perda de estabilidade causada pela promoção de um elétron do orbital 4*s* (de menor energia) para um 3*d* (de maior energia) é compensada pela diminuição da repulsão eletrostática devida à remoção de um elétron emparelhado no orbital 4s. No caso do $_{29}$Cu, se tivéssemos seguido a ordem geral, deveríamos ter escrito $_{29}$Cu[Ar] $4s^2\ 3d^2_{xy}\ 3d^2_{xz}\ 3d^2_{yz}\ 3d^2_{x^2-y^2}\ 3d^1_{z^2}$, porém, a configuração eletrônica, experimentalmente observada, apresenta todos os orbitais *d* completamente preenchidos, ficando o orbital 4*s* com um elétron desemparelhado. Nesse caso, a regra de Hund não explica o fato, logo, deve haver uma outra razão. A explicação é de que, quando todos os orbitais *d* estão preenchidos, as superfícies-limite dos cinco orbitais juntas adquirem simetria esférica; essa tendência, para adquirir configurações mais simétricas, parece gerar um ganho extra na estabilidade do sistema. Este raciocínio pode também ser aplicado ao $_{24}$Cr visto anteriormente.

8.4.4 – Configuração eletrônica e a notação do Diagrama de Orbitais

Nesta classe de notação, os orbitais são representados por pequenas linhas horizontais, por pequenos quadrados ou, ainda, por pequenos círculos; os elétrons são representados por setas dispostas

verticalmente e orientadas para cima, se o spin for $+\frac{1}{2}$, ou orientadas para baixo, se o spin for $-\frac{1}{2}$ .Vejamos alguns exemplos:

$_{1}H$: $\underset{1s}{\uparrow}$

$_{2}He$: $\underset{1s}{\uparrow\uparrow}$

$_{3}Li$: $\underset{1s}{\uparrow\uparrow}$ $\underset{2s}{\uparrow}$

$_{25}Mn$: [Ar] $\underset{4s}{\uparrow\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$

No caso do elemento $_{25}Mn$, utilizamos, conjuntamente, a notação do cerne do gás inerte em combinação com a notação de diagramas de orbitais.

8.4.5 – Configurações eletrônicas de ânions e cátions elementares

As configurações eletrônicas de ânions dos elementos químicos consistem em acrescentar elétrons à configuração eletrônica do elemento neutro, seguindo as regras já vistas. Por exemplo, para a configuração do $C\ell^-$ (ânion cloreto), temos que distribuir 18 elétrons, em vez dos 17 elétrons do átomo neutro:

$_{17}C\ell^-$ [Ne] $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3p_x}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3p_y}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3p_z}{\uparrow\downarrow}$

No caso das configurações eletrônicas dos cátions, devemos retirar elétrons da camada de valência a partir da configuração eletrônica do elemento neutro; para isso, devemos retirar os elétrons de acordo com o maior n e o maior ℓ, já que, quanto maior o n, maior a probabilidade de encontrar o elétron mais afastado do núcleo atômico. No caso da configuração eletrônica possuir vários elétrons com o mesmo n e ℓ, devem ser retirados os elétrons que estejam ocupando orbitais com dois elétrons, pois dessa forma estaremos seguindo o princípio ou regra de Hund. Vejamos alguns exemplos a seguir:

$_{14}Si$: [Ne] $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3p_x}{\uparrow}$ $\underset{3p_y}{\uparrow}$

$_{14}Si^{+}$: [Ne] $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3p_x}{\uparrow}$

$_{14}Si^{2+}$: [Ne] $\underset{3s}{\uparrow\downarrow}$

$_{14}Si^{3+}$: [Ne] $\underset{3s}{\uparrow}$

$_{14}Si^{4+}$: [Ne]

$_{28}Ni$: [Ar] $\underset{4s}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$

$_{28}Ni^{+}$: [Ar] $\underset{4s}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$

$_{28}Ni^{2+}$: [Ar] $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$

$_{28}Ni^{4+}$: [Ar] $\underset{3d}{\uparrow\downarrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$ $\underset{3d}{\uparrow}$

Notemos que, no caso do $_{28}Ni$, os primeiros elétrons a serem removidos pertencem ao orbital 4*s*, que, no caso examinado, são de menor energia se comparados aos elétrons dos orbitais 3*d*. Estamos aplicando aqui o conceito da probabilidade de encontrar o elétron mais afastado do núcleo, que é maior para os elétrons com o maior *n*.

Os orbitais atômicos mudam a sua energia de acordo com o número atômico. Assim, à medida que aumenta o número atômico, diminuem as diferenças energéticas entre os diversos orbitais. Tomemos como exemplo o caso do orbital 3*d* e 3*p*, energeticamente bastante afastados para elementos de números atômicos até 20 e muito próximos para números atômicos elevados (Figura 30). Veremos mais adiante a influência da grandeza do número atômico na energia dos orbitais atômicos.

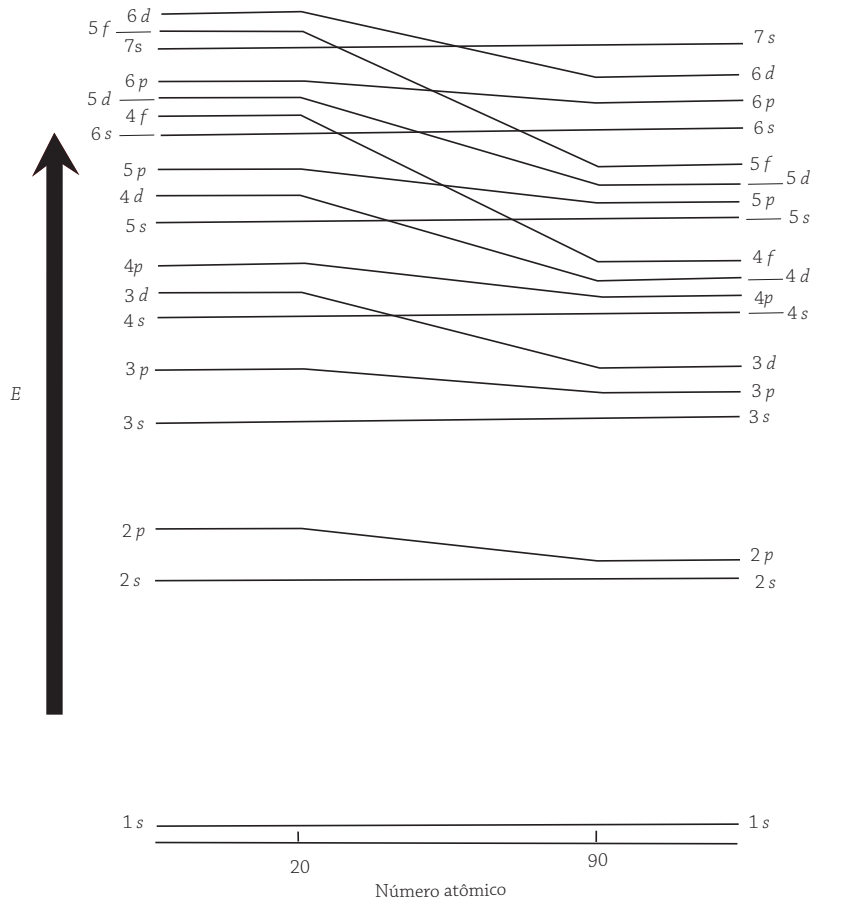


FIGURA 30 – Níveis energéticos dos orbitais atômicos em função do número atômico

8.4.6 – Paramagnetismo e diamagnetismo

A maioria das substâncias, por exemplo, o sal de cozinha, os óleos, a madeira, são ligeiramente repelidas por um ímã forte. Essas substâncias são denominadas *diamagnéticas*. Em compensação, há substâncias que são atraídas por um ímã forte, tais como alguns metais, dioxigênio e outros materiais. Estas são chamadas *paramagnéticas*.

O paramagnetismo dos materiais deve-se à existência de pelo menos um elétron desemparelhado na configuração eletrônica. Vejamos o caso do $_{28}$Ni, por exemplo, que possui dois elétrons desemparelhados com os spins *paralelos* (iguais), o que torna o níquel um material paramagnético. Já a configuração eletrônica do $_{20}$Ca, mostra que todos os elétrons estão emparelhados com os spins antiparalelos (desiguais), o que torna o cálcio um material diamagnético.

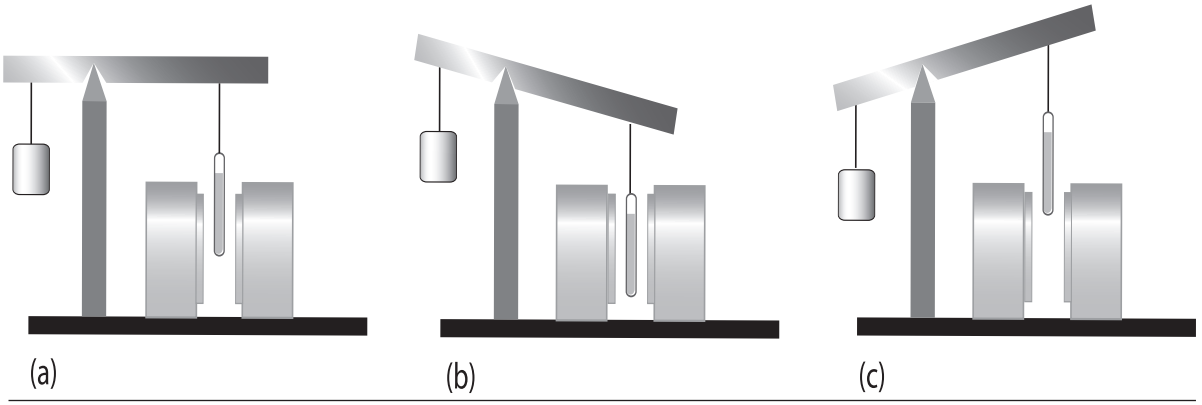


FIGURA 31 – A balança de Gouy. (a) Uma amostra está pendurada em uma balança de forma que fique entre os pólos de um eletroímã. (b) Quando o campo magnético é ligado, uma amostra paramagnética é atraída por ele, e a amostra parece pesar mais. (c) Em contraste, uma amostra diamagnética é empurrada para fora do campo quando o campo é ligado, e parece pesar menos

A técnica esquematizada graficamente na Figura 31 é a balança de Gouy, que serve para determinar o número de elétrons desemparelhados de uma amostra de um material. Pela experiência de Stern-Gerlach, que mostrou a existência do spin eletrônico (Figura 25), vimos que somente alguns dos átomos submetidos ao processo mostraram a separação do feixe em duas porções, quando o feixe precursor foi feito passar através de um campo magnético. Agora, podemos entender por que alguns elementos químicos, como o cálcio por exemplo, apresentam comportamento diamagnético, isto é, possuem todos os seus elétrons com os spins antiparalelos ou emparelhados.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

AULA 9

A periodicidade química

Objetivos:
- Entender o significado da periodicidade química.
- Analisar as propriedade periódicas.

9.1 A PERIODICIDADE

Para se fazer uma classificação qualquer, é preciso estabelecer, *a priori*, os critérios.

No caso dos elementos químicos, os critérios foram sendo modificados à medida que os conhecimentos se aprofundavam. Uma seqüência de eventos conduziu à construção da moderna Tabela Periódica. Vejamos quais foram os principais eventos científicos.

No final do século XVIII, Lavoisier definiu elemento com base nos testes analíticos: "todas as substâncias que não podemos decompor por meio algum são, para nós, elementos" (Tratado *Elementos de Química*, 1789).

No início do século XIX, J. Dalton (1766-1844) divulgou sua Teoria Atômica, em que aparecem os "pesos atômicos", por ele calculados, para os elementos conhecidos. A partir de então, a palavra elemento passou a corresponder à idéia de átomo, e os "pesos atômicos" (hoje, massa atômica) se tornaram o critério de classificação dos elementos.

Ao final do século XIX, eram quase setenta os elementos conhecidos e caracterizados por seus "pesos atômicos" e por suas propriedades químicas e físicas. D. Mendeleev, russo, (1834-1907) e L. Meyer, alemão, (1830-1895), independentemente, apresentaram uma tabela que revelou a periodicidade de certas propriedades dos elementos, dispostos em ordem crescente dos seus pesos atômicos.

O mérito adicional de Mendeleev foi ter demonstrado absoluta confiança nos seus critérios – pesos atômicos e propriedades químicas e

físicas – de modo que, quando a ordem dos elementos parecia ser interrompida, ele deixava uma lacuna, na certeza de que seria preenchida por um novo elemento ainda desconhecido. O elemento gálio foi o primeiro a ser obtido, em 1875, seis anos depois da publicação do primeiro esboço da Tabela de Mendeleev.

9.1.1 – A Moderna Tabela Periódica dos elementos

Para se chegar à atual Tabela Periódica, muitos cientistas deram suas contribuições: com E. Rutherford, temos o modelo nucleado do átomo; com Moseley, a carga nuclear, que passa a ser um parâmetro mais importante que o peso atômico e dá sentido ao conceito de número atômico, Z; com Bohr, Lewis, Pauli e os demais cientistas, seus contemporâneos, temos que as propriedades repetitivas dos diferentes elementos relacionam-se com a estrutura eletrônica da camada de valência.

9.1.2 – O Número Atômico e a Tabela Periódica

Como sabemos, o número atômico Z é a variável independente da lei periódica. Em cada período (linhas horizontais), a organização dos elementos, segundo os números atômicos crescentes, revela a natureza periódica da estrutura eletrônica dos átomos. O número do período designa o nível energético principal (*n*) mais externo; um novo período começa com o elemento que tem um elétron em um novo nível energético principal.

Os elementos que ocupam as linhas verticais (grupos) têm, em comum, o mesmo número de elétrons de valência e os mesmos tipos de orbitais e, portanto, apresentam propriedades químicas semelhantes.

Podemos, então, enunciar a lei periódica.

> Quando os elementos são ordenados segundo os números atômicos crescentes, certas propriedades químicas e físicas variam periodicamente como conseqüência da periodicidade da estrutura eletrônica dos seus átomos.

9.1.3 – A periodicidade das configurações eletrônicas

Para bem compreender este conteúdo, tenhamos a Tabela Periódica em mãos. A Figura 32 mostra a Tabela Periódica, em que só aparecem as *camadas de valência*. Para os elementos representativos dos grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16 e 17, a camada de valência corresponde ao último nível energético (*n*); para os elementos de transição (grupos 3 a 12), a camada de valência deve incluir, também, os orbitais *d* do nível *n*-1 e orbitais *f* do nível *n*-2 (série dos lantanídeos e dos actinídeos).

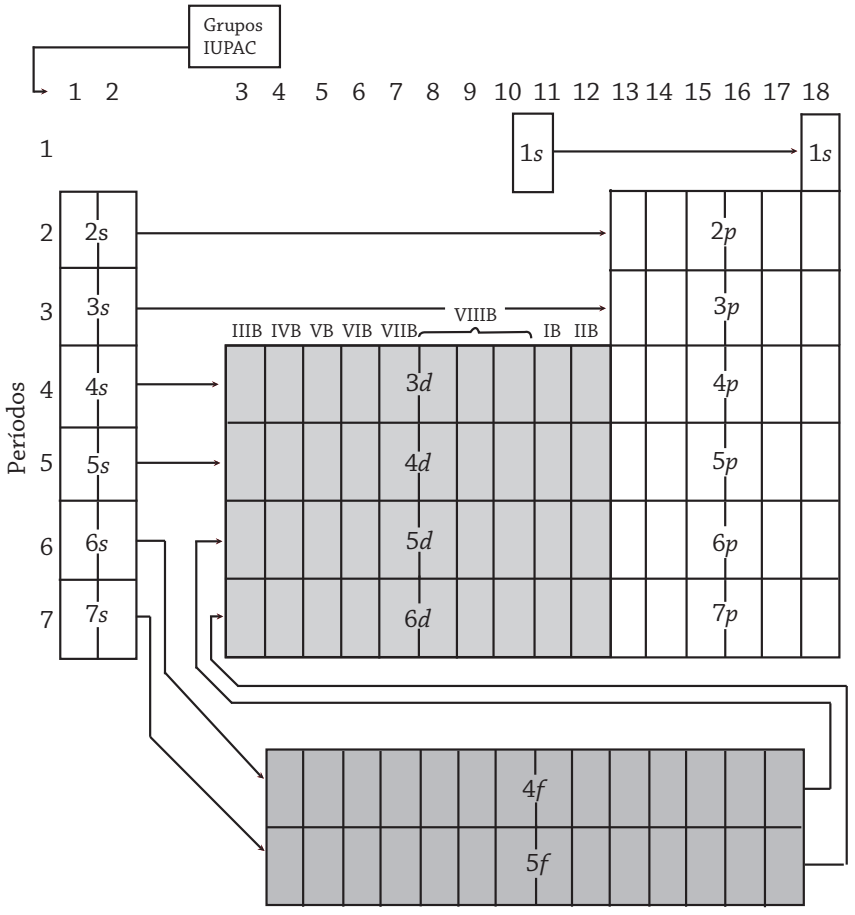
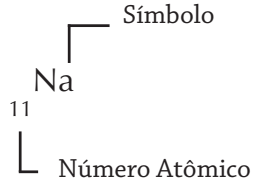


FIGURA 32 – Camadas de valência da Tabela Periódica

Um elemento é bem representado pelo símbolo, número atômico e pela configuração eletrônica. Vejamos o caso do Sódio:



Para o átomo neutro, o número atômico, que representa o número de prótons, é igual ao número de elétrons. No caso do átomo de sódio neutro, devemos considerar 11 elétrons fazendo parte da sua configuração eletrônica.

9.1.4 – A carga nuclear efetiva, Zef

A carga nuclear efetiva, Zef, pode ser entendida como a carga nuclear que atrai um elétron, deduzida a blindagem que exercem os elétrons

internos. Conhecido o *fator* ou *constante de blindagem* S, a Zef pode ser facilmente estimada conforme a expressão:

$$Zef = Z - S,$$

em que *Z* é o número atômico e *S* o *fator* ou constante de blindagem.

Podemos perceber que, com exceção do hidrogênio, todos os demais elementos terão seus elétrons de valência atraídos por uma força eletrostática menor do que a carga nuclear.

A carga nuclear efetiva explica algumas propriedades periódicas, sendo que ela própria exibe um comportamento periódico ao longo do período.

As regras para o cálculo da constante de blindagem foram publicadas, em 1930, por J. C. Slater e são conhecidas como Regras de Slater. No entanto, não devemos esquecer que se trata apenas de um conjunto de regras empíricas, as quais são generalizações simplificadas de cálculos muito mais complexos. As regras podem ser assim resumidas:

1. Escrever a configuração eletrônica do elemento, nos grupos seguintes e de acordo com a ordem:

$$(1s)\ (2s, 2p)\ (3s, 3p)\ (3d)\ (4s, 4p)\ (4d)\ (4f)\ (5s, 5p)\ \text{etc.}$$

Para qualquer elétron de um dado grupo, a constante de blindagem, S, é a soma das seguintes parcelas:

- Zero para qualquer grupo mais externo ao do elétron considerado, ou seja, os elétrons de qualquer grupo que esteja à direita do grupo considerado não contribuem para a constante de blindagem.
- 0,35 para cada um dos outros elétrons do mesmo grupo que o elétron considerado, exceto no grupo 1*s*, no qual o valor é 0,30.
- Se o elétron considerado pertencer ao grupo (n*s*, n*p*), cada elétron do grupo (*n*-1) contribui com 0,85 e cada elétron dos grupos (*n*-2) contribui com 1,00.
- Se o elétron considerado pertencer a um grupo (*nd)* ou (*nf)*, cada elétron dos grupos mais internos contribui com 1,00.

EXEMPLOS

a) Calcular a constante de blindagem e a Zef agindo sobre o elétron de valência no átomo de nitrogênio – ${}_{7}N$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$.

O agrupamento dos orbitais, segundo a regra 1, produz: $(1s)^2\ (2s, 2p)^5$, e, de acordo com as regras 3 e 4, obtemos S = (4 x 0,35) + (2 x 0,85) = 3,10, e, Zef = Z – S = 7 – 3,10 = 3,9.

O resultado nos mostra que o elétron mais externo do átomo de $_{7}$N é blindado pelos seis outros elétrons do átomo na quantidade de 3,10 unidades de carga elétrica. Portanto, a carga eletrostática real que o núcleo exerce sobre o elétron é de 3,9 unidades eletrostáticas, e não 7, como era de se esperar.

b) Calcular a constante de blindagem e a Zef agindo sobre o elétron de valência no átomo de $_{30}$Zn.

O agrupamento origina: $(1s)^2$ $(2s, 2p)^8$ $(3s, 3p)^8$ $(3d)^{10}$ $(4s, 4p)^2$. Daí inferimos que S = (1 x 0,35) + (18 x 0,85) + (10 x 1,00) = 25,65, de acordo com as regras 3 e 4. A Zef resulta em Zef = 30 – 25,65 = 4,35.

c) Calcular a constante de blindagem e a Zef agindo sobre um elétron 3*d* no átomo de $_{30}$Zn.

O agrupamento é o mesmo do exemplo anterior, mas o cálculo é diferente. Agora, os dois elétrons do grupo (4*s*, 4*p*) não contribuem à constante de blindagem, de acordo com a regra 2. Logo, S = (9 x 0,35) + (18 x 1,00) = 21,15; aplicando-se as regras 3 e 5, a Zef calculada é 8,85.

9.1.5 – Algumas propriedades periódicas

1ª) A carga nuclear efetiva, Zef

Como Zef varia ao longo de um período? Vejamos alguns exemplos para um elétron da camada de valência. Os valores de S e de Zef estão resumidos no quadro a seguir:

Elementos	$_{3}$Li	$_{4}$Be	$_{5}$B	$_{6}$C	$_{7}$N	$_{8}$O	$_{9}$F	$_{10}$Ne
S	1,70	2,05	2,40	2,75	3,10	3,45	3,80	4,15
Zef	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85

Observamos que tanto a blindagem como a carga nuclear efetiva tendem a aumentar ao longo do período para os elementos representativos (grupos 1, 2, 13 a 17). Para os elementos de transição, essa tendência não é regular, porque os orbitais $(n\text{-}1)d$ é que são preenchidos ao longo do período. Chama-nos a atenção o valor da carga nuclear efetiva do Ne, um gás inerte; mais adiante voltaremos a comentar o alto valor de Zef dos gases nobres.

Como variam a blindagem e a carga nuclear ao longo de um grupo? Vejamos como exemplo os elementos do grupo 1. Os valores de S e de Zef para um elétron de valência estão resumidos no quadro a seguir:

Elementos	$_{1}H$	$_{3}Li$	$_{11}Na$	$_{19}K$	$_{37}Rb$	$_{55}Cs$
S	0	1,70	8,8	16,8	34,8	52,8
Zef	1,0	1,30	2,20	2,20	2,20	2,20

Podemos concluir que, ao longo do grupo, para os elementos representativos, o número atômico (Z) aumenta, mas, a blindagem (S) também aumenta, de modo a manter Zef constante a partir do sódio.

Essa característica periódica da carga nuclear efetiva explica outras propriedades periódicas, como o raio atômico (r), a energia de afinidade eletrônica (Ae) e a energia de ionização (Ei).

2ª) O raio atômico, r

Não é simples medir o raio atômico. A medida é relativa e, de acordo com uma convenção, corresponde à metade da distância entre os dois núcleos da molécula no estado gasoso.

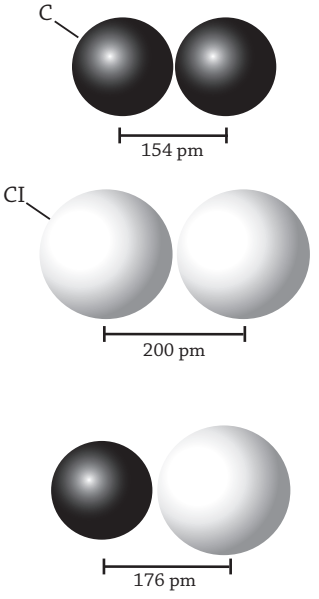


FIGURA 33 – Distância entre dois núcleos em uma molécula
O raio atômico corresponde a ½ d.

Num período, no sentido dos números atômicos crescentes, o raio dos átomos dos elementos representativos diminui. Raciocinemos:

Z aumenta.

S aumenta, mas pouco em relação ao aumento de Z, portanto,

Zef aumenta.

O resultado é o encurtamento gradual do raio atômico, como conseqüência do aumento gradual da carga nuclear efetiva. O elemento que começa o período seguinte tem um elétron em um novo nível

energético, o que provoca um aumento do raio; nesse novo período, a tendência se repete. Essa tendência não é seguida, rigorosamente, pelos elementos de transição em conseqüência do preenchimento dos orbitais (n-1)d e (n-2)f.

Vejamos como se comporta o raio dos átomos dos elementos de um grupo. Como mostramos anteriormente, a carga nuclear efetiva é praticamente a mesma, de modo que:

Z aumenta.

S aumenta; portanto,

Zef permanece constante.

O raio aumenta gradualmente como conseqüência do acréscimo de mais um nível energético em cada átomo ao longo do grupo. As figuras 34 e 35 mostram a variação dos raios atômicos.

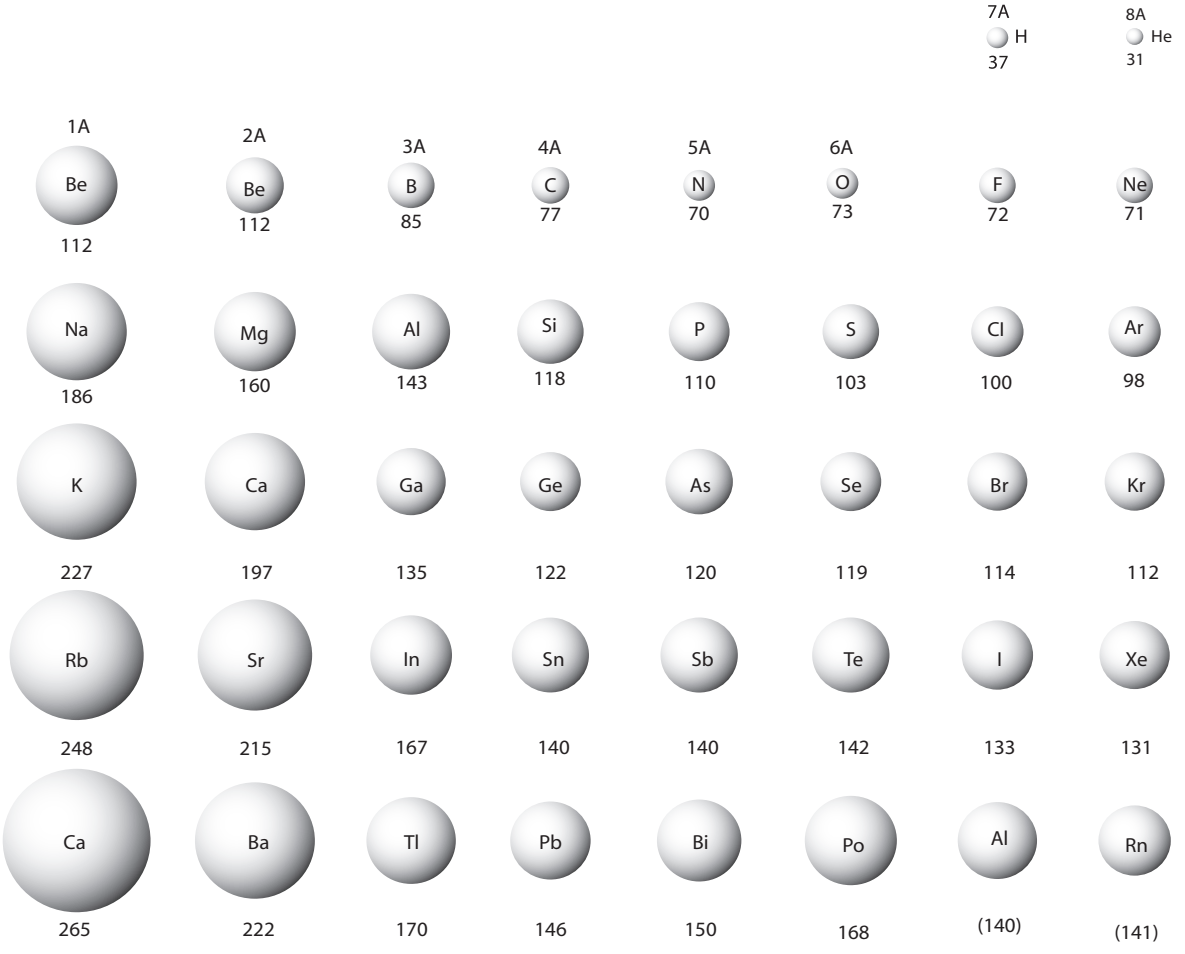


FIGURA 34 – Raios atômicos em picômetros (1 pm = 10^{-12} m) para os elementos representativos

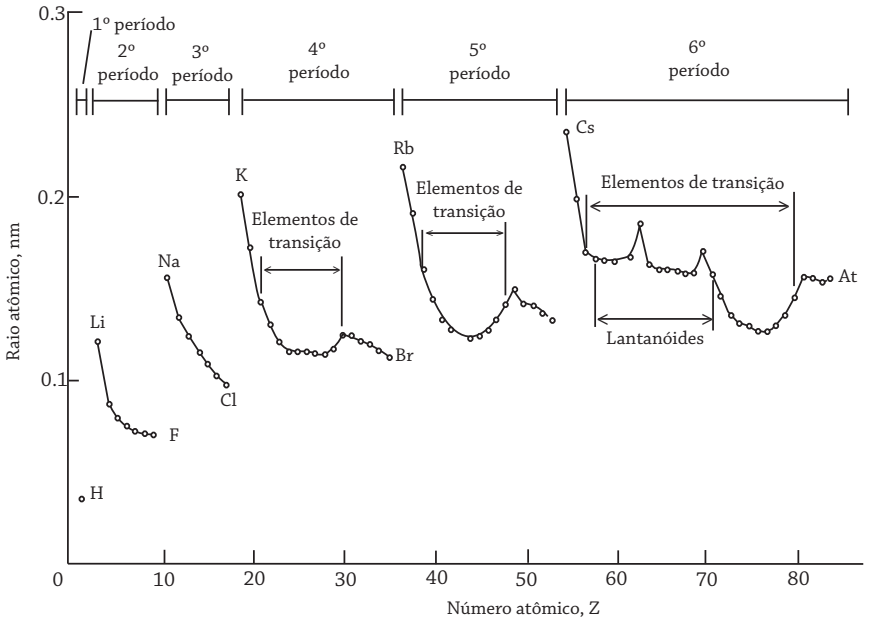


FIGURA 35 – Raios atômicos em nanômetros, em função de Z

3ª) Energia de afinidade eletrônica - Ae

O comportamento periódico do raio e da carga nuclear efetiva permite entender a variação periódica da energia de afinidade eletrônica, Ae.

Consideremos novamente os elementos representativos ao longo de um período. Já vimos que:

Zef aumenta;

r diminui.

Assim, podemos explicar que a primeira afinidade por elétrons também aumenta. De fato, os elementos que formam ânions estão nos últimos grupos. Os halogênios, no grupo 17, são os elementos que têm grande afinidade eletrônica e, ao aceitarem mais um elétron, o raio iônico aumenta. A formação do ânion (F^-, $C\ell^-$, Br^-, I^-) é acompanhada de um abaixamento de energia de modo que há liberação de calor. Isso acontece com a 1ª Ae; a entrada de mais um elétron (ou mais) já é um processo endotérmico.

EXEMPLO

$C\ell(g) + 1e^- \longrightarrow C\ell^-(g) \qquad \Delta H^\circ_{Ae} < 0$ (*processo exotérmico*)

Generalizando,

$X(g) + 1e^- \longrightarrow X^-(g) \qquad \Delta H^\circ_{Ae} < 0$

$X^-(g) + 1e^- \longrightarrow X^{2-}(g) \qquad \Delta H^\circ_{Ae} > 0$ (*processo endotérmico*)

A última equação representa a segunda energia de afinidade por elétron, e esse processo é sempre endotérmico, porque precisamos fornecer energia para conseguir aproximar duas cargas negativas, a saber, o elétron e o ânion.

ΔH^{o}_{Ae} é a variação de entalpia na condição padrão (1,0 atmosfera e 25°C). Entalpia, H, (do inglês: heat) é o calor envolvido em qualquer processo, seja químico ou físico, a pressão constante.

Nos grupos, a primeira afinidade eletrônica diminui por que:

Zef se mantém constante; e

o raio aumenta.

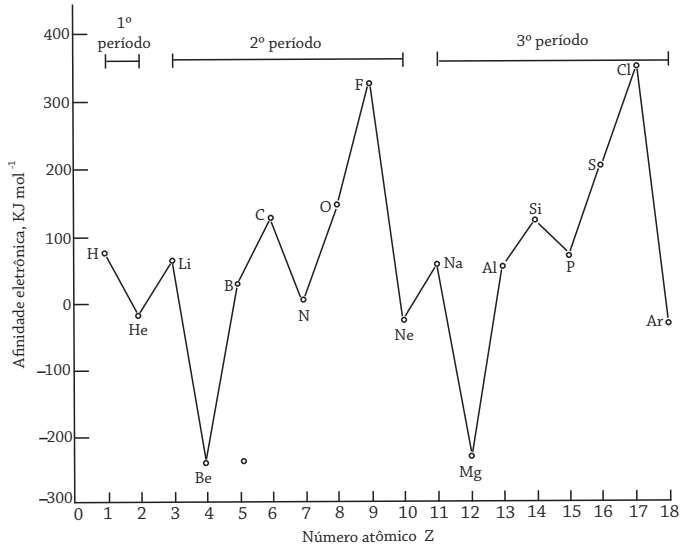


FIGURA 36 – 1ª afinidade eletrônica (Ae) *versus* número atômico. Quanto maior a afinidade eletrônica, mais negativo é o valor de Ae (kJ moℓ^{-1})

ATIVIDADE 16

Para refletir: há possibilidade de existirem os ânions Cs^{-}, Ba^{-}, Sr^{-}?

4ª) Energia de Ionização – Ei

A energia de ionização é a quantidade de energia (kJ/moℓ) necessária para retirar um elétron do nível energético mais externo, definida como 1ª Ei, 2ª Ei, 3ª Ei etc.

EXEMPLO

$Na(g) \longrightarrow Na^{+}(g) + 1e^{-} \quad \Delta H^{o}_{Ei} < 0$ (processo endotérmico)

Genericamente,

$$\underset{1ª\ Ei}{M_{(g)}} \longrightarrow \underset{2ª\ Ei}{M^{+}_{(g)}} \longrightarrow \underset{3ª\ Ei}{M^{2+}_{(g)}} \longrightarrow M^{2+}_{(g)} \text{ etc.}$$

Obviamente,

$$1ª\ Ei < 2ª\ Ei < 3ª\ Ei \text{ etc.}$$

Vejamos como se comporta a primeira Ei ao longo dos períodos para os elementos representativos.

Se: Zef aumenta,

o raio diminui, e

Ae aumenta.

Então, podemos concluir que a energia de ionização aumenta. De fato, os valores encontrados confirmam a tendência.

Nos grupos, os valores da 1ª Ei mostram a tendência contrária: os elementos mais pesados requerem menor energia de ionização para perderem um elétron do nível mais externo.

Vejamos: Zef permanece constante.

O raio aumenta, e, portanto,

Ei diminui.

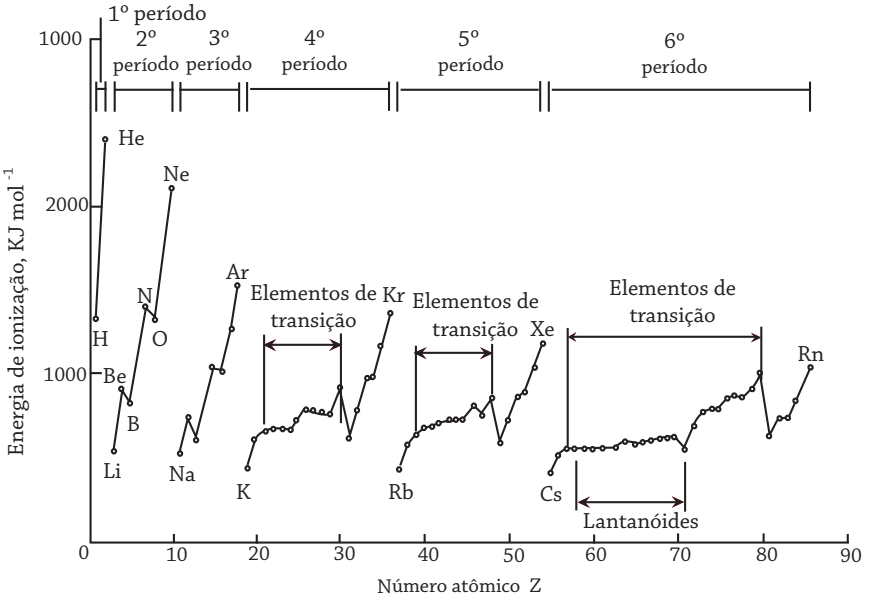
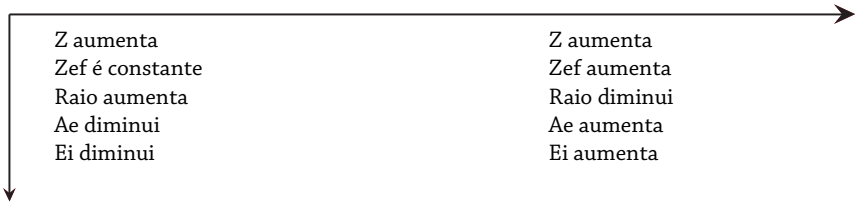


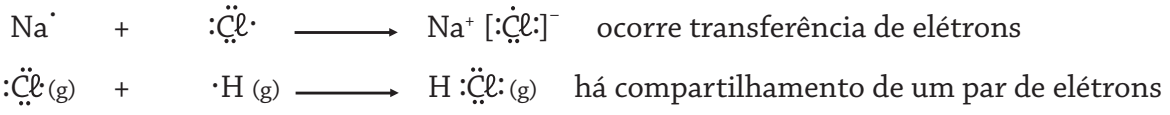
FIGURA 37 – Primeiras energias de ionização dos elementos

Em síntese, sempre tomando como referência o sentido dos números atômicos crescentes nos períodos e nos grupos, as propriedades periódicas se repetem e podem ser representadas pelo esquema a seguir, em que a ponta da seta indica o sentido de aumento de Z:



Os valores de Ae e de Ei explicam a tendência de dois elementos reagirem. Se um elemento tem alta Ae e o outro tem baixa Ei, pode ocorrer uma transferência de elétron e se estabelecer, entre as duas espécies químicas – ânions e cátions –, uma forte atração eletrostática, o que caracteriza a ligação iônica. Se a diferença entre a Ae de um elemento e a Ei do outro não for muito grande, estabelece-se um compartilhamento de elétrons, o que caracteriza uma ligação covalente.

Por exemplo (usando a representação de Lewis):



5ª) Eletronegatividade

A eletronegatividade também é uma propriedade periódica e se comporta da mesma maneira que a afinidade eletrônica, mas, ao contrário desta, permite apenas fazer uma avaliação qualitativa da força de atração que atua sobre o elétron em um átomo. Linus Pauling organizou uma escala com valores relativos (portanto, sem unidades) da força de atração que se manifesta sobre um elétron da camada de valência. Essa escala se estende do hidrogênio ao bário; ao césio foi atribuído o menor valor, 0,79; e ao flúor, o maior valor, 4,0. A Figura 38 mostra a escala de eletronegatividade de Linus Pauling.

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Me 1.2											Ai 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Se 1.3	Ti 1.6	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mg 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	PT 2.2	Au 2.4	HG 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ae 1.1															

FIGURA 38 – Tabela Periódica de eletronegatividade de Linus Pauling

Elementos muito eletronegativos tendem a formar ânions, e os pouco eletronegativos tendem a perder elétrons e formar cátions. A escala de eletronegatividade é muito útil para prever o tipo de ligação que pode se estabelecer entre dois átomos. Se a diferença de eletronegatividade é superior a 1,7, ocorrerá a transferência de elétrons, e os íons formados serão atraídos por força de natureza elétrica ou eletrostática – é a ligação iônica. Se a diferença é menor que 1,7, um par de elétrons será compartilhado, sendo a ligação covalente. Essas ligações e, ainda, a ligação metálica serão tratadas na aula seguinte.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

AULA 10

Ligações químicas

Objetivos:
- Identificar e distinguir os tipos de ligações químicas.
- Caracterizar essas ligações.
- Reconhecer as teorias e modelos construídos para cada tipo de ligação.
- Identificar e compreender os conceitos fundamentais para melhor compreender os modelos das ligações químicas.

10.1 AS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Átomos isolados são raros na natureza. Se o mais comum é a existência de espécies poliatômicas, algumas perguntas se impõem, de início:

- Por que alguns átomos não se ligam?
- E os que se ligam, por que o fazem?
- Como os átomos se ligam?
- Qual é a natureza dessas ligações?
- O que resulta dessas ligações?

Mesmo sendo raros os elementos cujos átomos permanecem isolados, eles constituem uma referência para explicar por que os demais elementos existem na forma de espécies poliatômicas estáveis. Se essas espécies são estáveis, ou melhor, termodinamicamente estáveis, podemos adiantar que a formação delas é acompanhada de um abaixamento da energia em relação à energia das espécies isoladas, sejam átomos ou íons, seja a interação de íon com uma molécula de água ou a interação entre duas moléculas de água (ligação de hidrogênio). Enfim, sempre que ocorrer a formação de uma espécie poliatômica deve ocorrer um abaixamento da energia. Observemos a Figura 39 que mostra o *poço de energia potencial*.

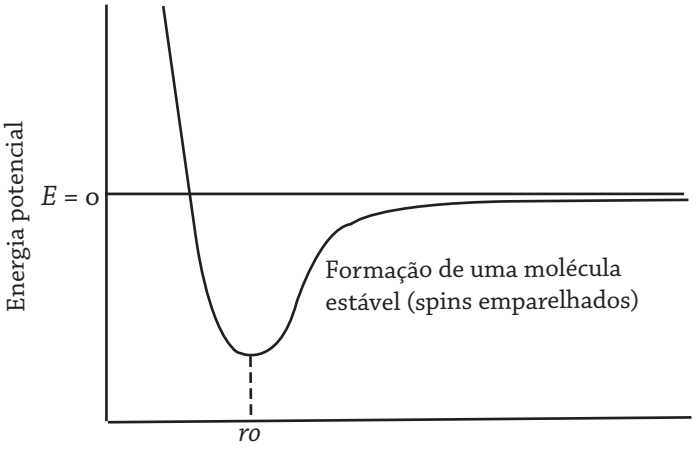


FIGURA 39 – Curva genérica que representa a ligação ou a interação entre duas espécies (por exemplo, ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água, ligação covalente no H_2, ligação iônica no NaCℓ, ligação metálica no cobre)

O gráfico da Figura 39 deve ser lido da seguinte maneira (da direita para a esquerda):

- a uma distância infinita, as espécies químicas estão completamente separadas, e a energia de atração entre elas é quase nula;
- com a aproximação, acentuam-se as forças de atração acompanhadas da diminuição da energia até que, a uma distância r_o, a energia potencial do sistema se torna mínima, e isso corresponde ao equilíbrio entre as forças de atração e de repulsão;
- r_o é a distância entre as duas espécies.

Para uma molécula diatômica, r_o corresponde ao comprimento da ligação covalente; para um metal, o comprimento da ligação metálica; e para um composto iônico, o comprimento da ligação iônica etc.

Se as espécies se aproximam mais, as forças de repulsão superam a atração, e a energia do sistema aumenta rapidamente.

A atração entre as duas espécies químicas é de natureza eletrostática (sempre, para qualquer caso) e corresponde à atração cruzada entre núcleos e elétrons das duas espécies ou entre as cargas contrárias de íons.

Já a repulsão, que provoca o aumento da energia do sistema quando as duas espécies se aproximam além de r_o, deve-se, primariamente, à forte repulsão eletrostática entre os dois núcleos, além de requerer explicações baseadas na mecânica quântica. Assim, recorremos aos conceitos de orbital, de números quânticos e dos princípios que regem a distribuição dos elétrons nos átomos.

Pelo *princípio de exclusão de Pauli*, dois elétrons não podem ter os quatro números quânticos iguais. A aproximação das nuvens eletrônicas das duas espécies forçaria essa situação, que se reflete no forte aumento da energia.

Podemos concluir que os princípios da mecânica quântica se aplicam à formação das ligações e das interações químicas.

10.2 A NATUREZA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Qualquer que seja a natureza da ligação, a espécie formada estará num estado energético mais baixo do que os seus constituintes isolados (Figura 38 – *poço de energia potencial*).

Podemos identificar três tipos de ligações: iônica, covalente e metálica; e em todos eles (molécula, par iônico e metal) estão presentes as forças de natureza eletrostática. No entanto, os três tipos de ligações diferem entre si e são explicados por modelos diferentes.

Vejamos, em linhas gerais, as particularidades de cada uma das ligações:

a) A ligação iônica se estabelece entre íons de cargas contrárias, cátions e ânions.

b) A ligação covalente caracteriza-se pelo compartilhamento de um par de elétrons. É polar se os dois átomos são diferentes (têm diferentes eletronegatividades) e apolar se ocorre entre átomos do mesmo elemento.

c) A ligação metálica ocorre nos metais e se caracteriza pela grande deslocalização de elétrons.

10.2.1 – A ligação iônica

Para se estabelecer a ligação iônica, a primeira condição é que ocorra a transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro, gerando o par cátion e ânion. Isso é possível se a energia de ionização de um deles é suficientemente baixa e a afinidade eletrônica do outro, alta.

$$A \xrightarrow[Ei]{} A^+ + 1\,e^-$$

$$X + 1e^- \xrightarrow[E_{Ae}]{} X^-$$

A formação do par iônico A^+X^- se explica de acordo com o *poço de energia*, como já exposto.

A tendência de formar cátions e ânions pode ser prevista na Tabela Periódica, como já vimos. Um fato que merece ser mencionado é a impossibilidade de os gases nobres formarem ânions, apesar da alta carga nuclear efetiva; também não formam cátions porque exigiria uma grande energia de ionização. Observando a configuração eletrônica, os gases nobres (com exceção do He) possuem orbitais n*s* e n*p* completamente preenchidos; a entrada de mais um elétron exigiria inaugurar outro nível energético, o que se revela energeticamente desfavorável. Contrariando essas observações, o xenônio forma alguns compostos, como XeF_4 e $XeOF_4$, cujas ligações são covalentes e que serão tratadas mais adiante.

Os átomos, ao perderem ou receberem elétrons, formam cátions e ânions estáveis, com estrutura de gás nobre, como mostra a Tabela 10.1.

Tabela 10.1
Séries *isoeletrônicas*: algumas espécies que são *isoeletrônicas* dos gases nobres He, Ne e Ar

He: 1^{s2}	**Ne: $1^{s2}\ 2^{s2}\ 2p^6$**	**Ar: $1^{s2}\ 2^{s2}\ 2p^6\ 3^{s2}\ 3p^6$**
H^-	Na^+	K^+
Li^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Be^{2+}	Al^{3+}	P^{3-}
	N^{3-}	S^{2-}
	O^{2-}	$C\ell^-$
	F^-	

Entre cátions e ânions é estabelecida uma força de atração eletrostática que caracteriza uma ligação forte. Vejamos o exemplo mais simples, o cloreto de sódio.

$$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}\ell\cdot + e^- \longrightarrow [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}\ell:]^-$$

$$Na^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}\ell:^- \longrightarrow Na^+\ [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}\ell:]^-$$

um par iônico

Por simplicidade, escrevemos NaCℓ, mas não podemos esquecer que se trata de um par iônico (cátion – ânion) em que as cargas se compensam, resultando um conjunto neutro (princípio da eletroneutralidade).

Outros exemplos:

$Ca: + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\cdot \rightarrow Ca^{2+} + 2\ [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:]^{-}$ ou CaF_2 (difluoreto de cálcio)

$2Na\cdot + 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \rightarrow 2Na^{+}\ [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$ ou Na_2O óxido de sódio

$Ca: + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \rightarrow Ca^{2+}\ [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$ ou CaO (óxido de cálcio ou cal virgem)

Os metais de transição também formam cátions estáveis, cujas estruturas eletrônicas não correspondem às de gases nobres.

Vejamos alguns exemplos:

$$Mn^{2+}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^6\ 3d^5}$$

$$Fe^{3+}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^6\ 3d^5}$$

$$Cu^{+}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}}$$

$$Zn^{2+}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}}$$

Como podemos deduzir, os cátions apresentam, na camada de valência, um subnível *d*, além da estrutura do gás nobre. Os orbitais *d*, com 5 ou com 10 elétrons, adquirem simetria esférica que confere estabilidade à espécie química.

Exemplos de compostos iônicos com metais de transição:

$$2Fe^{3+} + 2[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-} \rightarrow Fe_2O_3$$

$$Cu^{2+} + 2\ [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}\ell:]^{-} \rightarrow CuC\ell_2$$

$$Ag^{+} + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}\ell:\ ]^{-} \rightarrow AgC\ell$$

O modelo para a ligação iônica é essencialmente eletrostático.

Considerando a atração entre cargas opostas, podemos aplicar a Lei de Coulomb e calcular a energia de atração eletrostática entre cátions e ânions. Assim, temos que:

$$E_{eletr.} = \frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

em que:

E_{eletr}: energia de atração eletrostática;

q_1: carga do cátion;

q_2: carga do ânion;

e: carga do elétron ($1{,}60 \times 10^{-19}$ Coulomb);

ε_o: constante dielétrica do vácuo ($8{,}85 \times 10^{-12}\ C^2\ J^{-1}\ m^{-1}$);

r: distância entre os dois íons;

π: constante universal.

Vamos analisar a expressão apenas de modo qualitativo: quanto maior a carga dos íons e menor o raio, maior será a energia de atração eletrostática e, por conseguinte, a ligação será mais forte.

O que resulta da ligação entre espécies iônicas?

São originados os sólidos iônicos em que os íons se ligam, formando uma rede cristalina altamente organizada de acordo com os sinais das cargas, como mostra a Figura 40, no desenho à esquerda. Tais sólidos são duros, em decorrência da forte atração eletrostática, mas, uma vez vencida essa barreira pela aplicação de uma força, tornam-se quebradiços em conseqüência da aproximação de cargas de mesmo sinal, como mostra o desenho à direita da mesma figura.

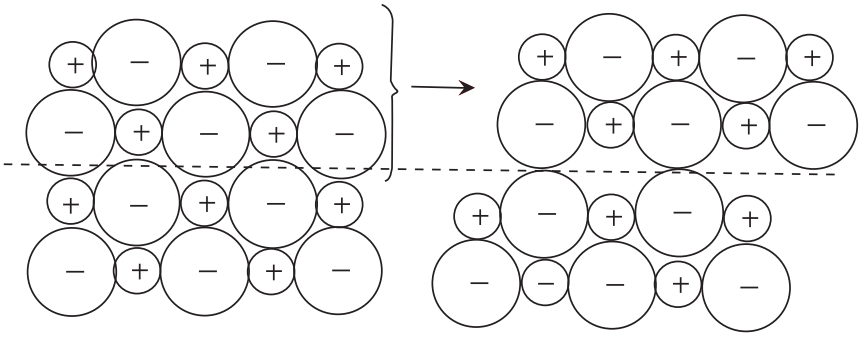


FIGURA 40 – Organização de um cristal iônico (à esquerda). Deslocamento de uma camada em relação à outra pela ação de uma força (à direita)

Como a rede cristalina é mantida por ligações iônicas fortes, as temperaturas de fusão (TF) e de ebulição (TE) são elevadas.

Chegamos ao ponto de poder apresentar um modelo para a ligação iônica. O modelo é simples e, neste caso, não faz apelo à mecânica quântica. Podemos considerar as espécies iônicas como esferas com a carga distribuída homogeneamente pela superfície. A formação do par iônico ocorre com o abaixamento da energia, conforme o gráfico do *poço de energia*. O cálculo das energias será objeto de estudo posterior.

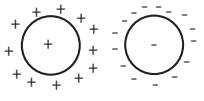


FIGURA 41 – Modelo para a ligação iônica

10.2.2 – A ligação covalente

O termo *covalente*, para a ligação feita com compartilhamento de par de elétrons, foi introduzido por I. Langmuir que, juntamente com G. Lewis e W. Kossel, procurava explicar a ligação química. Foi só depois que Bohr anunciou o seu modelo atômico e que Moseley conceituou o número atômico, que foi possível descrever a ligação covalente.

O *poço de energia* se aplica à formação de uma molécula: ocorre abaixamento da energia potencial e, no ponto mínimo, estabelece-se o equilíbrio entre as forças de atração e de repulsão, e define-se o comprimento da ligação. Por exemplo, para a molécula H_2, o comprimento estimado para a ligação é da ordem de 0,074 nm (1 nm = 10^{-9} m). Entre átomos de mesmo elemento, a ligação é *covalente apolar*, porque Ei e Ae são as mesmas e o par de elétrons se encontra simetricamente distribuído no orbital molecular.

É a diferença de eletronegatividade entre dois átomos que compartilham o par de elétrons que permite avaliar a extensão da polaridade da ligação covalente. Assim, podemos generalizar que a ligação covalente só é perfeitamente apolar entre átomos de mesmo elemento. Em se tratando de átomos diferentes, aquele que for mais eletronegativo atrairá mais o par eletrônico, de modo que a ligação se torna *polarizada* – o par de elétrons não fica simetricamente distribuído.

Os desenhos da Figura 42 mostram uma ligação covalente apolar e uma ligação covalente polar. Os sinais δ^+ e δ^- indicam as cargas parciais na região de cada átomo.

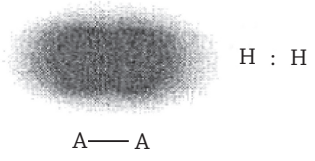


FIGURA 42a – Ligação covalente apolar entre dois átomos iguais (H_2, Cℓ, O_2 etc.)

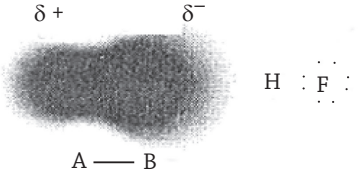


FIGURA 42b – Ligação covalente polar entre átomos diferentes; B é mais eletronegativo que A

Se a diferença de eletronegatividade entre A e B for muito grande, δ^+ e δ^- terão o valor das respectivas cargas totais, em decorrência da transferência de elétron. Não havendo compartilhamento de elétrons, as espécies iônicas A^+ e B^- permanecem unidas por ligação iônica, como já foi exposto.

A ligação covalente resulta de interações complexas entre núcleos e elétrons, estando em jogo forças de atração (núcleos-elétrons) e de repulsão (elétron-elétron e núcleo-núcleo). Além disso, qualquer representação da ligação covalente está longe de refletir a realidade da molécula: os elétrons se movimentam com altíssimas velocidades, numa distribuição espacial regida por leis.

10.3 TEORIAS PARA EXPLICAR A LIGAÇÃO COVALENTE

Existe mais de um modelo para a ligação covalente. As teorias que explicam essa ligação se formaram junto com a mecânica quântica. A primeira condição é que a densidade eletrônica ou a densidade de probabilidade eletrônica (ψ^2) seja máxima entre os núcleos. A Figura 43 mostra a formação da molécula do hidrogênio de três maneiras: a) gráfico da curva de densidade/probabilidade eletrônica, ψ^2; b) representação da nuvem eletrônica; e c) estrutura de Lewis.

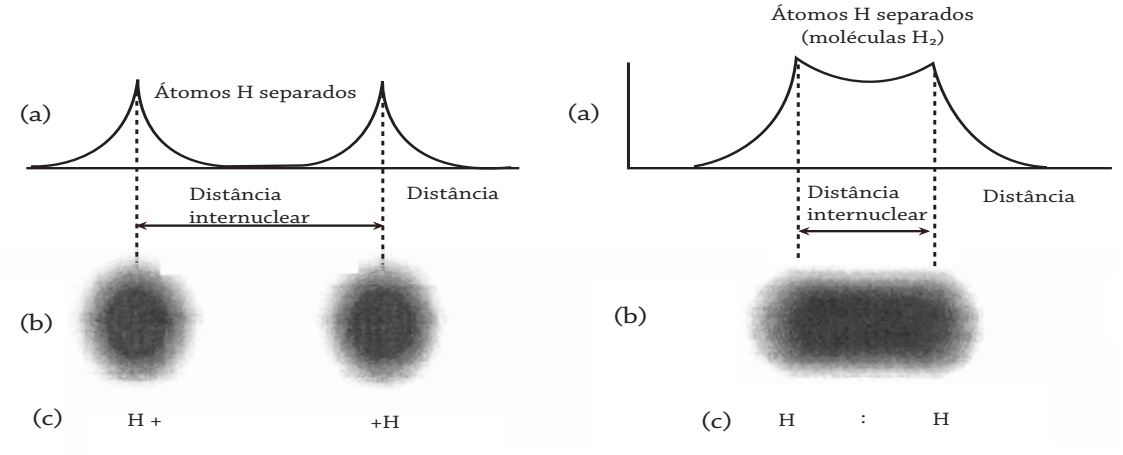


FIGURA 43 – Formação da ligação covalente da molécula de H_2

10.3.1 – O modelo de Lewis para a ligação covalente

Os elétrons que participam das reações químicas são os mais externos. Esses elétrons foram conceituados como *elétrons de valência* por G. Lewis (1895-1946); por extensão, referimo-nos à *camada de valência* como sendo o nível mais energético de um átomo e, portanto, o mais distante do núcleo. A partir do 4º período e do 3º ao 12º grupos, a camada de valência inclui os orbitais (n-1)*d* e (n-2)*f*, além dos orbitais do último nível *n* (consulte sua Tabela Periódica).

Lewis convencionou representar, com pontos, os elétrons da camada de valência, admitindo que eles estão organizados em pares e que as ligações entre dois átomos se fazem por meio de pares eletrônicos. Essa representação tornou-se conhecida como *estrutura de Lewis* e se revela útil para átomos neutros, íons e espécies poliatômicas. A Tabela 10.2 mostra alguns exemplos.

Tabela 10.2
Representação de Lewis para algumas espécies químicas

(apenas os elétrons de valência)

Espécies Químicas	Representação de Lewis
H	H·
Li	Li·
O	:Ö:
O^{2-}	$[:\ddot{O}:]^{2-}$
Cℓ	:Cℓ·
$C\ell^-$	$[:\ddot{C}\ell:]^-$
H_2O	H:Ö:H
CH_4	H :C: H (H acima e abaixo)
CO_2	Ö::C::Ö
$H_3C\text{-}COOH$	H:C:C:Ö: Ö:H (H acima e abaixo)
H-C ≡C-H	H:C⋮⋮C:H

Outra convenção introduzida por Lewis foi representar a configuração eletrônica de um átomo pela camada de valência precedida pelo símbolo do gás nobre do período anterior ao do elemento. Essa maneira de representar põe em evidência a periodicidade da estrutura eletrônica da camada de valência.

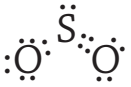
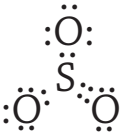
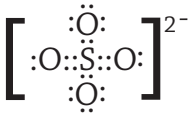
Admitindo que os gases nobres têm a camada de valência completa, com oito elétrons, $ns^2\ np^6$ (à exceção do He), Lewis anunciou a *regra do octeto*.

> Ao adquirir a estrutura eletrônica de um gás nobre, a espécie se torna mais estável, e essa é a tendência que acompanha uma reação química.

A *regra do octeto*, muito útil em alguns casos, não é rigorosamente obedecida, o que faz dela um caso particular.

Outro conceito associado aos elétrons de valência é o de *pares ligantes* (PL) e *pares não ligantes* (PNL): os pares de elétrons que ligam dois átomos são os *pares ligantes*; os demais são *pares não ligantes*.

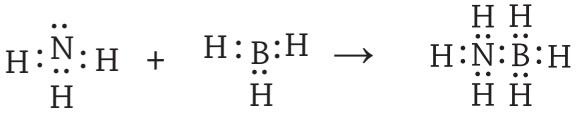
Examinemos alguns exemplos usando a representação proposta por Lewis:

	Nome e estrutura de Lewis	Nº de elétrons de valência	Obediência à regra do octeto
SO_2	Dióxido de enxofre 	18	Sim
SO_3	Trióxido de enxofre 	24	Sim
SO_3^{2-}	Íon sulfito 	26	Sim
SO_4^{2-}	Íon sulfato 	32	Não; o S acomoda 12 e^- na sua camada de valência
SF_4	Tetrafluoreto de enxofre 	34	Não; há 10 e^- na camada de valência do S
SF_6	Hexafluoreto de enxofre 	48	Não; há 12 e^- na camada de valência do S

No caso do enxofre, dizemos que houve *expansão da camada de valência*. Isso pode acontecer com os elementos que têm orbitais *d*, mesmo que não estejam ocupados por elétrons no átomo isolado.

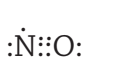
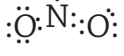
	Nome e estrutura de Lewis	Nº de elétrons de valência	Obediência à regra do octeto
BeH_2	H : Be: H	4	Não; há apenas 4 e^- na camada de valência do Be
BH_3		6	Não; há 6 apenas e^- na camada de valência do Boro

No caso do boro e do berílio, dizemos que há *deficiência de elétrons* na camada de valência. De fato, compostos de boro são muito reativos frente a compostos que têm par de elétrons não ligantes, como a amônia, de modo que, no produto, o boro apresenta a camada de valência com oito elétrons:



O nitrogênio forma óxidos que apresentam um elétron desemparelhado; são chamados *radicais livres*. Quaisquer outras espécies químicas que tenham elétron solitário são ditas *espécies radicalares*.

Sempre que a soma dos elétrons de valência der um número ímpar, será impossível ordenar todos os elétrons em pares, não podendo, portanto, a regra do octeto ser cumprida.

	Nome e estrutura de Lewis	Nº de elétrons de valência	Obediência à regra do octeto
NO	Óxido de nitrogênio 	11	Não; há 9 e^- de valência no N. É um radical livre
NO_2	Dióxido de nitrogênio 	17	Não; há 7 e^- de valência no N. É um radical livre

Espécies radicalares são muito reativas, justamente por terem um elétron desemparelhado.

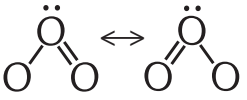
10.3.2 – Ressonância

O termo ressonância sugere movimento; aplicado às ligações

> A regra do octeto de Lewis não se aplica a todos os elementos, mas é útil para explicar reações e prever a geometria das moléculas.

químicas, sugere movimento de elétrons por toda a molécula. Esse fenômeno permite explicar o comprimento das ligações em compostos que apresentam ligações simples e múltiplas.

Vejamos o caso clássico do ozônio, O_3. Podemos representá-lo por duas estruturas (os pares de elétrons ligantes são representados por traço):



A seta dupla indica que as duas estruturas são possíveis.

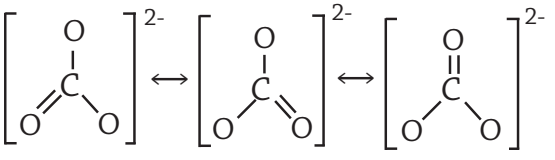
Em ambas, há uma ligação O-O e uma ligação O=O. Sabemos que ligações simples são mais longas do que duplas e estas, mais longas do que as triplas:

ligações simples > ligações duplas > ligações triplas

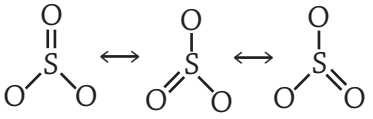
No caso do ozônio, as ligações deveriam ter comprimentos diferentes, mas a experiência mostrou que são iguais. Isso nos força a representá-lo com as duas estruturas; a estrutura provável deve ser uma única híbrida, produto das duas *estruturas canônicas* de ressonância.

OUTROS EXEMPLOS (os pares de elétrons não ligantes estão representados):

Íon carbonato:



Trióxido de enxofre:



10.3.3 – Ordem e comprimento de ligação

A *ordem da ligação* (*o.ℓ.*) diz respeito ao número de pares de elétrons que ligam dois átomos. Entre dois átomos pode haver 1, 2 ou 3 pares de elétrons. Então, uma ligação pode ser simples, dupla ou tríplice. Vamos determinar a ordem da ligação nos seguintes exemplos:

a) H_2, H:H

Número de ligação = 1

Número de pares de e^- = 1

Ordem de ligação = 1

b) CO_2, O::C::O

Número de ligação entre C e O = 1

Número de pares de e^- entre C e O = 2

Ordem de ligação = 2

A molécula é simétrica de modo que basta determinar a *o.ℓ* para uma ligação C = O.

c) C_2H_2, H:C≡C:H

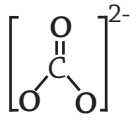
Número de ligação entre C e C = 1

Número de pares de e^- entre C e C = 3

Ordem de ligação = 3

Para espécies químicas que apresentam ressonância, a ordem da ligação pode ser fracionária. Vejamos o íon carbonato:

O carbono (átomo central) faz 3 ligações

CO_3^{2-} 	C = O { *o.ℓ.* = 2 pares de e^-/1 ligação = 2 C – O { *o. ℓ.* = 1 par de e^-/1 ligação = 1

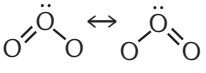
No total, são 3 ligações feitas com 4 pares de elétrons. Portanto, a ordem da ligação é 4/3 = 1,33.

$$\text{Ordem da ligação (para uma ligação)} = \frac{\text{nº de pares de elétrons compartilhados entre A-B}}{\text{nº de ligações entre A-B}}$$

$$\text{Ordem da ligação para moléculas ou íons poliatômicos} = \frac{\text{nº de pares de elétrons compartilhados entre A-B}}{\text{nº de ligações}}$$

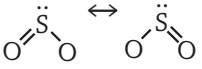
OUTROS EXEMPLOS:

Ozônio



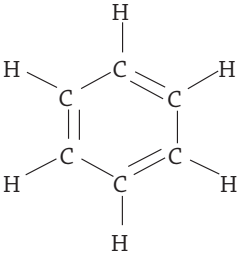
$$o.\ell. = \frac{3}{2} = 1{,}5$$

Dióxido de enxofre



$$o.\ell. = \frac{3}{2} = 1{,}5$$

Benzeno



$$o.\ell. = \frac{9}{6} = 1{,}5$$

Há uma relação direta entre a ordem e o comprimento da ligação. Quando se comparam as ligações feitas entre mesmos átomos, por exemplo, C–C, N–N, O–O, pode-se generalizar: **-** > **=** > ≡ **.**

Por exemplo:

Ligação	C–C	C=C	C≡C
o.ℓ	1	2	3
Comprimento da ligação (pm) *	154	134	121

* $1\ pm = 10^{-12}\ m$

É possível prever, qualitativamente, o comprimento das ligações conhecendo o tamanho relativo do raio dos átomos dos elementos. Por exemplo: C–H > N–H > O–H, uma vez que o comprimento do raio segue a ordem:

C > N > O

Outro parâmetro relacionado à ordem e ao comprimento da ligação é a *energia da ligação*: ligação simples < ligação dupla < ligação tríplice.

Por exemplo:

Ligação	*o.ℓ.*	Energia da ligação/ kJ moℓ^{-1}
C–N	1	286
C–O	1	358
C–F	1	467
C–C	1	347
C=C	2	612
C≡C	3	838

O que vimos a respeito da ligação covalente são os fundamentos teóricos mais gerais. Vejamos, em seguida, as teorias que tratam a ligação com mais profundidade e os respectivos modelos.

10.4 A TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA - TLV

A TLV, Teoria da Ligação de Valência, trata da ligação covalente sendo contemporânea e produto da mecânica quântica. Como o nome sugere, a TLV considera que a ligação é feita pelos elétrons de valência situados nos orbitais atômicos.

Essa teoria foi a primeira a postular que os elétrons da camada de valência situados em orbitais atômicos se emparelham em conseqüência da interpenetração de dois orbitais atômicos (AO), sem perda de suas identidades atômicas. Vejamos a descrição da molécula H_2, Figura 44, pela TLV. O par de elétrons compartilhado pode, simultaneamente, ocupar os orbitais dos dois átomos de hidrogênio ligados. A interpenetração dos orbitais gera uma região de alta densidade de probabilidade eletrônica (ψ^2) entre os núcleos, a qual mostra uma simetria cilíndrica resultante da simetria esférica dos dois orbitais 1s. Uma ligação com essa simetria cilíndrica é denominada ligação sigma (σ), termo emprestado da teoria dos orbitais moleculares, que veremos adiante.

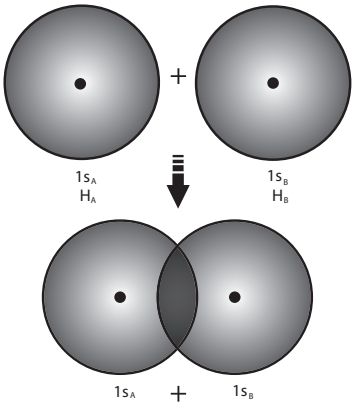


FIGURA 44 – Formação da ligação σ_s

Dois orbitais *p* também podem formar uma ligação sigma, desde que estejam no mesmo eixo e que a interpenetração seja frontal, de modo a gerar a simetria cilíndrica em torno do eixo de ligação (Figura 45).

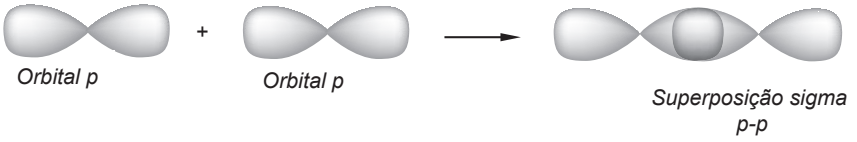


FIGURA 45 – Formação da ligação σ_p

Outra possibilidade é de que dois orbitais *p*, em eixos diferentes e paralelos, se interpenetrem lateralmente, resultando a ligação pi, π, termo também emprestado da teoria dos orbitais moleculares (Figura 46).

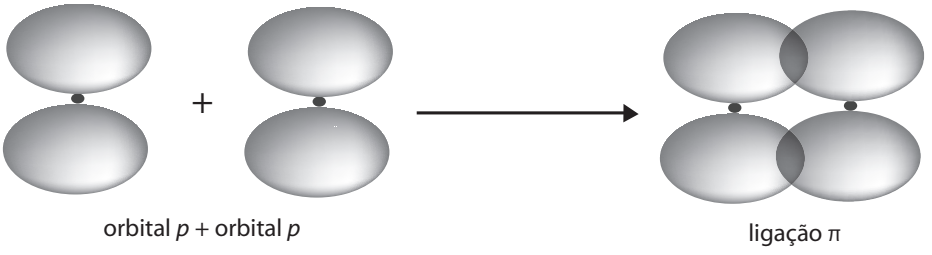


FIGURA 46 – Formação da ligação π

Podemos ver que a interpenetração ocorre em duas regiões opostas (acima e abaixo) em relação ao eixo de ligação e, portanto, a simetria deixa de ser cilíndrica. Um orbital *s* e um orbital *p* também podem formar uma ligação sigma, σ_{sp}. Como o orbital *s* é esférico, a interpenetração pode ocorrer segundo qualquer eixo, *x*, *y* ou *z*.

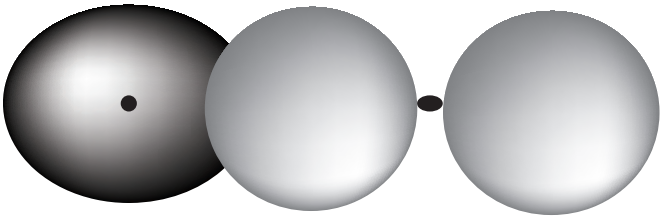


FIGURA 47 – Formação de uma ligação σ_{sp}

O modelo da TLV propõe, então, que a ligação química se faz quando dois orbitais atômicos da camada de valência, um de cada átomo, se interpenetram sem perda das suas identidades atômicas e se matêm ligados devido ao compartilhamento de dois elétrons, um de cada orbital atômico (Ψ^2 é máximo entre os núcleos).

No caso da molécula de dihidrogênio, H_2, há ligação química por compartilhamento dos dois elétrons oriundos dos dois orbitais 1s, formando uma mistura dos dois orbitais, tal como mostrado na Figura 44. Para a molécula de diflúor, F_2, a Figura 45 ilustra bem a formação da ligação segundo o modelo.

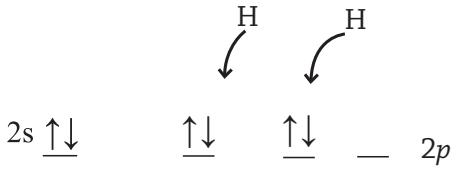
No caso da molécula de dioxigênio, O_2, os átomos de oxigênio dispõem de dois orbitais *p* semipreenchidos (com um elétron somente), cada um. Devido à geometria dos orbitais p (estão a 90° um do outro), quando dois orbitais *p* se interpenetram frontalmente, formando uma ligação do tipo sigma, Figura 45, os outros dois orbitais *p*, somente podem interpenetrar-se lateralmente, de acordo com a Figura 46, formando uma segunda ligação, mas dessa vez do tipo pi (é máximo entre os núcleos mais acima e abaixo do eixo que os contém). Portanto, a molécula possui ligação dupla entre os seus átomos.

Na molécula de dinitrogênio, N_2, cujos átomos individuais apresentam três orbitais *p* semipreenchidos, acontece algo similar ao anterior, só que, dessa vez, além das ligação sigma e pi formadas, há uma terceira ligação também do tipo pi, de mo do que a molécula possui ligação tríplice.

10.4.1 – Hibridização dos orbitais atômicos

A TLV teve dificuldades para explicar a molécula de metano, CH_4, pois o átomo de carbono, tendo dois orbitais *p* semipreenchidos, só poderia formar a molécula CH_2 compartilhando seus dois elétrons 2*p* com os elétrons 1*s* de cada hidrogênio e formando duas ligações σ_{sp}, tal como mostrado na Figura 47. Além disso, as ligações formariam um ângulo reto. No entanto, a experiência informa que a molécula de CH_2 é instável, tendo uma vida média de alguns poucos micros-segundos; em compensação, a molécula que existe, porque é estável, é a molécula de CH_4, a qual é perfeitamente tetraédrica, as quatro ligações têm comprimento e energia iguais. O esquema ilustra o que foi anteriormente discutido.

^{6}C:[He]$2s^2$ $2p_x^1$ p_y^1 p_z^0 ou



Neste caso, a TLV mostra-se limitada, já que não consegue explicar a existência da molécula de metano, que é estável; em compensação, prevê a molécula de CH_2, a qual, como já dissemos, não é estável. A solução foi proposta por Linus Pauling, que sugeriu a hibridação dos orbitais atômicos da camada de valência de modo que, antes de se ligar, um átomo reestrutura seus orbitais originando os orbitais híbridos que formarão as ligações.

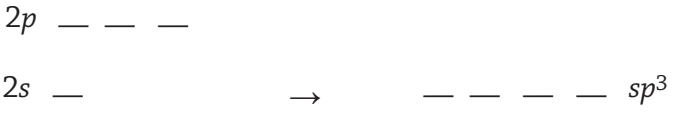
O número de orbitais híbridos é igual ao número de orbitais atômicos que participam do processo de hibridação. Isso deve acontecer para que haja orbitais suficientes para acomodar todos os pares eletrônicos existentes antes da hibridação.

Então, 1 OA *s* + 1 OA *p* = 2 OA *sp* (cada orbital híbrido comporta $2e^-$)

1 OA *s* + 2 OA *p* = 3 OA sp^2

1 OA *s* + 3 OA *p* = 4 OA sp^3

Voltemos ao caso do CH_4. O orbital *s*, mais os três orbitais *p* (p_x, p_y, p_z) da camada de valência hibridam, produzindo quatro orbitais híbridos do tipo sp^3 de mesma energia.



a) antes da hibridação b) depois da hibridação

Os quatro orbitais híbridos sp^3 se orientam espacialmente de modo a minimizar as repulsões eletrônicas, gerando a geometria tetraédrica, em que o ângulo entre cada um dos orbitais sp^3 é de 109°28'. Cada ligação C-H é feita entre um orbital sp^3 do carbono e um orbital *s* do hidrogênio, portanto, o carbono faz quatro ligações sigma do tipo $\sigma_{sp^3 s}$ (Figura 48).

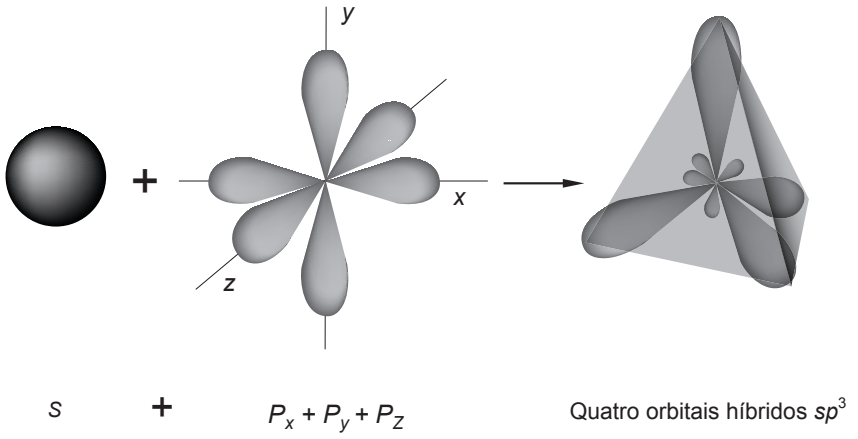


FIGURA 48 – A formação dos quatro orbitais híbridos sp^3

Utilizando esses orbitais híbridos, a molécula de metano fica explicada do ponto de vista eletrônico e geométrico, como mostrado na Figura 49.

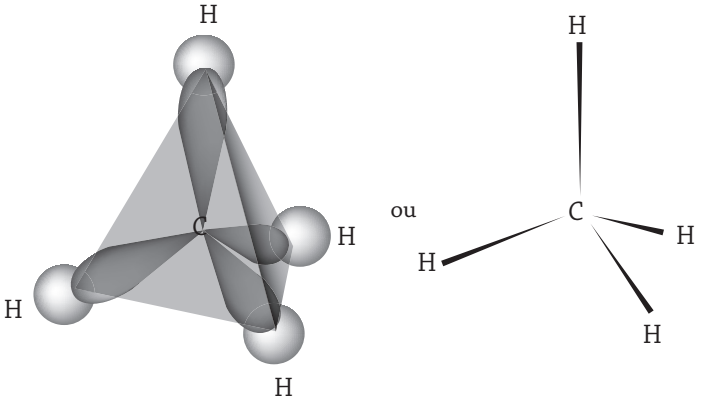
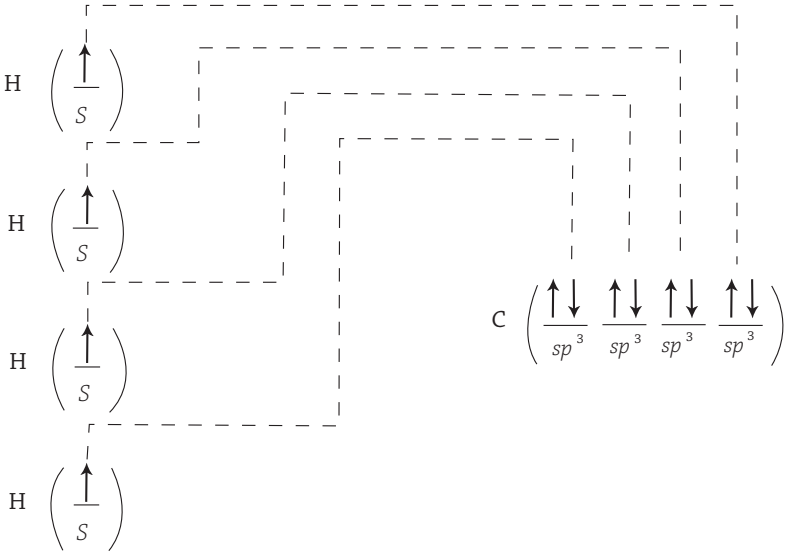


FIGURA 49 – Ligações da molécula de metano usando orbitais híbridos sp^3

Outra forma de mostrar a formação de orbitais híbridos é por meio da notação de diagrama de orbitais, tal como pode ser visto no esquema a seguir.



A formação e a forma dos orbitais híbridos sp^2 e sp são mostrados na Figura 50.

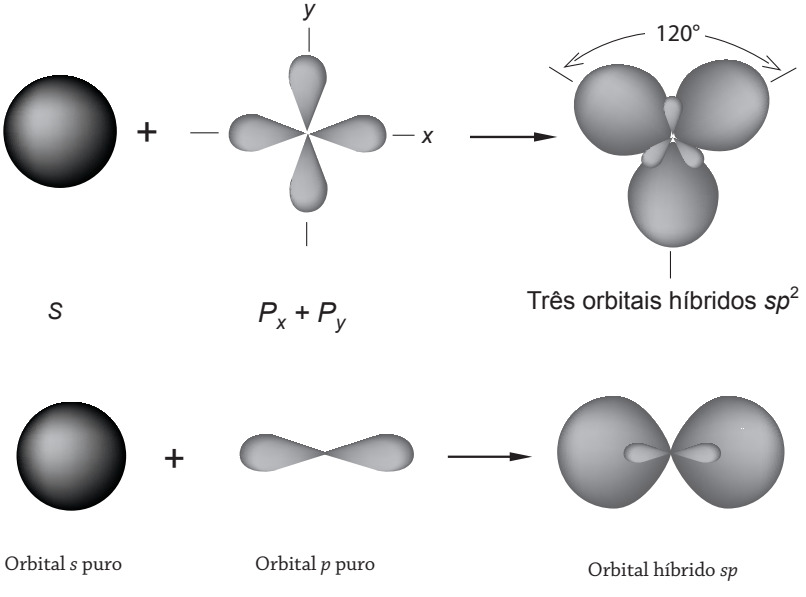


FIGURA 50 – Orbitais híbridos sp^2 e sp

A Tabela a seguir mostra as possibilidades de formação de orbitais híbridos.

Tabela 10.3
Possibilidades de formação de orbitais híbridos

Orbitais atômicos	Orbitais híbridos	Orbitais atômicos sem hibridar	Geometria	Número de orbitais híbridos
$s + p$	sp	Dois orbitais p	Linear	2
$s + p + p$	sp^2	Um orbital p	Triangular	3
$s + p + p + p$	sp^3	Nenhum	Tetraédrica	4
$d + s + p + p$	dsp^2	4 orbitais d	Quadrada	4
$d + s + p + p + p$	dsp^3	3 orbitais d	Bipirâmide Trigonal	5
$d + d + s + p + p + p$	d^2sp^3	2 orbitais d	Octaédrica	6

Podemos observar que, se um átomo hibrida dois orbitais atômicos da camada de valência, por exemplo, um orbital s e um orbital p, dá origem a dois orbitais híbridos sp; da mesma forma, um s e dois p fornecem três orbitais híbridos sp^2. Os orbitais p que não participam da hibridação podem formar ligações π.

Examinemos a molécula $H_3C–CH_3$. Consideremos um dos carbonos como o carbono central (para o outro valem as mesmas considerações).

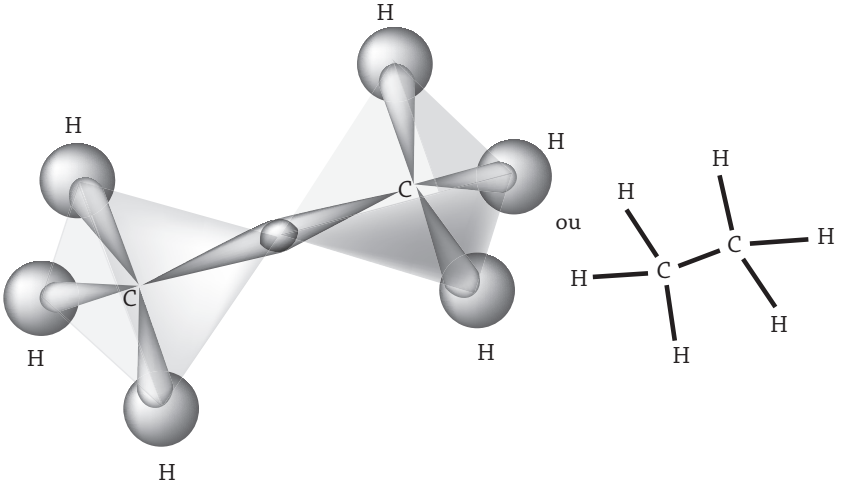
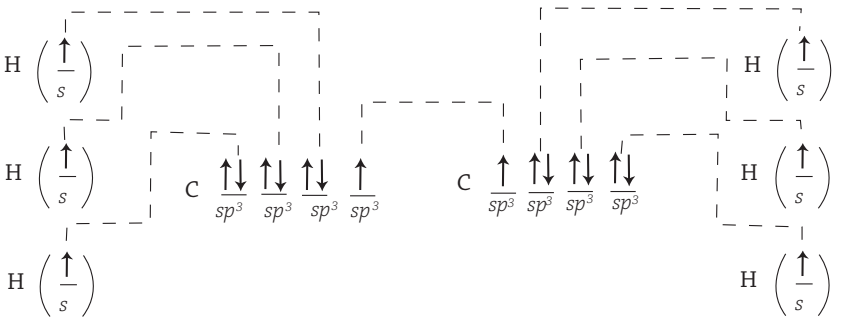


FIGURA 51 – Ligações no etano utilizando orbitais sp^3 de cada carbono

Consideremos que cada átomo de carbono precisa dispôr de quatro ligações simples e, por isso, deve hibridar os orbitais da camada de valência de modo a obter quatro orbitais híbridos. A única possibilidade é recorrer aos quatro orbitais híbridos sp^3, tal como pode ser visto na Figura 51. O esquema a seguir mostra a hibridação utilizando a notação de diagrama de orbitais.



10.4.2 – Decidindo o tipo de hibridização: o número estéreo

> O número estéreo também significa número de coordenação (NC) e indica o número de pares de elétrons em torno do átomo, PL e PNL.

Uma forma de determinar o tipo de hibridação que utiliza um átomo qualquer em uma molécula é determinar o chamado *número estéreo*.

Estéreo significa espaço, no sentido de volume, e, por isso, o número estéreo é o número de átomos ligados diretamente ao átomo central, para o qual queremos definir o tipo de orbital híbrido que esse átomo central utiliza e o número de pares de elétrons não ligantes (PNL) em torno dele.

No caso que acabamos de examinar, um dos átomos de carbono tem número estéreo (NE) quatro, porque tem quatro átomos ligados a ele diretamente e nenhum par não ligante. Logo, esse átomo de carbono deve ter quatro orbitais híbridos. Examinando a tabela dos diversos tipos de orbitais híbridos, dada anteriormente, vemos que há dois tipos de orbitais híbridos que satisfazem essa condição: eles são o orbital híbrido dsp^2, de geometria quadrada, e o sp^3, de geometria tetraédrica. No caso do átomo de carbono, devemos decidir pelo sp^3, pois o átomo de carbono não possui orbitais *d*.

10.4.3 – A molécula de etileno, $H_2C = CH_2$

O número estéreo de um dos átomos de carbono é três, e portanto a hibridação apresentada é sp^2. O mesmo raciocínio é válido para o outro átomo de carbono.

A Figura 52 mostra a ligação que se estabelece segundo o modelo dos orbitais híbridos.

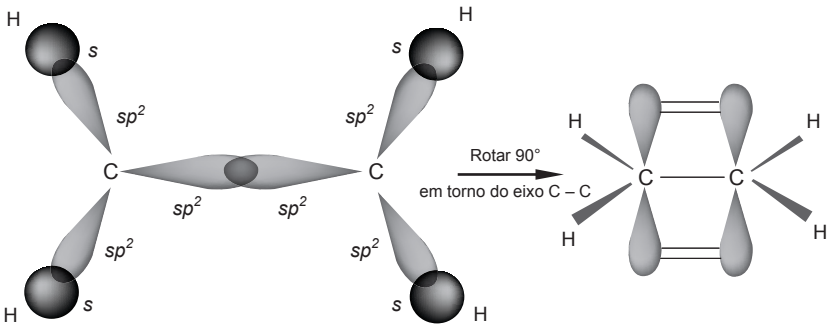
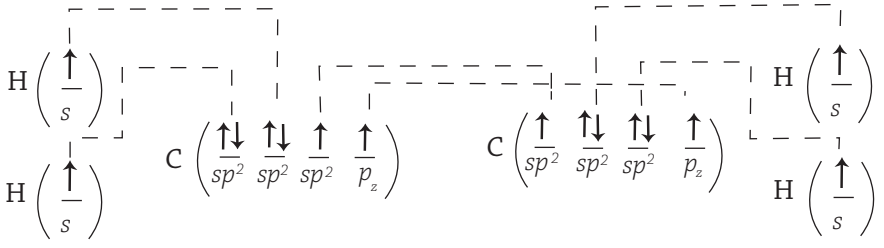


FIGURA 52 – Ligações no etileno utilizando orbitais sp^2 de cada carbono para explicar a ligação sigma. A ligação pi deve-se à interpenetração dos orbitais atômicos *p*

O esquema a seguir mostra a hibridação utilizando a notação de diagrama de orbitais.



10.4.4 – A molécula de acetileno, HC ≡ CH

O número estéreo, NE, de um dos átomos de carbono na molécula de acetileno é dois, e portanto a hibridação exibida pelo átomo de carbono é *sp*. O mesmo raciocínio é válido para o outro átomo de carbono.

A Figura 53 mostra a ligação que se estabelece segundo o modelo dos orbitais híbridos.

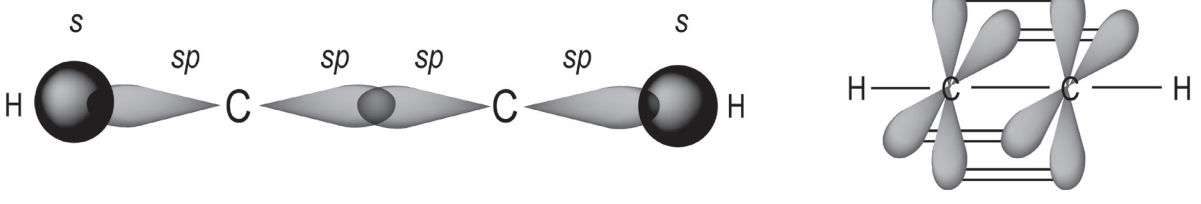
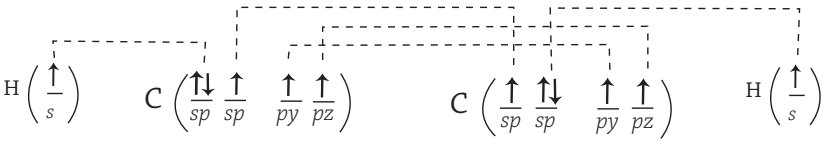


FIGURA 53 – Ligações no acetileno utilizando orbitais *sp* de cada carbono para explicar a ligação sigma. A ligação pi deve-se à interpenetração dos orbitais atômicos *p*

O esquema a seguir mostra a hibridação utilizando a notação de diagrama de orbitais.



10.4.5 – As moléculas de água e de amônia

Uma vez feita a estrutura segundo Lewis, podemos ver que o átomo de oxigênio possui número estéreo quatro, devido à existência de dois átomos ligados e de dois pares não ligantes. Da mesma maneira, o número estéreo do átomo de nitrogênio na molécula de amônia é quatro, devido à existência de três átomos ligados e um par não ligante.

Podemos concluir que tanto o átomo de oxigênio como o de nitrogênio utilizam orbitais híbridos do tipo sp^3. Nas figuras 54 e 55, estão os desenhos correspondentes para melhor visualização das ligações.

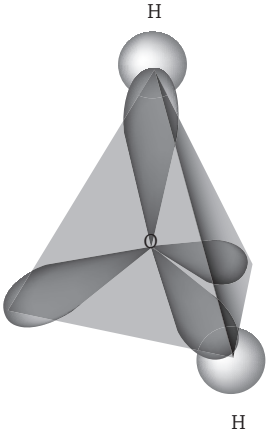


FIGURA 54 – Ligações na molécula de água utilizando orbitais híbridos sp^3 do oxigênio

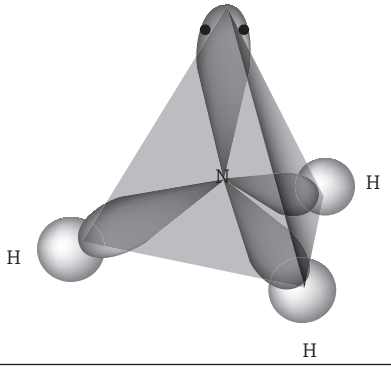


FIGURA 55 – Ligações na molécula de amônia utilizando orbitais híbridos sp^3 do nitrogênio

A TLV é extremamente útil para determinar a geometria molecular e permite uma análise quantitativa e qualitativa das ligações químicas existentes na molécula. No entanto, há algumas propriedades moleculares que não podem ser explicados por essa teoria e que devem receber outro tratamento teórico. Um exemplo clássico é a molécula do oxigênio, cujo paramagnetismo não pode ser descrito pela TLV e nem pode ser representada pelas estruturas de Lewis. Neste ponto, a teoria dos orbitais moleculares, TOM, a qual foi desenvolvida paralelamente à TLV, descreve melhor a ligação química. Apesar disso, devido à sua complexidade, não é tão divulgada quanto a TLV, mas devemos estudá-la, pois se trata da melhor teoria para descrever a ligação química de que dispomos na atualidade.

10.5 A TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES - TOM

Segundo a TOM, todos os elétrons (e não apenas os elétrons de valência) participam da formação da molécula quando dois átomos se ligam. Portanto, todos os orbitais atômicos (OA) de um átomo se combinam com todos os orbitais atômicos do outro átomo, para formar orbitais moleculares (OM). O número de OM deve ser igual ao número de OA.

Para que ocorra a formação de um OM é preciso que:

1) os dois OA tenham energias comparáveis;
2) ocorra combinação dos OA;
3) ocorra um abaixamento de energia, para que a espécie formada seja estável.

Já sabemos que a função de onda ψ descreve o elétron e, por conseqüência, o orbital; ψ^2 significa a densidade de probabilidade eletrônica.

Schrödinger mostrou que as funções de onda ψ_A (para o elétron do átomo A) e ψ_B (para o átomo B) podem ser somadas e subtraídas e que as funções resultantes descrevem os orbitais moleculares. O método matemático é denominado Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (CLOA), que pode ser simplificado como se segue:

$$\psi = \psi_A + \psi_B \quad \text{e} \quad \psi = \psi_A - \psi_B$$

Como é mais prático trabalhar com o significado de ψ^2, podemos elevar ao quadrado as duas expressões anteriores:

$$(\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2 \qquad \text{I}$$

$$(\psi_A - \psi_B)^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2 \qquad \text{II}$$

A mecânica quântica informa que, para $(\psi_A + \psi_B)^2$, as ondas estão em fase e ocorre uma sobreposição construtiva (como acontece com as ondas na superfície de um lago). Para $(\psi_A - \psi_B)^2$, as ondas estão fora de

fase e se anulam. No primeiro caso (I), é alta a densidade eletrônica entre os núcleos, e a equação descreve os *orbitais moleculares ligantes*, OML; no segundo caso (II), a densidade eletrônica entre os núcleos é muito baixa, e a equação descreve os *orbitais moleculares antiligantes*, OMAL, indicados por um asterisco. Esses orbitais estão separados por uma diferença de energia; o OML se forma com abaixamento de energia (em relação aos OA) e o OMAL, com aumento de energia. A estabilidade da molécula formada vai depender do número de elétrons presentes nesses orbitais: havendo mais elétrons nos OML, de menor energia, a molécula é estável. Os OMAL, mais energéticos, contribuem para desestabilizar a molécula. Segundo a TOM, dois orbitais atômicos *s* se combinam linearmente para formar σ_s e σ_s^*. Vejamos a Figura 56.

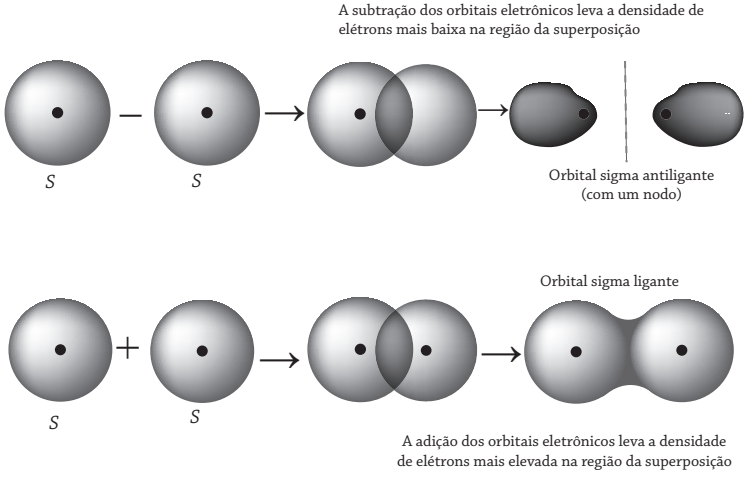


FIGURA 56 – Orbitais moleculares ligante e antiligante: σ_s e σ_s^*

Dois orbitais *p* também se combinam linearmente para formar orbitais moleculares: σ_p e σ_p^*, π e π^*.

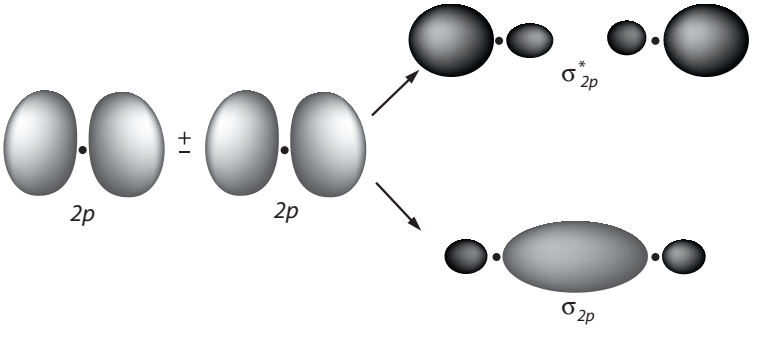


FIGURA 57 – Orbitais moleculares ligante e antiligante: σ_p e σ_p^*

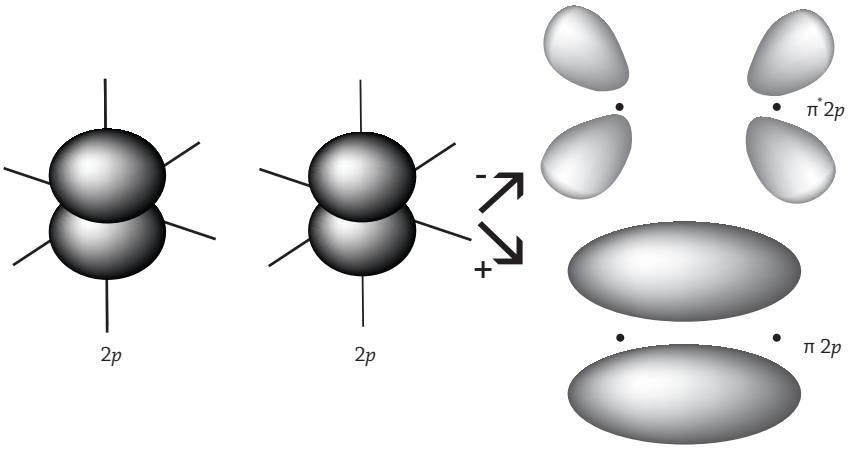


FIGURA 58 – Orbitais moleculares ligante a antiligante: π e π*

Outra representação prática é o *diagrama dos orbitais moleculares*, em que os orbitais são representados por linhas curtas.

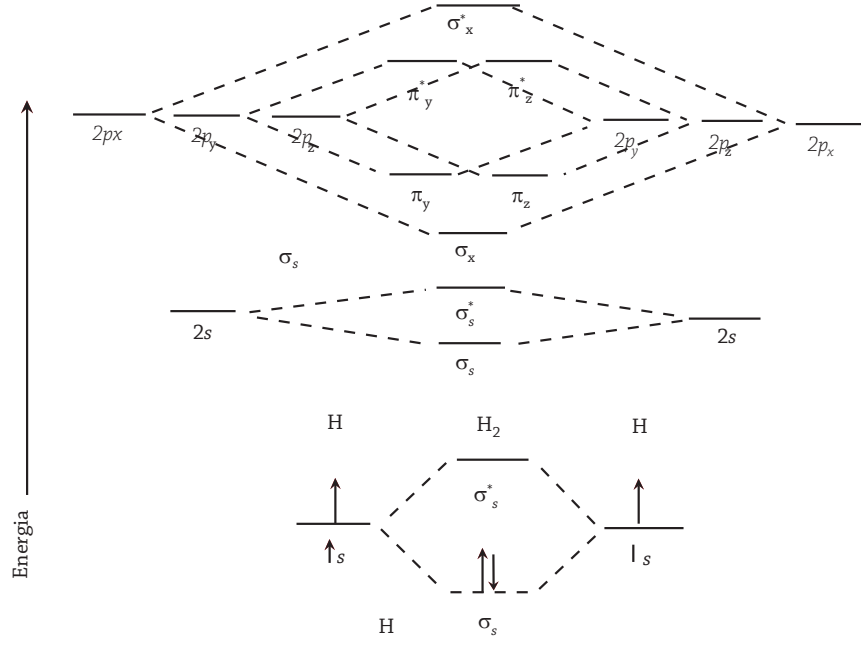


FIGURA 59 – Diagrama dos orbitais moleculares

Podemos considerar, para moléculas homonucleares, N_2, O_2, F_2 etc., que o abaixamento e o aumento de energia que acompanham a formação dos OMs é simétrico.

De posse do diagrama de OM, a etapa seguinte é distribuir **todos** os elétrons seguindo os princípios já estabelecidos para o preenchimento

dos orbitais atômicos: princípio da edificação (os orbitais são preenchidos a partir do nível menos energético); princípio da multiplicidade máxima (em orbitais de mesma energia, o emparelhamento só ocorre depois que cada orbital recebeu um elétron); princípio da exclusão de Pauli (cada orbital comporta apenas dois elétrons). A ordem da ligação pode ser facilmente determinada somando-se todos os elétrons em orbitais ligantes e subtraindo-se todos os elétrons em orbitais antiligantes. O valor encontrado é dividido por 2 e o valor resultante pode ser um número inteiro ou fracionário.

10.5.1 – A molécula de oxigênio

Lembremos que a ordem de ligação é 2, e que experimentalmente foi determinado que há 2 elétrons desemparelhados. Vejamos como fica o diagrama de OM para O_2.

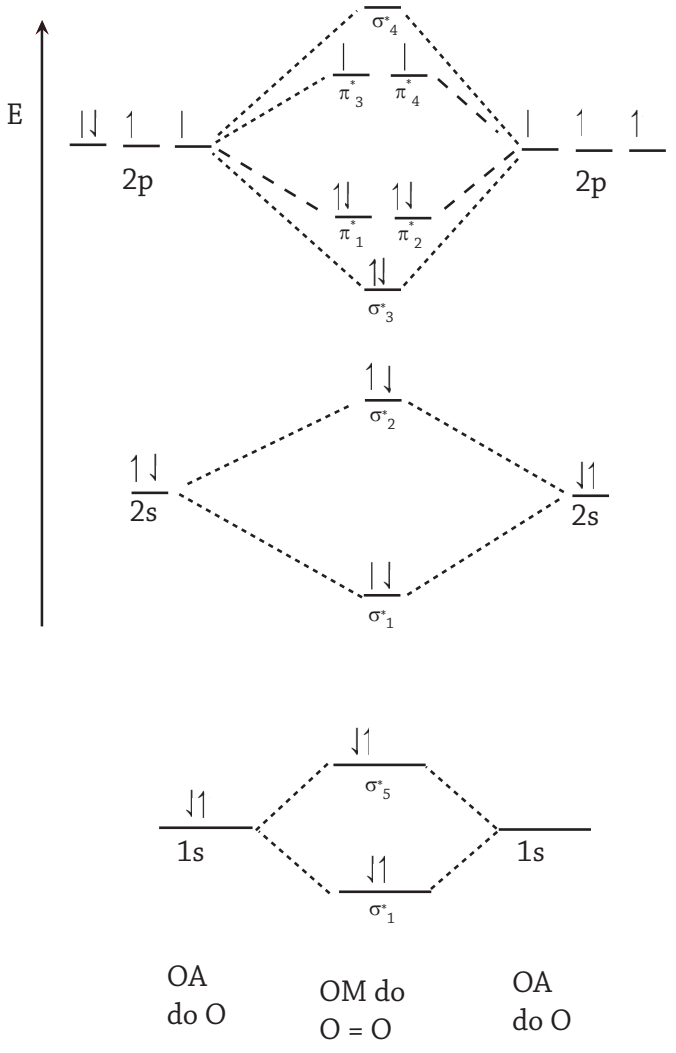


Figura 60 – Diagrama de OM para O_2

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{10\ e^{-}\text{em OM ligantes} - 6\ e^{-}\text{em OM}^{*}}{2} = 4\ e^{-} \ldots\ldots > 2\ \text{pares}$$

Podemos observar que há $2e^{-}$ desemparelhados em orbitais π^{*}, o que justifica o paramagnetismo da molécula.

Aprendemos a escrever a configuração eletrônica para os átomos (consulte sua Tabela Periódica); agora, vamos escrever a configuração para a molécula.

O_2: $\sigma^2_{1s}\,\sigma^{*2}_{1s}\,\sigma^2_{2s}\,\sigma^{*2}_{2s}\,\sigma^2_{px}\,\pi^2_y\,\pi^2_z\,\pi^{*1}_y\,\pi^{*1}_z$,

que também pode ser escrita como:

O_2: $KK\sigma^2_{2s}\,\sigma^{*2}_{2s}\,\sigma^2_{px}\,\pi^2_y\,\pi^2_z\,\pi^{*1}_y\,\pi^{*1}_z$

O símbolo KK representa a configuração eletrônica fechada: $\sigma^2_{1s}\,\sigma^{*2}_{1s}$.

A ordem dos níveis de energia para algumas moléculas diatômicas, na ordem crescente de energia é:

$$\sigma_{1s} < \sigma^{*}_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^{*}_{2s} < \sigma_{2p} < \pi_{y2p} = \pi_{z2p} < \pi^{*}_{y\,2p} = \pi^{*}_{z\,2p} < \sigma^{*}_{2p}$$

Se, para uma molécula qualquer A_2 a ordem de ligação é zero, significa

> ATIVIDADE 17
>
> Faça um diagrama de orbitais moleculares para as possíveis moléculas formadas com os elementos do 2º período (Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2). Determine a ordem de ligação de cada uma e conclua se todas podem ser formar.

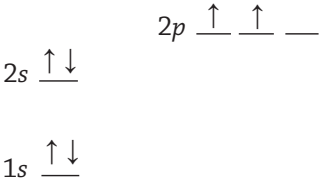
que o balanço energético é zero e essa molécula não pode existir, ou seja, A não se liga a A.

10.6 A LIGAÇÃO METÁLICA E A TEORIA DAS BANDAS

A maioria dos elementos da Tabela Periódica forma metais: são os elementos metálicos. A teoria que descreve a ligação metálica também recorre à mecânica quântica e é representada pelo *poço de energia*. O metal, independente de sua forma cristalina, caracteriza-se por possuir ligações deslocalizadas. Os orbitais atômicos de todos os átomos formam um número muito grande de orbitais moleculares. Os elétrons ocupam esses orbitais moleculares segundo os três princípios já conhecidos: edificação, Pauli e multiplicidade máxima.

Tomemos o berílio como exemplo. Sua massa atômica relativa é 9,0; em 9,0 g de berílio há 9 x 6,03 x 10^{23} átomos.

Então, para um átomo de berílio escrevemos: Be: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ ou:



Levando-se em conta apenas a camada de valência, um átomo de Be tem 4 OA (*s*, *p*x, *p*y, *p*z) para formar 4 OM; dois átomos, 2 x 4 AO, para formar 8 OM.

Vejamos de outra maneira:

Número de átomos de Be	Número de AO	Número de OM
2	2 x4 = 8	8
3	3 x 4 = 12	12
4	4 x 4 = 16	16
1000	4 x 1000 = 4000	4000
6,022 x 10^{23}	4 x 6,02 x 10^{23}	24,08 x 10^{23}
9,0 x 10^{23}	9,0 x 6,02 x 10^{23}	2,16 x 10^{25}

Então, em 9,0 g de berílio, há 2,16 x 10^{25} orbitais atômicos *s* e *p* para formar orbitais moleculares. Esses orbitais moleculares se espalham e formam as *bandas*; parte dessas *bandas* está ocupada por pares de elétrons, e outra parte permanece desocupada. As energias das bandas são muito próximas, de modo que os orbitais podem ficar *deslocalizados* sobre os átomos. No conjunto, as bandas ficam parcialmente ocupadas: os elétrons ocupam as bandas de menor energia, mas qualquer pequena quantidade de energia fornecida pode deslocar elétrons, que passam a ocupar bandas desocupadas de maior energia. A linha que separa as bandas ocupadas de menor energia daquelas desocupadas de maior energia é denominada *nível Fermi*.

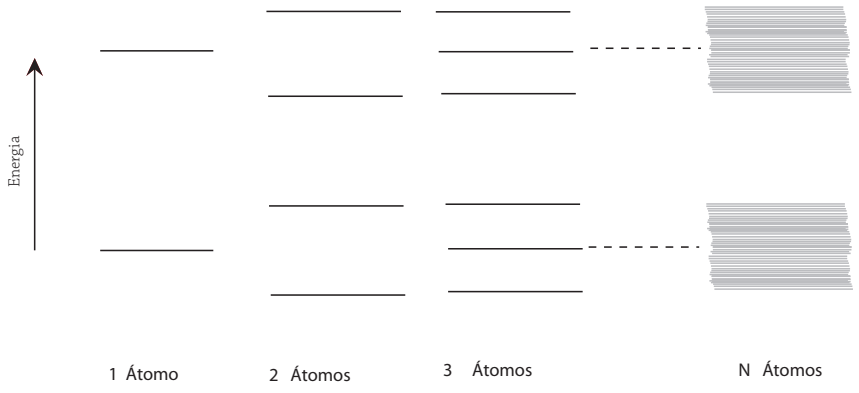


FIGURA 61 – Representação esquemática da separação das bandas de energia. Cada átomo contribui com dois orbitais atômicos

Quando um elétron é promovido para acima do nível Fermi, dois níveis ficam ocupados por um único elétron. Esse movimento dos elétrons explica a condutividade elétrica. Se a diferença de energia entre a banda que está abaixo do nível Fermi e a banda superior a ele é maior, o elétron promovido volta e libera essa diferença de energia na forma de luz, o que explica o brilho metálico.

A Figura 61 representa os conjuntos de bandas separadas pelo nível Fermi. As bandas (ou níveis) de menor energia são denominadas *banda de valência* e as de maior energia, *bandas de condução*. A Figura 62 também mostra o deslocamento de um elétron.

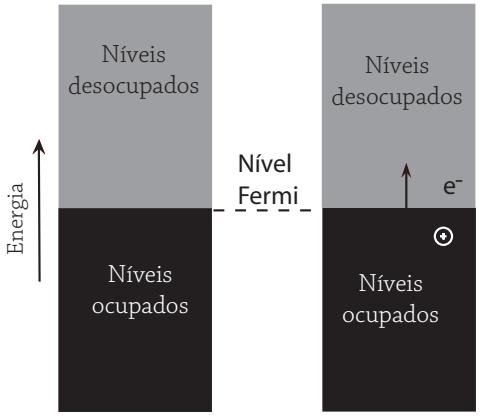


FIGURA 62 – Bandas de condução e de valência num metal e deslocamento de um elétron por injeção de energia

A Teoria das Bandas explica a condução metálica (elétrica e térmica) e, também, o funcionamento dos semicondutores e dos isolantes. No caso dos semicondutores, há uma separação de, aproximadamente, 50 a 300 kJ molℓ^{-1} entre a banda de valência e a banda de condução, de modo que é preciso injetar pequena quantidade de energia para que a condução ocorra. Nos materiais isolantes, a separação é maior e é da ordem de 500 kJ molℓ^{-1}, de modo que o material resiste a altas temperaturas e não apresenta a condução elétrica e térmica.

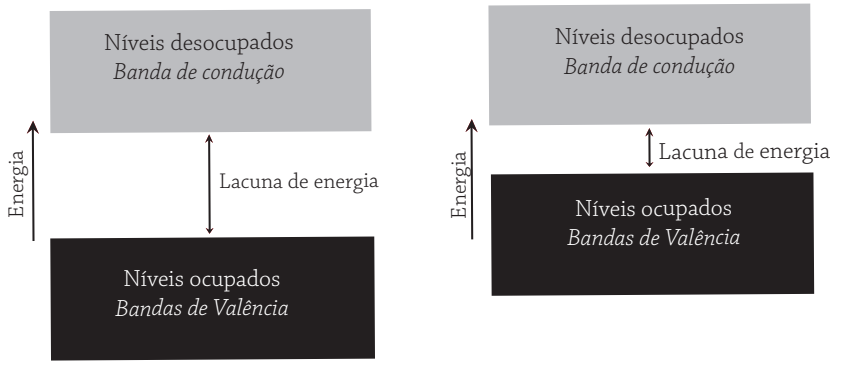


FIGURA 63 – Representação de um semicondutor (à direita) e de um isolante (à esquerda)

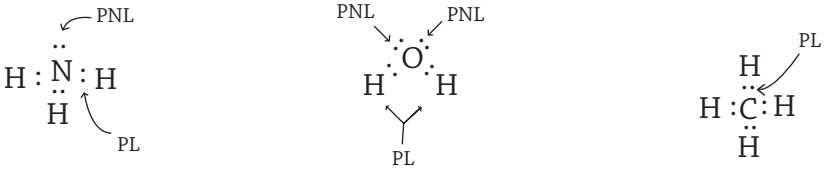
10.7 GEOMETRIA DAS MOLÉCULAS: A TEORIA DAS REPULSÕES DOS PARES ELETRÔNICOS DA CAMADA DE VALÊNCIA

Numa molécula em que há um átomo central ligado covalentemente a vários outros átomos, os pares de elétrons se arranjam de modo a minimizar as repulsões eletrônicas. A disposição espacial desses orbitais gera geometrias com forma e ângulos bem definidos.

No átomo central, os pares de elétrons ligantes (PL) e os pares de elétrons não ligantes (PNL) definem a geometria. Lembremos que o PL + PNL definem o número estéreo, NE (ou o número de coordenação, NC). A nuvem eletrônica com pares não ligantes fica mais expandida, gerando maior repulsão. Com relação à repulsão entre os pares eletrônicos, podemos escrever:

$$PL - PL < PL - PNL < PNL - PNL$$

Alguns exemplos:



NH_3 H_2O CH_4

Vamos analisar cada caso:

CH_4 - Em torno do átomo de carbono há 4 PL. Dizemos que o número de coordenação (NC) ou o número estéreo (NE) é 4. Isso quer

dizer que há 4 ligantes (os 4 H). A figura geométrica mais plausível é o tetraedro, cujos ângulos são de 109,5°.

NH_3 - O nitrogênio tem 3 PL e 1 PNL. Seu número estéreo também é 4, mas a geometria da molécula é uma pirâmide de base triangular, cujos ângulos são de 107°.

H_2O - O oxigênio tem 2 PL e 2 PNL. Seu número de coordenação também é 4, mas a geometria da molécula é V e os ângulos são mais fechados, 104°.

Esses três exemplos ilustram o efeito das repulsões entre

$$PNL - PNL > PNL - PL > PL - PL.$$

Podemos notar que os pares de elétrons não ligantes, que estão nos átomos que se ligam ao átomo central (ligantes), não interferem na definição da geometria. A Figura 64 mostra as geometrias mais comuns encontradas nas moléculas.

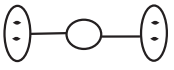
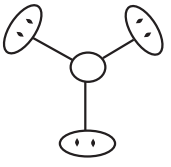
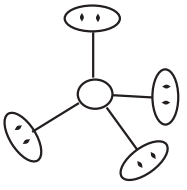
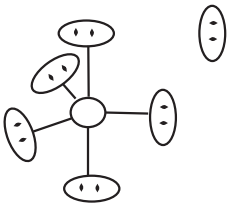
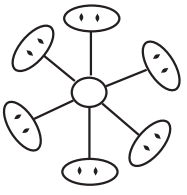
Geometria		Ângulos
Linear		180°
Trigonal plana		120°
Tetraédrica		109,5°
Bipirâmide trigonal		90°, 120°
Octaédrica		90°

FIGURA 64 – Geometrias moleculares: orientações espacias dos pares eletrônicos ao redor do átomo central

Há uma seqüência de passos que conduzem à definição da forma geométrica da molécula. Antes, precisamos saber que:

a) Só são considerados os elétrons de valência.

b) Apenas os pares eletrônicos em torno do átomo central, da molécula ou do íon, determinam a geometria, sejam PL ou PNL. O número de coordenação (NC) ou número estéreo (NE) corresponde à soma de todos esses pares eletrônicos (PL + PNL).

c) Para cátions, como por exemplo NH_4^+ e H_3O^+ , subtraímos um elétron (ou um número de elétrons igual à carga positiva) do total de elétrons de valência; para ânions como CO_3^{2-} e I_3^-, somamos um número de elétron igual à carga negativa.

d) Ligações duplas e triplas não interferem na definição da geometria.

e) A regra do octeto se aplica aos átomos ligantes; o átomo central pode fugir a essa regra.

Vejamos, agora, as etapas que devemos seguir para chegar à geometria molecular:

1º) Definir qual é o átomo central. Em caso de dúvida, o átomo de menor eletronegatividade costuma ser o átomo central.

2º) Somar todos os elétrons de valência do átomo central e dos átomos ligantes.

3º) Sendo um cátion, deduzir um número de elétrons igual à carga positiva; se um ânion, somar um número de elétrons igual à carga negativa.

4º) Aplicar a regra do octeto aos átomos ligantes. Do total de elétrons de valência, atribuir 1 octeto (8 elétrons, ou 4 pares) para cada ligante, com exceção do hidrogênio, que aceita apenas 2. Um desses pares faz a ligação com o átomo central. O número de PL é igual ao número de ligantes (átomos que se ligam ao átomo central).

5º) Os elétrons restantes se arranjam em pares em torno do átomo central – são os pares não ligantes, PNL.

6º) Determinar o número de coordenação (NC) ou número estéreo (NE): PL + PNL. Os PNL são também denominados de pares estereoativos, porque contribuem para a definição da geometria.

7º) Determinar a hibridação dos orbitais atômicos do átomo central – é o NE que indica qual é o tipo de hibridação e quantos OA participam para formar os orbitais híbridos.

8º) Definir a geometria e os ângulos de ligação.

O quadro da Figura 65 ilustra todas as possíveis geometrias mais comuns exibidas pelas moléculas.

Pares de Elétrons Estereoativos	Estrutura de Par de Elétrons	Pares Ligantes	Pares Não Ligantes	Estrutura Molecular	Exemplos
2	Linear	2	0	Linear =X= Linear -X≡	CO_2, N_2O HCN, N_2O
3	Triângulo eqüilátero	2		Triângulo plano	SO_3, BF_3, CH_2O CO_3^{2-}, NO_3^-
					
		3	1	Forma de V	SO_2, NO_2^-
					
4	Tetraedro	4	0	Tetraedro	CH_4, NH_4^+
					SO_4^{2-}, BF_4^-
		3	1	Pirâmide trigonal	NH_3, $C\ell O_3^-$ SO_3^{2-}, $PC\ell_3$ H_3O^+
					
		2	2	Forma de V	H_2O, $C\ell O_2^-$
					
5	Bipirâmide trigonal	5	0	Bipirâmide trigonal	$PC\ell_5$, $SbC\ell_5$
					
		4	1	Gangorra	SF_4, $TeC\ell_4$
					
		3	2	Forma de T	$C\ell F_3$, BrF_3
					
		2	3	Linear	XeF_2, I_3^-
					
6	Octaedro	6	0	Octaedro	SF_6, SiF_6^{2-}
					PF_6^-
		5	1	Pirâmide quadrada	BrF_5, $XeOF_4$, $SbC\ell_5^{2-}$
					
		4	2	Quadrado plano	BrF_4^-, XeF_4
					

FIGURA 65 – Geometrias das moléculas de acordo com os pares eletrônicos

EXEMPLOS

1º exemplo: SO_2

átomo central: S

número total de elétrons de valência: 6 + (2 x 6) = 18 e^-

número de octetos = número de ligantes: 2 x 8 e^- = 16 e^-

número de PL = número de ligantes: 2

número de PNL = 18 e^- de valência – 16 e^- (2 octetos) = 2 e^- ---> 1 PNL

NC ou NE = PL + PNL = 2 + 1 = 3

hibridação do S: sp^2 ($s + p + p = 3\ sp^2$)

geometria: angular (originária de triangular plana)

ângulo de ligação: $< 120^o$

Devemos lembrar que:

- ocorre ressonância no SO_2
- a ligação π pode ser feita porque há 1 AO *p* (puro) no S que não participa da hibridação
- no O também há orbital *p* (puro)

2º exemplo: Determinar a geometria molecular do íon carbonato CO_3^{2-}

átomo central: C

número total de elétrons de valência: 4 + (3 x 6) + 2 = 24 e^-

número de octetos: 3 x 8 e^- = 24 e^-

número PL: 3

número PNL: 24 e^- valência – 24 e^- (3 octetos) = 0

NC ou NE: 3

hibridação do átomo central: sp^2

geometria molecular: triangular plana

ângulos de ligação: 120º

3º exemplo: Determinar a geometria molecular do íon H_3O^+

átomo central: O

número total de e^- de valência: (6 +3) – 1 = 8 e^- valência

número de duetos: 3 x 2 = 6 e^- (cada hidrogênio aceita apenas 2 e^- ou 1 par de e^-)

número PL: 3

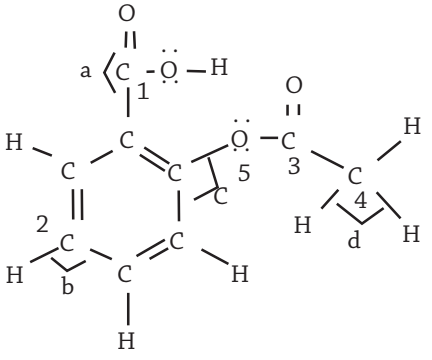
número PNL: 8 e^- valência – 6 e^- (2 para cada H) = 2 e^- ---> 1 par

NC ou NE, 3 + 1 = 4

hibridação do átomo central: sp^3

geometria da molécula: pirâmide trigonal (originária do tetraedro) ângulo de ligação < 109,5°.

4º exemplo: Determinar a geometria em torno dos átomos C_1, C_2, C_3, C_4 e O_5 e os ângulos a, b, c, d na molécula do ácido acetil salicílico.



Não precisamos determinar os elétrons de valência em moléculas grandes. Vejamos como proceder:

C_1 Há uma ligação π, portanto, a hibridação é sp^2 e resta um orbital *p*;

C_2 a geometria é triangular plana;

C_3 os ângulos de ligação são de 120° (a, b e c).

C_4 faz 4 ligações, portanto, a hibridação de C_4 é sp^3;

a geometria é tetraédrica e os ângulos de ligação são de 109,5° (d).

Faz 2 ligações (2 PL) e apresenta 2 PNL;

portanto, seu NC é 4;

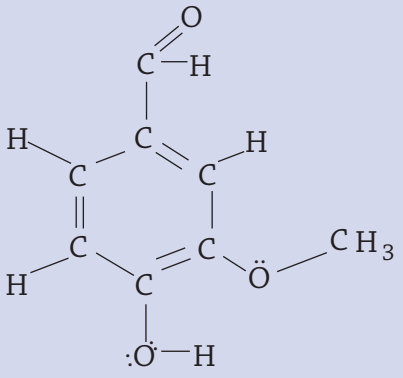
O_5 a hibridação do oxigênio é sp^3;

a geometria é V (originária da tetraédrica);

o ângulo C é < 109,5°.

ATIVIDADE 18

Determine você a geometria em torno de todos os átomos (exceto do hidrogênio) e os ângulos de ligação na molécula da vanilina (essência da baunilha):



5º exemplo: Determinar a geometria molecular do SF_6

átomo central: S

número total de e^- de valência: 6 + (6 x 7) = 48 e^-

número de octetos: 6 x 8 e^- = 48 e^-

número PL: 6

número PNL: 48 e^- de valência – 48 e^- (6 octetos) = 0

NC ou NE : 6

hibridação do S: sp^3d^2

geometria molecular: octaédrica

ângulos de ligação: 90º

Podemos observar que o enxofre não segue a regra do octeto.

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BROWN; LEMAG; BURSTEN. *Química*: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

IHDE, J. A. *The development of modern chemistry*. New York: Dover Publication, 1984.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

PARTINGTON, J. R. *A short history of chemistry*. New York: Dover Publication, 1989.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

AULA 11

Interações químicas

Objetivos:
- Analisar e diferenciar os tipos de interações químicas.
- Relacionar algumas propriedades com as interações químicas.

11.1 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES – FORÇAS DE VAN DER WAALS

As interações intermoleculares são responsáveis pela força de coesão dos materiais. Por exemplo, qual é a origem da força que mantém unidas um conjunto enorme de moléculas de água no estado líquido, num copo de água? A resposta é a força intermolecular, que é de origem primordialmente eletrostática.

Não deve ser confundida com ligação química, já que esta, além do fator eletrostático, envolve a superposição de orbitais atômicos. A ligação química é muito mais forte que qualquer interação intermolecular; de fato, de modo geral, as interações intermoleculares são em torno de 20% menores (e ainda menores) do que uma ligação covalente simples. Assim, uma interação eletrostática entre um ânion e um cátion é mais forte ainda do que uma ligação covalente e por isso é considerada ligação iônica, como já vimos, e não uma interação.

Existem vários tipos de interações, devido aos vários tipos de espécies químicas existentes e que diferem na magnitude da energia envolvida em cada uma delas. As interações que podem ocorrer entre diferentes espécies químicas estão listadas a seguir em ordem decrescente de energia.

11.1.1 – Íon-dipolo permanente

É a interação eletrostática que se verifica entre um cátion e/ou um ânion e uma molécula pol ar. Exemplo: quando dissolvemos NaCℓ em água (molécula polar), o cátion sódio e o ânion $C\ell^-$ interagem com o dipolo da molécula de água de acordo com as suas cargas elétricas (Figura 66). Em

água, esse tipo de interação ocorre para todos os compostos iônicos que se solubilizam nela. De fato, a energia responsável pela dissolução desse tipo de composto em água se deve a esta interação.

Em água, NaCℓ(s) se dissolve facilmente à temperatura ambiente, mas exige altas temperaturas para fundir. Podemos explicar a dissolução a partir da equação que relaciona a energia eletrostática da rede cristalina com a constante dielétrica do meio, ε_o, no caso, a água.

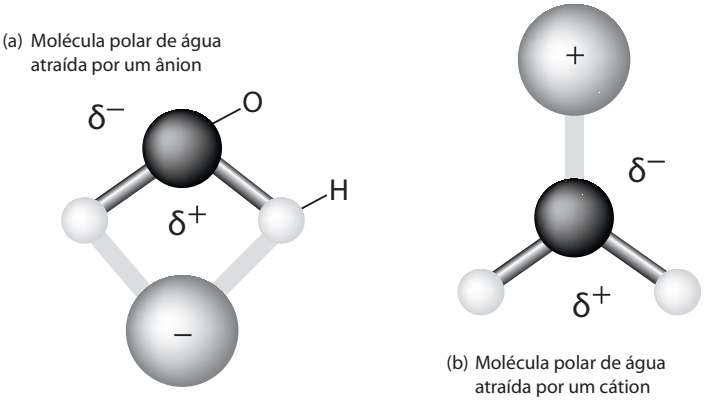


FIGURA 66 – Interação do tipo íon–dipolo permanente

$$E_{eletr.} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

em que

Z^+ e Z^- são as cargas do cátion e do ânion;

e^2 é a carga do elétron (e) ao quadrado;

r é o comprimento da ligação iônica;

ε_o é a constante dielétrica da água = 80; e

4π são constantes.

É a alta constante dielétrica da água que contribui para a dissolução do NaCℓ. A interação H_2O – Na^+ e H_2O – $C\ell^-$, é forte, e, aos poucos, todos íons se encontram hidratados, ou seja, em solução, como mostra a Figura 67.

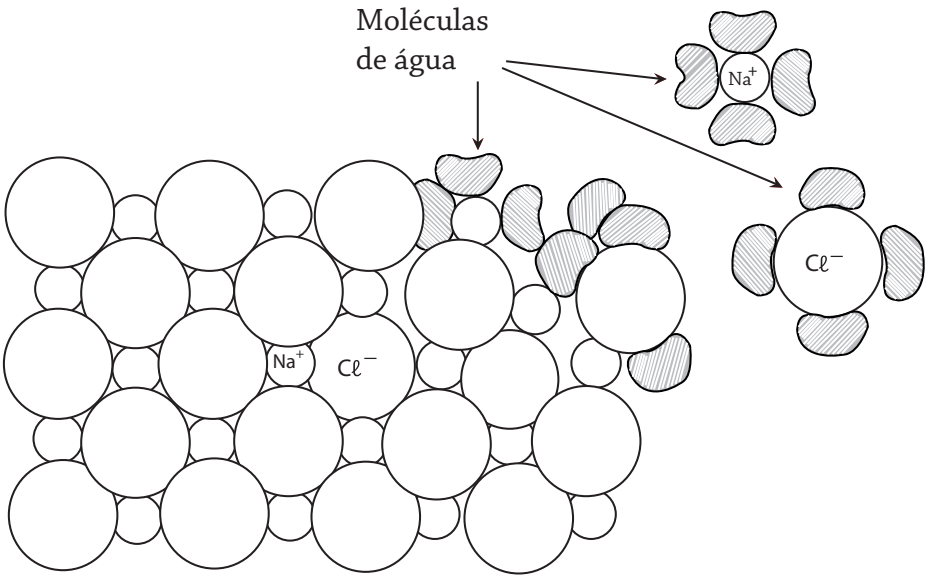


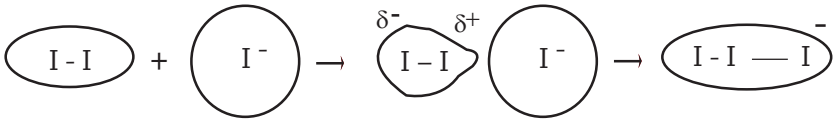
FIGURA 67 – Mecanismo de dissolução de um cristal de $NaC\ell_{(s)}$ em água

11.1.2 – Íon-dipolo induzido

Um exemplo clássico é a formação do íon I_3^- a partir da molécula I_2 e do íon I^- (iodeto). À aproximação do íon iodeto, I^-, a molécula de iodo sofre uma deformação de sua nuvem eletrônica e se apresenta como dipolo induzido.

$$I - I \quad + \quad I^- \quad \rightarrow \quad [I - I \text{ —— } I]^-$$

> Determine sua geometria usando a teoria das repulsões dos elétrons da camada de valência.



Nesse caso, a interação íon-dipolo induzido é forte o suficiente para estabelecer uma ligação (mais longa que a ligação covalente I-I). A espécie I_3^- interage com as moléculas polares H_2O, sendo essa solução conhecida como "tintura de iodo", de cor castanha, encontrada nas farmácias.

ATIVIDADE 19

Explique a interação $BF_3 + F^-$.

11.1.3 – Dipolo permanente - dipolo permanente

Um caso especial ocorre com moléculas que têm um hidrogênio ligado a átomo acentuadamente eletronegativo. Exemplos típicos são H_2O, NH_3, HF (e há muitos outros), em que a interação é denominada "ligação de hidrogênio". A importância dessa ligação é enorme, sobretudo para os organismos vivos. As proteínas, moléculas que desempenham inúmeras funções (enzimática, estrutural, fisiológica, motora etc.) são mantidas íntegras por meio de ligações de hidrogênio (além de outras como ligações S-S, iônicas etc.).

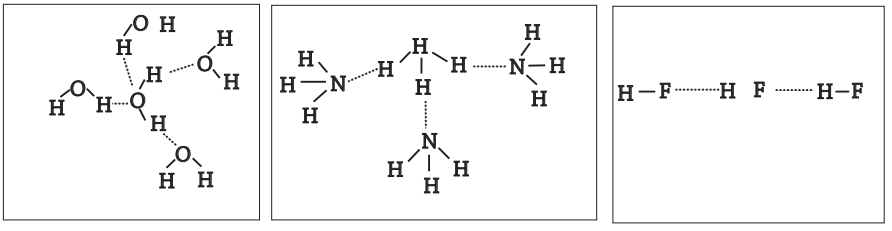


FIGURA 68 – Representação da ligação de hidrogênio em H_2O, NH_3 e HF

A água merece considerações a mais.

Temperatura de Ebulição: sem as ligações de hidrogênio, a água deveria ser gasosa à temperatura ambiente. O gráfico da Figura 69 mostra as temperaturas de ebulição, TE, dos compostos simples hidrogenados, formados por elementos de mesmo período. O efeito das ligações de hidrogênio se reflete nas altas TE para $H_2O(\ell)$, $HF(\ell)$ e $NH_3(\ell)$.

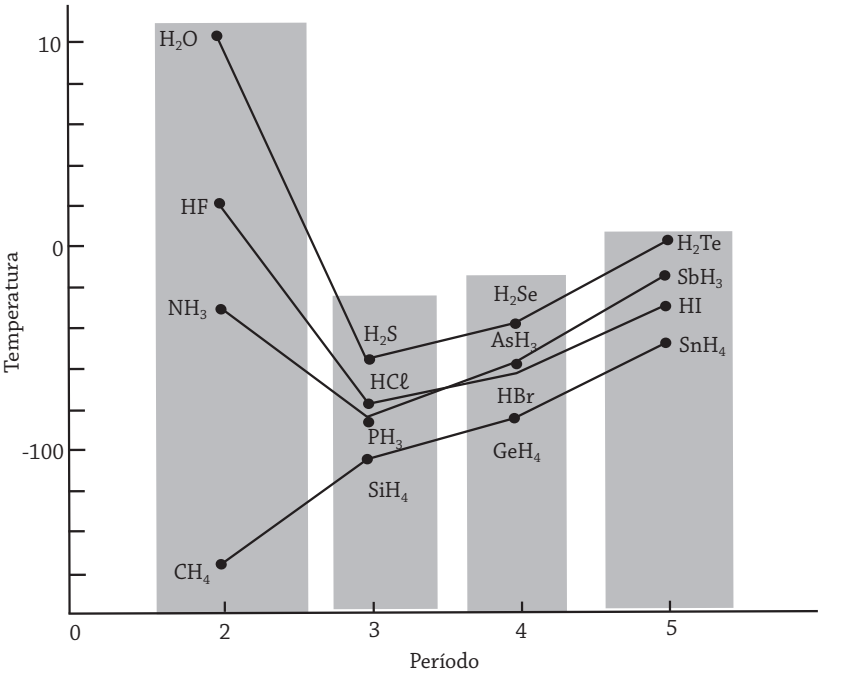


FIGURA 69 – Temperatura de ebulição para alguns compostos hidrogenados

Densidade da água: sabemos que a densidade da água líquida pura a 4,0°C é 1,0 g.mL^{-1}, e a densidade do gelo, a 0°C, é 0,917 g.mL^{-1}. Essa diferença é suficiente para que o gelo flutue na água líquida. Vejamos por que o gelo é menos denso. Já vimos que a molécula H_2O exibe geometria V e tem dois pares eletrônicos não ligantes no átomo de oxigênio cuja hibridação é sp^3. Portanto, ao estabelecer ligações de hidrogênio, define-se uma geometria tetraédrica distorcida com o oxigênio no centro (as ligações O-H são mais curtas que as ligações de hidrogênio).

A 0°C formam-se redes expandidas, com espaços hexagonais que se sobrepõem para formar o cristal de gelo. A separação das moléculas de água no gelo (sólido) explica o aumento do volume e conseqüente diminuição da densidade.

A 4,0°C, a água não está toda fundida: porções líquidas de água ocupam os interstícios da rede sólida, aumentando a quantidade de H_2O num determinado volume. Daí o aumento da massa e, portanto, da densidade.

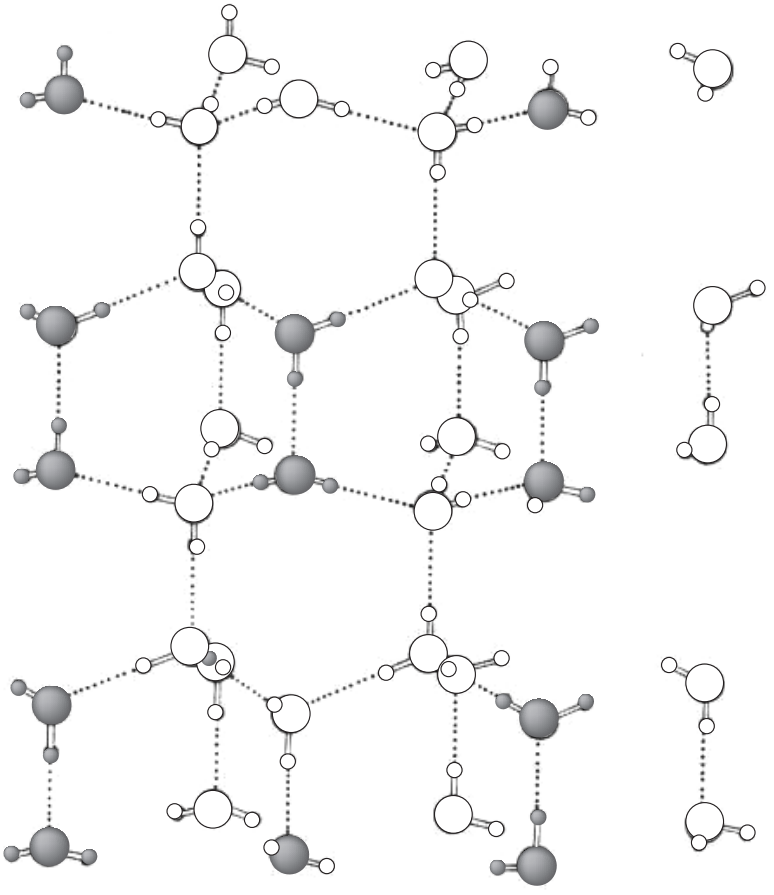


FIGURA 70 – Rede cristalina do gelo a 0°C (à esquerda) e a 4,0°C (à direita)

Para os organismos vivos dos lagos e mares congelados, o fato de o gelo flutuar é a garantia de sobrevivência. Abaixo da placa de gelo formam-se correntes que transportam nutrientes e oxigênio; além disso, a camada de gelo funciona como isolante térmico.

11.1.4 – Dipolo permanente-dipolo induzido

Essas interações são responsáveis pela dissolução de gases na água, como o $O_2(g)$, que é da ordem de 0,001% ou 10 ppm (partes por milhão), mas suficiente para suprir a demanda dos organismos vivos; o $N_2(g)$ e o $CO_2(g)$ são também bons exemplos.

A *polarização* de uma espécie apolar gera o dipolo induzido, e quanto maior a *polarizabilidade* melhor definido fica o dipolo induzido, de modo que a interação com a molécula polar se torna mais acentuada.

11.1.5 – Dipolo induzido-dipolo induzido

Os dipolos resultantes da repulsão das nuvens eletrônicas em moléculas apolares interagem com forças muito fracas. Em alguns casos, como o do

iodo, essas interações são suficientes para manter o I_2 sólido, num arranjo cristalino, à temperatura ambiente (até 25°C). Um pequeno aumento de temperatura indica que há energia para romper as ligações, e o iodo sublima. Outro exemplo bem conhecido é o gelo seco, CO_2(s), que também se cristaliza em baixa temperatura e sublima com pequeno fornecimento de energia. I_2(s) e CO_2(s) são exemplos de sólidos moleculares.

A intensidade das forças de interação foi avaliada experimentalmente; uma aproximação é mostrada a seguir.

Tabela 11.1
Energia das interações químicas, tipos de sólidos formados (para alguns casos) e propriedades gerais (para alguns casos)

Espécies químicas	Tipo de interação	Energia kJ molℓ^{-1}	Tipo de sólido formado	Propriedades gerais
Íon – molécula polar	Íon – dipolo permanente (Íon –DP)	40 – 600	Cristal	TF e TE variável
Moléculas polares	1) dipolo permanente-dipolo permanente (DP-DP)	5 – 25	Molecular	TF e TE baixas
	2) ligação de hidrogênio	4 – 40		
Molécula polar – molécula apolar	Dipolo permanente-dipolo induzido (DP-DI)	2 – 10		TF e TE muito baixas
Moléculas apolares	dipolo induzido dipolo induzido (DI-DI) ou forças de dispersão	0,05 – 10	Molecular	TF e TE muito baixas

UNIDADE 3

Soluções
Uma ferramenta do químico

Nesta unidade estaremos desenvolvendo os seguintes tópicos:

- Estudo das soluções.
- Preparação de soluções.
- Propriedades coligativas.
- Caráter ácido/básico/neutro das soluções.
- Ácidos e bases (fundamentos).

Dividimos esta unidade em 2 aulas. Procure aproveitá-las ao máximo e consulte a bibliografia complementar sempre que se fizer necessário.

AULA 12

Soluções
Uma ferramenta do químico

Objetivos:
- Identificar uma solução e seus componentes.
- Reconhecer as diferentes possibilidades de medir a concentração de uma solução.
- Preparar adequadamente uma solução.
- Relacionar e diferenciar as propriedades de uma solução e de seu solvente puro.

12.1 INTRODUZINDO O ESTUDO DE SOLUÇÕES: MISTURAS HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Na maioria dos casos, classificar uma mistura em homogênea e heterogênea é razoavelmente simples. Observe as imagens abaixo:



FIGURA 71 - a) Copo com água + areia b) Copo com água + sal de cozinha

Não há dúvida de que a figura à esquerda é uma mistura heterogênea. Já a da direita (água e sal) é uma mistura homogênea.

Mistura homogênea: consiste em dois ou mais compostos na mesma fase, ou seja, é completamente uniforme ao nível de partículas.

Mistura heterogênea: consiste em dois ou mais compostos em que as propriedades de uma parte são diferentes da outra ou apresentam uma textura desigual dos materiais.

Mas há casos em que essa classificação não é tão simples. Um exemplo clássico é o leite.

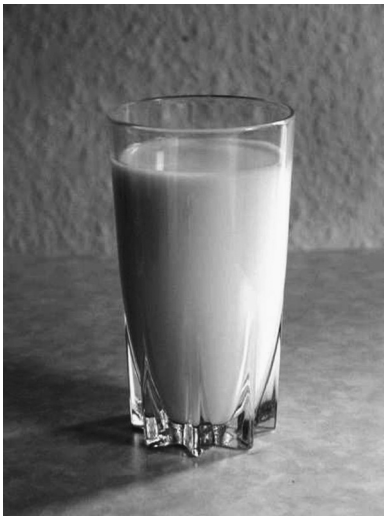


FIGURA 72 – Leite

Num primeiro olhar poderíamos classificá-lo como mistura homogênea. Definimos como mistura homogênea dois ou mais componentes em uma única fase. Poderíamos acrescentar que, para ser homogênea, nenhuma separação deveria ser observada.

Se deixarmos o leite em repouso, veremos a gordura se separar gradualmente. Isso indica que o leite não é uma mistura homogênea. A gordura do leite existe na forma de glóbulos com dimensões de partícula coloidal.

Esses glóbulos dispersos na fase aquosa representam um estado intermediário entre uma suspensão (caso da areia e da água) e uma solução; trata-se de uma emulsão.

Para uma mistura ser homogênea, sua composição deve ser a mesma em todas as partes da amostra. Tais misturas também são chamadas de *soluções*.

Poderíamos classificar as misturas como: soluções, suspensões e colóides. Ressalta-se que a classificação é apenas uma maneira de agrupar observando-se certos critérios.

12.2 SOLUÇÕES

Solução é uma mistura homogênea de dois ou mais compostos em uma única fase. Costuma-se tratar o componente presente em maior quantidade como *solvente* e o(s) componente(s) em menor quantidade como *soluto*.

Convivemos diariamente com inúmeras soluções. A gasolina, usada como combustível, com todos os seus aditivos; os refrigerantes, com o gás carbônico, os açúcares e os aditivos presentes; a solução salina (soro) usada em hospitais; produtos de limpeza à base de cloro ou amônia, entre outros. São todos exemplos de soluções nas quais o solvente é líquido.

Algumas soluções, no entanto, não envolvem solvente líquido. É o caso do ar que respiramos. Ele é uma mistura de *vários gases*. Também há soluções sólidas, como o ouro das jóias, que é uma liga de ouro e prata; e o aço, que é uma mistura de ferro e carbono, por exemplo.

Vamos nos deter, neste estudo, principalmente nas soluções cujo solvente é líquido. Por experiência, sabemos que a adição de soluto a um determinado líquido mudará suas propriedades físicas. Em regiões muito frias acrescenta-se um anticongelante ao radiador dos carros. Ele impedirá que o líquido congele, pois diminui sua *temperatura de fusão*, ou seja, muda uma das propriedades físicas do líquido.

Essas propriedades podem ser: a temperatura de fusão, a temperatura de ebulição, a pressão osmótica, a pressão de vapor e outras. Chamamo-las de *propriedades coligativas*, pois dependem apenas do número de partículas de soluto por molécula de solvente, e não da natureza das partículas.

O ar é uma mistura de gás nitrogênio (cerca de 78%), gás oxigênio (cerca de 21%), gás carbônico (cerca de 0,035%), umidade, alguns gases nobres etc.

A relação de número de partículas do soluto por moléculas de solvente expressa a *concentração*. Vejamos:





Figura 73 – a) Água de torneira b) Água do mar

Na água do mar há mais partículas de soluto por molécula de solvente do que na água de torneira. Então, dizemos que a água do mar é mais concentrada que a água de torneira.

As soluções são, aparentemente, iguais. Na água de torneira há sais dissolvidos, mas em pequena quantidade (máximo de 0,5 g/L). Na água do mar também há sais dissolvidos, porém, em quantidade maior que na água de torneira (média aproximada de 18 g/L).

12.2.1 – Unidades de concentração

Para analisar as propriedades coligativas, faz-se necessário medir as concentrações do soluto que expressem o número de moléculas ou de íons do soluto por molécula de solvente.

Há várias unidades que expressam essa concentração:

- Concentração em quantidade de matéria (mol/L);
- Molalidade;
- Normalidade;
- Porcentagem;
- Concentração comum;
- Fração Molar;
- Ppm (parte por milhão);
- Ppb (parte por bilhão).

Por recomendação da IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), e por praticidade, vamos nos ater a apenas três delas.

1ª) Porcentagem ou título (em massa de soluto)

Para calcular o percentual de massa do soluto, podemos construir uma regra de três, como foi feito para a estequiometria.

massa total da solução *corresponde a* 100%

massa do soluto *corresponde a* x%

Se colocarmos 6,0 g de NaCℓ(s) em 140,0 g de água, teremos:

massa de soluto = 6,0 g 146,0 g de solução *correspondem a* 100%

massa da solução = 146,0 g 6,0 g de soluto *correspondem a* x%

Resolvendo essa regra de três, determinamos que a concentração de soluto é 4,1% (massa/massa ou g/g) na solução final.

2ª) Concentração comum (g/L)

É a relação entre a massa do soluto, normalmente em gramas, e o volume da solução, em litros. O cálculo pode ser feito da seguinte maneira:

Massa do soluto *no* volume da solução

Massa do soluto *em* 1 Litro da solução

Ex: Ao colocar 6,0g de NaCℓ em 140,0mL de água, teremos:

6,0 g *em* 140,0 mL

x g *em* 1 Litro ou 1000 mL

Ao resolvermos, chegamos à concentração comum da solução, que é 42,85 g/mL.

A unidade internacional de quantidade de matéria é o moℓ.

3ª) Concentração em quantidade de matéria (moℓ/L)

É a relação entre o número de moℓ do soluto e o volume da solução, em litros. Para calcular, é necessário expressar a massa do soluto em moℓ.

1 mol *corresponde à* massa molar (ver Tabela Periódica)

x mol *corresponde à* massa de soluto

Após converter a massa do soluto em mol:

mol do soluto *no* volume da solução

x mol do soluto *em* 1 Litro ou 1000 mL

ex: Ao colocar 6,0 g de NaCl em 140,0 mL de água, teremos 1 mol de NaCl = 58,45g

1 mol *corresponde a* 58,45 g

x mol *corresponde a* 6,0 g

x= 0,103 mol

Assim: 0,103 mol *contido em* 140,0 mL

x mol *contido em* 1000 mL

Calculando, veremos que a concentração molar dessa solução será, aproximadamente, 0,735 mol/L.

ATIVIDADE 20

1- Calcule a concentração em porcentagem, em g/L e em quantidade de matéria de 200,0 mL de uma solução de NaOH preparada usando 8,0 g do soluto.

2- Qual será a concentração, em quantidade de matéria, da solução preparada usando 500,0 mL de água e 70,5g de $CuSO_4$ sólido? Considere que o soluto não interfere no volume da solução.

3-Para limpar uma máquina agrícola, o agricultor preparou uma solução com 4,0 L de água e 400,0 g de NaOH(s). Considerando que o soluto usado é puro e que não interfere no volume da solução, qual é a concentração dessa solução em porcentagem?

4- Uma solução é obtida dissolvendo-se 1,25 g de C_2H_5OH em 11,6 g de água. Para ela, calcule:

a) a porcentagem em massa de C_2H_5OH;

b) a concentração em quantidade de matéria.

12.3 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Agora que já conhecemos um pouco mais sobre concentração, vamos tentar entender algumas propriedades físicas das soluções.

O que significa o termo *coligativas*?

Essa palavra, derivada do latim, significa reunidas ou ligadas entre si. Ao falarmos de propriedades *coligativas* estamos nos referindo a algumas propriedades físicas comuns a todas as soluções.

Sabemos que as propriedades de uma solução diferem consideravelmente das propriedades do solvente puro. Elas dependem, principalmente, da concentração das partículas do soluto, e não da natureza dessas partículas.

Entre essas propriedades estão a pressão de vapor, a pressão osmótica, a elevação da temperatura de ebulição e o abaixamento da temperatura de congelamento. Isso significa que qualquer solução aquosa contendo 0,5 moℓ de partículas de soluto por litro, terá a mesma pressão de vapor, pressão osmótica, temperatura de ebulição ou temperatura de congelamento. E isso independe da natureza química das partículas do soluto.

ATIVIDADE 21

Faça o seguinte experimento (você precisará da ajuda de alguém):

a) Coloque 4 guardanapos de papel próximos.

b) Pingue, ao mesmo tempo, três gotas de água, álcool, acetona e éter, respectivamente, nos quatro guardanapos.

c) Observe e marque o tempo que cada material gasta para evaporar completamente.

d) O tempo foi o mesmo? O que isso significa?

12.3.1 – O que é pressão de vapor?

Essa tendência que as moléculas têm de entrar na fase de vapor a uma determinada temperatura, é chamada de *volatilidade*. Quando se estabelece um equilíbrio entre a quantidade de vapor e de líquido, então a substância tende a diminuir ou cessar a evaporação ou, como seria mais correto falar, a taxa de condensação é igual à taxa de evaporação. Esse equilíbrio é denominado *pressão de vapor*.

Essa tendência que as moléculas têm de entrar na fase de vapor a uma determinada temperatura é chamada de *volatilidade*. Quando se estabelece um equilíbrio entre a quantidade de vapor e de líquido,

então a substância tende a diminuir ou cessar a evaporação ou, como seria mais indicado falar, a taxa de condensação é igual à taxa de evaporação. Esse equilíbrio é denominado *pressão de vapor*.

Abaixamento da pressão de vapor

Quando preparamos uma solução, a pressão de vapor sobre a solução é diferente da pressão de vapor sobre o solvente puro. Já se observou que a pressão de vapor sobre a solução é mais baixa do que a pressão de vapor do solvente puro. Isso acontece devido ao aumento das forças químicas de interação.

12.3.2 – O que é osmose?

Osmose é considerada como o movimento das moléculas de solvente através de uma membrana semipermeável, de uma região de concentração de soluto mais baixa para uma região de concentração de soluto mais alta. A pressão exercida pelo solvente em direção à solução mais concentrada é chamada de *pressão osmótica*.

ATIVIDADE 22

Faça o seguinte teste:

a) Coloque, em duas provetas (ou outro recipiente de vidro) duas cenouras de tamanhos semelhantes.

b) Cubra uma delas com água de torneira (solução *hipotônica* em relação à cenoura) e a outra com uma solução concentrada de água e sal de cozinha (solução *hipertônica* em relação à cenoura).

c) Após algumas horas, observe o que acontece.

Parte da água contida na cenoura migrará para a solução concentrada estabelecendo um equilíbrio. É claro que esse equilíbrio nunca será totalmente estabelecido, mas a osmose acontece visando a esse equilíbrio.

A pressão osmótica depende, então, da diferença no número de partículas nas duas soluções que estão separadas pela membrana semipermeável. Quanto mais concentrada for uma solução, maior será a pressão osmótica exercida pelo solvente da solução menos concentrada.

A solução hipotônica é menos concentrada em relação a uma solução tomada como referência. Neste caso, o solvente migrará no sentido da solução de referência (mais concentrada). Ao contrário, se a solução for hipertônica, mais concentrada do que aquela tomada como referência, o solvente migrará no sentido da solução hipertônica, que é mais concentrada. Se as duas soluções têm a mesma concentração, elas são isotônicas e estão em equilíbrio, mesmo ocorrendo fluxo de solvente.

Importante

Você já deve ter ouvido que é aconselhável lavar os olhos com água boricada. Trata-se de uma solução isotônica. Assim, ao entrar em contato com os olhos, tende a não haver troca de sais ou íons.

12.3.3 – O que é temperatura de ebulição?

À medida que fornecemos calor a um determinado líquido, a velocidade de evaporação aumenta, promovendo o afastamento dos gases da atmosfera.

Fornecendo quantidade suficiente de calor, chegaremos a uma temperatura na qual a pressão de vapor do líquido iguala-se à pressão atmosférica e, neste caso, a temperatura do líquido não mais aumentará.

Portanto, a *temperatura de ebulição* de um líquido é a temperatura na qual a pressão de vapor é igual à pressão externa.

Alguns livros simplificam este conceito dizendo que temperatura de ebulição é aquela na qual um líquido passa do estado líquido para o estado gasoso. Esse é um conceito errôneo, já que a água, por exemplo, evapora em qualquer temperatura. A temperatura mais alta em que ela se mantém no estado líquido, numa pressão normal, seria uma definição aceitável para temperatura de ebulição.

Ao acrescentarmos soluto e sendo ele menos volátil, ocorrerá uma mudança na temperatura de ebulição. Um solvente não volátil faz baixar a pressão de vapor. Ao baixar a pressão de vapor, torna-se necessário fornecer mais calor para que o solvente evapore. Isso eleva a *temperatura de ebulição*.

Portanto, uma solução cujo soluto é menos volátil que o solvente terá uma *temperatura de ebulição* maior do que o solvente puro.

12.3.4 – O que é temperatura de congelamento?

Para uma substância pura, a temperatura de congelamento é a mesma que a temperatura de fusão. Então, para a água, se considerarmos uma redução gradativa da temperatura ambiente, chega-se a uma temperatura na qual a água não mais se mantém no estado líquido, solidificando-se. Esta é a temperatura de congelamento.

Ao compararmos uma solução e o seu solvente puro, podemos perceber que na solução ocorre um abaixamento da temperatura de congelamento.

É comum, em regiões muito frias, a adição de um anticongelante aos combustíveis dos carros. A função do mesmo é baixar o ponto de congelamento, impedindo que o combustível congele na temperatura que congelaria na ausência dessa substância. Ao aumentar o número de partículas na solução ocorre o abaixamento da temperatura de congelamento e/ou de fusão.

12.4 PREPARANDO SOLUÇÕES

Uma tarefa importante do químico e do professor de Química é preparar determinados volumes de soluções de concentração desejada. E essa preparação sempre vai depender do tipo de soluto a ser usado. Vamos considerar, neste item, os solutos sólidos, a diluição de soluções e os solutos líquidos concentrados. Vejamos, então, cada um deles separadamente.

Para preparar soluções, é sempre aconselhável usar vidrarias cujas medidas sejam mais exatas; essas vidrarias são ditas *volumétricas*. Quando a água é o solvente, é aconselhável destilá-la antes de usá-la.

12.4.1 - Preparo de soluções a partir de um soluto sólido

Os reagentes encontrados no laboratório têm a denominação *P.A.* (para análise). Isso significa que são considerados puros. São esses reagentes que vamos usar no preparo de soluções.

1º) Porcentagem ou título

Vamos supor que você queira preparar 250,0 mL de uma solução de NaOH cuja concentração seja 10 %, ou 10,0g de NaOH em 100,0 mL de solução (p/vol.). Vamos precisar do NaOH(s), água destilada e um balão de vidro. E, ainda, será necessário pesar a quantidade calculada de NaOH.

10,0 g de NaOH(s)	*em*	100,0 mL de solução
x g de NaOH (s)	*em*	250,0 mL de solução

$$x = \frac{10{,}0g \times 250mL}{100mL}$$

$$x = 25{,}0 \text{ g de NaOH}$$

Conhecendo a massa necessária, pesamos cuidadosamente, numa balança, esses 25,0 g de NaOH. Após, transferimos o soluto para o balão volumétrico de 250,0 mL. Colocamos água destilada suficiente para dissolver o soluto. Então, completamos o volume até exatamente a marca dos 250 mL.

Pronto! Temos 250,0 mL de solução 10% de NaOH (p/vol.)

2º) Concentração comum (g/L)

Agora, vamos preparar 100,0 mL de uma solução de NaOH de concentração 60,0 g/L.Nesse caso, o cálculo também é simples:

60,0g de NaOH	em	1 L
x g de NaOH	em	100,0 mL

Lembremos que, para resolver a regra de três, é aconselhável usar as mesmas unidades. Então:

60,0 g de NaOH	em	1000,0 mL
x g de NaOH	em	100,0 mL

$$x = \frac{60{,}0\,g \times 100\,mL}{1000\,mL}$$

$$x = 6{,}0\ g \text{ de NaOH}$$

Neste caso, vamos medir, na balança, com cuidado, os 6,0 g de NaOH e transferi-los para um balão volumétrico de 100,0 mL. Acrescentamos água destilada suficiente para dissolver o soluto e, a seguir, completamos o seu volume até, exatamente, a marca de 100 mL. Teremos preparado, então, 100,0 mL de solução de NaOH, de concentração 60 g/L.

3º) Concentração moℓ/L

Supondo que queiramos preparar 250,0 mL de uma solução de NaOH 0,5 moℓ/L.

Para preparar uma solução 1 moℓ/L, temos que usar a massa de 1 moℓ, calculado pela massa atômica e dissolver até completar 1,0 L de solução. Então, podemos dizer que:

1 moℓ *em* 1 L de solução *terá concentração* 1 moℓ/L

Podemos sempre usar a relação acima.

No caso do preparo de 250,0 mL de solução 0,5 moℓ/L, teremos:

1 moℓ	*em*	1 L de solução	*terá conc.*	1 moℓ/L
x moℓ	*em*	250,0 mL	*terá conc.*	0,5 moℓ/L

Substituindo o valor de 1moℓ, teremos:

40,0 g *em* 1 L de solução *terá conc.* 1 moℓ/L

x g *em* 250,0 mL *terá conc.* 0,5 moℓ/L

Podemos resolver parcialmente, desconsiderando o volume. Assim, para 1 litro, teríamos:

1 moℓ *corresponde a* 40,0 g

0,5 moℓ *corresponde a* x g

$$x = \frac{0{,}5\, mo\ell \times 40{,}0 g}{1 mo\ell}$$

$$x = 20{,}0 \text{ g}$$

Como queremos 250,0 mL, então:

20,0 g *para* 1000 mL

x g *para* 250,0 mL

$$x = \frac{20{,}0 g \times 250 mL}{1000 mL}$$

$$x = 5{,}0 \text{ g de NaOH}$$

Novamente, teremos que pesar essa quantidade de soluto, transferi-lo para o balão volumétrico e completar o volume até a marca de 250,0 mL.

12.4.2 – Preparo de solução a partir de um soluto líquido de concentração conhecida, em moℓ/L: diluição

Consideremos que a 500 mL de uma solução de concentração 1 moℓ/L sejam acrescentados mais 500 mL de água. A quantidade de soluto permanece a mesma. Se o volume da solução dobrou, a concentração caiu pela metade. Então, teremos 1000 mL de solução 0,5 moℓ/L.

Seguindo esse raciocínio, sempre teremos a seguinte relação:

$$V_i \times C_i = V_f \times C_f$$

em que:

V_i é o volume da solução mais concentrada;

C_i é a concentração da solução mais concentrada;

V_f é o volume da solução a ser preparada;

C_f é a concentração da solução a ser preparada.

Consideremos o preparo de 100,0 mL de solução de NaOH 0,3 moℓ/L dispondo apenas de outra solução de concentração 1 moℓ/L de NaOH. Quanto deve ser usado dessa solução?

V_i = ?

C_i = 1 moℓ/L

V_f = 100 mL

C_f = 0,3 moℓ/L

$$V_i \times 1\ \text{mo}\ell/\text{L} = 100\ \text{mL} \times 0{,}3\ \text{mo}\ell/\text{L}$$

$$V_i = \frac{100\text{mL} \times 0{,}3\text{mo}\ell/\text{L}}{1\text{mo}\ell/\text{L}} \Rightarrow V_i = 30\ \text{mL}$$

Neste caso devemos medir 30 mL de solução 1 moℓ/L de NaOH, de preferência com uma pipeta, e transferi-la para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada até o traço de aferição. A concentração final da solução será 0,3 moℓ/L.

12.4.3 – Preparo de solução a partir de um soluto líquido concentrado, para o qual conhecemos pureza e densidade

Um caso especial refere-se ao preparo das soluções a partir de ácidos concentrados. Normalmente, a concentração é expressa em *título, pureza* ou *porcentagem* (massa/volume). A densidade é informada no rótulo.

Com essas informações, é possível preparar a solução. Vejamos, então, como calcular essa concentração.

O rótulo de um frasco de ácido sulfúrico informa: d = 1,728, título ou pureza = 98% (massa/volume).

Considerando a densidade:

1,728 g em 1 mL

x g em 1000 mL

$$x = \frac{1{,}728\,g \cdot 1000\,mL}{1\,mL} \qquad x = 1728{,}00\ g$$

Considerando o título:

1728,00 g corresponde a 100%

x g corresponde a 98%

$$x = \frac{1728\,g \times 98\%}{100\%} \qquad x = 1693{,}44\ g$$

Considerando o mol:

98g *é a massa de* 1 mol

1693,44 *será a massa de* x mol

$$x = \frac{1\,mol \times 1693{,}44\,g}{98\,g} \qquad x = 17{,}28\ mol$$

Portanto, a concentração da solução de ácido sulfúrico é 17,28 mol/L. Assim, podemos calcular o volume necessário para preparar a solução que queremos por diluição.

Suponhamos o preparo de 100 mL de solução de ácido sulfúrico 1 mol/L usando a solução de ácido cuja concentração foi calculada.

V_i = ?

C_i = 17,28 mol/L

V_f = 100 mL

C_f = 1 mol/L

$$V_i \times 17{,}28\ mol/L = 100\ mL \times 1\ mol/L$$

$$V_i = \frac{100mL \times 1mol/L}{17{,}28mol/L} \qquad \Rightarrow \quad V_i = 5{,}79\ mL$$

Por se tratar de uma solução ácida concentrada, alguns cuidados especiais são necessários A diluição do ácido em água é um processo

exotérmico. Se adicionarmos água ao ácido concentrado, a quantidade de calor gerada é tão grande que pode ocorrer projeção da solução ácida queimando quem esteja por perto. Para evitar isso, o correto é sempre adicionar o ácido lentamente sobre a água, para preparar uma solução diluída.

Então, os 5,79 mL de ácido devem ser adicionados num certo volume de água inferior ao desejado. A seguir, essa mistura é transferida para o balão de 100 mL completando o volume até o traço de aferição.

ATIVIDADE 23

Resolva os exercícios abaixo:

1. Descreva como você prepararia 220 mL de solução de KOH 0,5 moℓ/L começando com:

a) KOH sólido.

b) KOH 1,25moℓ/L.

2. Como professor de Química, você terá que preparar, para os seus alunos usarem, 1,5 L de HNO_3 0,25 moℓ/L diluindo o HNO_3, cuja concentração é 16 moℓ/L.

a) Que volume de ácido concentrado é necessário?

b) Supondo que os volumes sejam aditivos, que volume de água deve ser usada na diluição?

c) Que cuidados você deve ter ao misturar o ácido e a água?

3. Em um de seus experimentos no laboratório, você recebe uma solução de $CuSO_4$ cuja concentração é 0,15 moℓ/L. Se você misturar 6,00 mL dessa solução com água, até completar 10,00 mL, qual será a nova concentração dessa solução de $CuSO_4$?

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BARROS,H. L.C. *Química geral*: forças intermoleculares, sólidos e soluções (FISS). Belo Horizonte: Editora UFMG, 1993.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. *Química e reações químicas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. v. 1.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

RUSSELL, J.B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

AULA 13

Caráter ácido, básico e neutro das soluções

Objetivos:
- Identificar e diferenciar as teorias que classificam ácidos e bases.
- Reconhecer que os íons dissolvidos podem afetar o caráter ácido/base de uma solução.

13.1 INTRODUÇÃO

A natureza química das soluções depende das espécies presentes. No caso das espécies serem íons, as soluções podem ser ácidas, básicas ou neutras. Assim sendo, vamos nos deter no entendimento do que são ácidos e bases, no equilíbrio dos íons que os representam, nas soluções e no pH.

13.2 ÁCIDOS E BASES

Os ácidos e as bases são duas classes importantes e têm propriedades características. Robert Boyle, no século XVII, introduziu os indicadores no laboratório para determinar a natureza ácida e básica das soluções. Dentre os indicadores, o papel de tornassol é conhecido de longa data: o tornassol azul fica vermelho em solução ácida e volta a ser azul em solução básica; o tornassol vermelho fica azul em solução básica e volta a ser vermelho na solução ácida. Este é um modo de conceituar ácidos e bases do ponto de vista operacional, ou seja, pelo comportamento em solução aquosa. Do ponto de vista estrutural, três teorias foram propostas.

13.2.1 – Teoria da dissociação de Arrhenius

Ácido é conceituado como sendo uma substância que, em solução aquosa, se dissocia e libera um íon hidrogênio (próton) H^+. Hoje se sabe que a espécie catiônica é o íon hidrônio H_3O^+.

Base é uma substância que, em solução aquosa, se dissocia e libera a espécie OH^-, ou íon hidroxila.

Para Arrhenius, o solvente é necessariamente a água, e a condição é que ocorra dissociação. A extensão da dissociação pode ser medida pela constante de dissociação: K_a para os ácidos, e K_b para as bases. Os valores dessas constantes expressam a *força* do ácido e da base. Por exemplo, para ácidos fortes:

$$HC\ell\,(g) \;+\; H_2O\,(\ell) \;\rightarrow\; H_3O^+(aq) \;+\; C\ell^-\,(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+\,(aq)]\;[C\ell^-(aq)]}{[HC\ell\,(aq)]} = \infty$$

Como a dissociação é praticamente total, Ka = ∞, a concentração de H_2O é considerada constante e não aparece na expressão.

Para bases fortes:

$$NaOH\,(s) \;+\; H_2O\,(\ell) \;\rightarrow\; NaOH(aq)$$

$$NaOH(aq) \;\rightarrow\; Na^+(aq) \;+\; OH^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[Na^+\,(aq)]\;[OH^-(aq)]}{[NaOH\,(aq)]}$$

Como a dissociação é quase total, $K_b = \infty$, K_a e K_b não têm unidades. Como dependem da temperatura, os valores são calculados para T= 25°C.

Ácidos e bases fracos ionizam-se parcialmente. Por exemplo:

$$H_3C - COOH(aq) \rightleftarrows H_3C - COO^-\,(aq) \;+\; H^+\,(aq);$$

$$K_a = \frac{[H_3COO^-]\;[H^+]}{[H_3C - COOOH]} \cong 2{,}0 \times 10^{-5}$$

Predominam as moléculas de ácido acético hidratadas.

$$NH_3(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq);$$

$$K_a = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \cong 2{,}0 \times 10^{-5}$$

Na solução, predominam as espécies $NH_3(aq)$.

Uma crítica à Teoria de Arrhenius é a limitação do solvente (água) e o conceito de neutralização, que só reconhece como neutralização a reação entre:

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell)$$

Sua teoria foi expandida para outros solventes, e o conceito de ácido e de base foi ampliado.

13.2.2 – Teoria do sistema-solvente: expansão da teoria de Arrhenius

Segundo esta teoria, o solvente se auto-ioniza e produz cátions, que correspondem ao ácido, e ânions, que correspondem à base. O primeiro exemplo é a própria água:

$$H_2O(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

Outros exemplos:

$$NH_3(\ell) + NH_3(\ell) \rightleftarrows \underset{\text{íon amônio}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{íon amideto}}{NH_2^-(aq)}$$

$$H_2SO_4(aq) + H_2SO_4(aq) \rightleftarrows H_3SO_4^+(aq) + HSO_4^-(aq)$$

Vemos que uma das moléculas transfere um H^+ para a outra.

Mesmo expandindo a Teoria de Arrhenius (anunciada em 1884) para outros solventes, o modelo ou os conceitos ainda são restritos, o que não impediu o reconhecimento da contribuição de Arrhenius, que recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1903.

Em 1923, duas outras teorias foram anunciadas quase que ao mesmo tempo.

13.2.3 – Teoria de Brönsted e Lowry

Segundo esta teoria, os conceitos de ácido e base também se apóiam na existência do íon H^+ ou H_3O^+. Retomemos o HCℓ como exemplo.

Pela teoria de Arrhenius, em presença de água, ocorre a dissociação em íon H^+ e $C\ell^-$, tornando a solução ácida:

$$HC\ell(aq) \rightarrow H^+(aq) + C\ell^-(aq)$$

Em 1923, J. N. Brönsted, em Copenhagen (Dinamarca), e J.M. Lowry, em Cambridge, (Inglaterra), independentemente, sugeriram um novo conceito para ácidos e bases. Segundo eles, há uma transferência de íons hidrogênio de uma espécie para outra. A espécie que libera ou doa íons hidrogênio é o ácido; já a que aceita é a base.

$$\text{Ex: } HC\ell(aq) + H_2O(\ell) \rightleftarrows C\ell^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

ácido base

Examinando o segundo membro da equação, a espécie $C\ell^-_{(aq)}$ pode receber um íon H^+ (forma $HC\ell_{(aq)}$); e o $H_3O^+_{(aq)}$ pode ceder um íon H^+ (forma H_2O). Dessa forma, surge um novo conceito: o par ácido/base conjugado.

$$HC\ell(aq) + H_2O(\ell) \rightleftarrows C\ell^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

ácido 1 base 2 base 1 ácido 2

Então, $HC\ell/C\ell^-$ formam um par ácido/base conjugado e H_2O/H_3O^+ formam um par ácido/base conjugado

$$H_2O(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftarrows OH^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

ácido 1 base 2 base 1 ácido 2

Vemos que a água é um ácido e uma base de Brönsted-Lowry. Dizemos que é *anfiprótica*.

Nesses equilíbrios há dois ácidos e duas bases. Em cada par ácido/base conjugado, ácido e base diferem por um íon H^+. Segundo Brönsted e Lowry, a neutralização ocorre por transferência de um íon H^+ entre dois pares ácido/base conjugados. Ao contrário da neutralização de Arrhenius, os produtos não são espécies neutras.

Outros exemplos:

Ácido conjugado		**Base conjugada**	
Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Ácido clorídrico	$HC\ell$	Íon cloreto	$C\ell^-$
Íon amônio	NH_4^+	Amônia	NH_3

De acordo com Brönsted e Lowry, o equilíbrio que se estabelece após a hidrólise de uma espécie ácida ou básica está deslocado no sentido da formação do ácido e da base mais fracos. As duas bases competem pelo íon H^+, e o resultado dessa competição define as forças dos ácidos e das bases.

$$\underset{\text{ácido 1}}{HNO_2(aq)} + \underset{\text{base 2}}{H_2O(\ell)} \rightleftarrows \underset{\text{base 1}}{NO_2^-(aq)} + \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+(aq)}$$

Suponhamos que o equilíbrio está deslocado para a direita. Nesse caso, a base 1 é mais fraca do que a base 2, e o ácido 1 é mais forte do que o ácido 2.

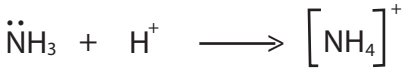
Suponhamos que o equilíbrio está deslocado para a esquerda. Neste segundo caso, a base 1 é mais forte do que a base 2, e o ácido 1 é mais fraco do que o ácido 2.

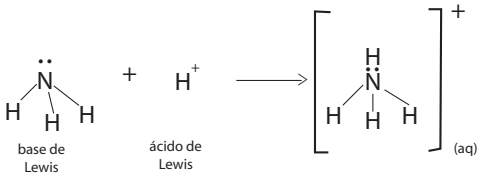
Concluindo: num par ácido/base conjugado, se a base é fraca, o ácido é forte; e ao contrário, se a base é forte, o ácido é fraco.

13.2.4 – Teoria de Lewis

Em 1923, no mesmo ano que Brönsted e Lowry propuseram a definição de ácidos e bases baseados na transferência de íons H^+, G. N. Lewis, químico americano, propôs uma definição ainda mais abrangente, sem recorrer aos íons H^+ ou H_3O^+, e sim à estrutura eletrônica e ao conceito de orbital.

Lewis definiu o ácido como uma espécie que tem orbital disponível para receber um par de elétrons; e a base como uma espécie que tem um par de elétrons que pode ser compartilhado com o ácido, via orbital vazio.

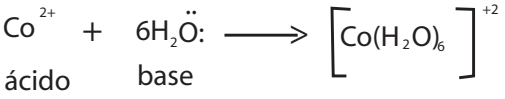




Quando ácido e base de Lewis reagem, estabelece-se uma ligação covalente coordenada. Podemos concluir que cátions metálicos são ácidos de Lewis e que toda espécie química que tem par de elétrons (não ligantes) é uma base de Lewis.

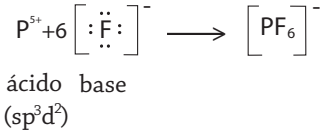
EXEMPLO

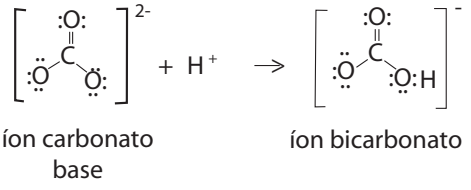




Recorremos à Teoria da Ligação de Valência (TLV), que trata da hibridação dos orbitais atômicos: Co^{+2} apresenta seis orbitais do tipo d^2sp^3 e pode se coordenar com seis moléculas de água, que têm pares de elétrons disponíveis.

Outros exemplos:





13.3 RETOMANDO A DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA

Como vimos, uma solução com excesso de íons H^+ é considerada ácida e, com excesso de íons OH^-, básica.

No caso da água pura, sua dissociação, que ocorre até certo ponto, é representada por:

$$H_2O(\ell) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$$

Somente uma pequena fração do número total de moléculas de água se dissocia. Talvez, em torno de 1 em 500 milhões.

A água pura é considerada neutra porque libera a mesma quantidade de íons H^+ e OH^-. Uma solução aquosa de NaCℓ, por exemplo, contém os íons $Na^+(aq)$ e $C\ell^-(aq)$ além dos íons H^+ e OH^- resultantes da dissociação da água. Neste caso, a solução é neutra. Ao acrescentar HCℓ à água neutra, ocorre a dissociação do ácido em íons H^+ e $C\ell^-$ e, neste caso, haverá um excesso de íons H^+ em relação aos íons OH^-. A solução, portanto, é ácida.

Adicionando NaOH à água neutra, ocorre a dissociação da base em íons Na^+ e OH^-, havendo um excesso de íons OH^- em relação aos íons H^+. Portanto, a solução é básica. Resumindo:

$$[\ H^+\ ] = [OH^-\ ] \text{ solução neutra;}$$

$$[\ H^+\ ] > [OH^-\ ] \text{ solução ácida ;}$$

$$[\ H^+\ ] < [OH^-\ ] \text{ solução básica.}$$

Teoricamente, à medida que a concentração de um desses íons aumenta, a do outro tende a diminuir, proporcionalmente. Desse modo, o produto deve permanecer constante. As concentrações de H^+ e OH^- foram determinadas experimentalmente para a água.

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \text{determinado experimentalmente}$$

13.4 UMA ESCALA PARA MEDIR A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES

Já vimos que a acidez ou a basicidade de uma solução são determinadas pela concentração de íons H^+.

Em 1909, Sörensen propôs o termo pH, significando o potencial hidrogeniônico, definido como o logarítimo negativo da concentração de íons hidrogênio.

$$pH = -\log [H^+]$$

ATIVIDADE 24

Observe o quadro abaixo e preencha o valor de pH de cada uma das soluções.

Solução	$[\ H^+]$	$[OH^-]$	pH
NaOH 1mol/L	10^{-10}	10^{-4}	
HCℓ 0,1 mol/L	10^{-1}	10^{-13}	
H_2SO_4 1mol/L	10^{0}	10^{-14}	
NaCℓ 1mol/L	10^{-7}	10^{-7}	
$Mg(OH)^2$ 0,01 mol/L	10^{-12}	10^{-2}	

O quadro a seguir mostra o pH de alguns líquidos bem conhecidos:

Líquido	pH	Líquido	pH
Água do mar	8,3	Vodca	4,8 – 6,4
Sangue humano	7,3 – 7,5	Cerveja	4,0 – 5,0
Água potável	6,5 – 8,0	Suco de tomate	3,5
Saliva humana	6,5 – 7,5	Vinagre	3,0
Leite de vaca	6,3 – 6,6	Vinho	2,8 – 3,8
Urina humana	4,8 – 8,4	Suco de limão	2,2 – 2,4

13.4.1 – A força dos ácidos

De acordo com Arrhenius e Brönsted e Lowry, ácidos liberam íons H^+ ou H_3O^+ em água. Alguns ácidos dissociam-se completamente em água e, por isso, são fortes.

$$HC\ell\,(aq) \rightarrow H^+(aq) + C\ell^-(aq), \quad K_a = \infty$$

Outros se dissociam parcialmente e são, portanto, ácidos fracos.

$$HC\ell O(aq) \rightleftarrows H^+(aq) + C\ell O^-(aq), \quad K_a = 4{,}0 \times 10^{-8}$$

No quadro a seguir encontram-se exemplos de ácidos fortes e fracos.

Ácido Forte	Fórmula Molecular	Ácido Fraco	Fórmula Molecular
Ácido clorídrico	$HC\ell$	Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido bromídrico	HBr	Ácido pirúvico	$HC_3H_3O_3$
Ácido iodídrico	HI	Ácido fluorídrico	HF
Ácido nítrico	HNO_3	Ácido nitroso	HNO_2
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ácido lático	$HC_3H_5O_3$
Ácido perclórico	$HC\ell O_4$	Ácido acético	$HC_2H_3O_2$
		Ácido carbônico	H_2CO_3

13.4. 2 – A força das bases

Segundo Arrhenius, uma base libera íons OH^- em solução. A base que se dissocia completamente em água é uma base forte.

$$NaOH(s) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq), \quad K_b = \infty$$

São bases fortes aquelas que têm a hidroxila ligada aos metais alcalinos (grupo 1 da Tabela Periódica), LiOH, NaOH, KOH, RbOH e CsOH; e aos metais alcalino terrosos (grupo 2), $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ e $Ba(OH)_2$.

Bases fracas não fornecem íons hidroxila diretamente por dissociação, mas pela reação dessa base com a água.

$$NH_3(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow NH_4^+(aq) + OH^-(aq), \quad K_b = 2{,}0 \times 10^{-5}$$

13.4.3 – Propriedades ácido-base das soluções salinas

É fácil reconhecer uma solução de HI ou HNO_3 como ácida e uma solução de NaOH ou NH_3 como básica. Mas, e uma solução aquosa de $NaNO_3$, será ácida, básica ou neutra?

Consideremos:

$$NaNO_3(aq) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

É possível fazer uma previsão teórica com base em algumas regras:

- soluções aquosas de sais derivados de ácidos e bases fortes são neutras;
- soluções aquosas de sais cujos ânions derivam de ácidos fracos são básicas;
- soluções aquosas de sais cujos cátions derivam de bases fracas são ácidas.

O fundamento teórico dessas regras está baseado na teoria ácido-base de Brönsted e Lowry. Vejamos alguns exemplos no quadro a seguir.

Sal	Cátion	Ânion	Solução do sal
Na_3PO_4	Na^+	PO_4^{3-}	básica
$KC\ell O_4$	K^+	$C\ell O_4^-$	neutra
$Zn(NO_3)_2$	Zn^{+2}	NO_3^-	ácida
NH_4I	NH_4^+	I^-	ácida

ATIVIDADE 25

1- Qual é o pH de uma solução de HCℓ cuja concentração seja 2,6 x 10^{-2} moℓ/L?

2- (UFMG) Certa água mineral tem pH = 4,60, segundo as informações no rótulo. Todas as afirmativas sobre essa água estão corretas , exceto:

a. Contém excesso de íons positivos.

b. Contém H^+ numa concentração entre 1 x 10^{-4} moℓ/L e 1 x 10^{-5} moℓ/L.

c. Contém mais íons H^+ do que OH^-

d. É levemente ácida

e. É uma solução

Explicite o erro da alternativa.

3- Um certo vinho de mesa tem pH 3,4. Qual é a concentração do íon hidrônio no vinho? A bebida é ácida ou básica?

Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química*. Porto Alegre: Bookman, 2000.

BARROS, H. L. C. *Química geral*: forças intermoleculares, sólidos e soluções (FISS). Belo Horizonte: Editora UFMG, 1993.

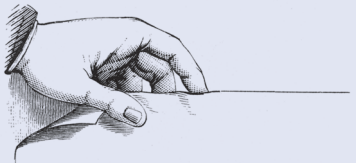
KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. *Química e reações químicas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. v. 1.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. *Química*: um curso universitário. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.

MASTERTON, W.; SLOWINSKI, E.; STANITSKI, C. *Princípios de química*. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990.

RUSSELL, J. B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 1 e 2.

SLABAUGH, W. H.; PARSONS, T. D. *Química geral*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.



Para obter mais
informações sobre
outros títulos da
EDITORA UFMG,
visite o site

www.editora.ufmg.br

A presente edição foi composta pela Editora UFMG, em caracteres Chaparral Pro e Optma Std, e impressa pela O Lutador, em sistema offset, papel offset 90g (miolo) e cartão supremo 250g (capa), em maio de 2010.

ISBN: 978-85-7041-654-4



CENTRO DE APOIO
À EDUCAÇÃO A
DISTÂNCIA UFMG

PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Secretaria de Educação a Distância
Ministério da Educação

BRASIL
UM PAÍS DE TODOS
GOVERNO FEDERAL