

MARCOS AIRES DE BRITO

SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA

QUÍMICA

QUÍMICA
UMA CIÊNCIA CENTRAL

5

1	H	2											18															
3	Li	Be											9	F	Ne													
11	Na	Mg	13	Al	Si	P	S	Cl	Ar	18	18																	
19	K	Ca	21	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	31	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
37	Rb	Sr	39	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	49	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
55	Cs	Ba	57	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	81	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
87	Fr	Ra	89	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt	Ds	Uub	112															
													s	d	p													
													58	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	71
													90	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	103

MARCOS AIRES DE BRITO

SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA

QUÍMICA

1	H																	18																	
2	He																	18																	
3	Li	4	Be												5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	18								
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	36	Kr	54	Xe	86	Rn														
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		
																		s	d						p										

QUÍMICA
UMA CIÊNCIA CENTRAL

5

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2024 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2024 O autor

Copyright da edição © 2024 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelo autor.

Open access publication by Atena

Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva do autor, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos ao autor, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Colégio Militar Dr. José Aluisio da Silva Luz / Colégio Santa Cruz de Araguaia/TO

Profª Drª Cristina Aledi Felseburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Drª Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz

Profª Drª Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo

Profª Drª Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Profª Drª Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Profª Drª Priscila Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Série didática para o apoio à formação de professores de
química - Volume 5

Diagramação: Ellen Addressa Kubisty
Correção: Yaiddy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: O autor
Autor: Marcos Aires de Brito

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
B862	<p>Brito, Marcos Aires de Série didática para o apoio à formação de professores de química - Volume 5 / Marcos Aires de Brito. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.</p> <p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-2385-0 DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.850243004</p> <p>1. Química. 2. Professor. I. Brito, Marcos Aires de. II. Título. CDD 540</p>
Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DO AUTOR

O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declara que participou ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certifica que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

Considerando nossa Série Didática para o Apoio à Formação de Professores de Química, os estudos sobre Átomos = volume 1, Moléculas = Volume 2, Simetria molecular = Volume 3 são teóricos-matemático, visando o Volume 4 que foi concebido de maneira teóricas-experimentais.

O Volume 5, também com abordagens teóricas-experimentais sobre a Química e sua evolução histórica, apresenta os elementos químicos e seus principais compostos, de interesse para o nosso dia-a-dia, incluindo também a aplicações na tecnologia, na medicina, etc., em uma visão total sobre os fundamentos e as aplicações da Química que é uma ciência fascinante, mas complexa!

De fato, a Química envolve teorias e experimentos e tem relações com a Física, a Bioquímica, a tecnologia, etc., e nesse contexto torna-se necessário envolver alguns aspectos da Matemática quando se trata, por exemplo, o átomo que é do domínio da Física. Nos tópicos sobre moléculas e reações químicas, que são do domínio da Química, nós procuramos inter-relacionar teorias e experimentos em uma visão multidisciplinar, mas dependerá de cada pessoa em tentar vivenciar os aspectos experimentais da Química.

Você irá perceber que este livro, caso você conheça todos os volumes desta série didática, que o autor inverteu o ensino da Química, de modo que o Volume 1 inicia com o estudo do Átomo matematizado, seguido do volume 2 em que se apresentam as moléculas em uma visão físico-matemático-químico, enquanto que no Volume 3, o mesmo autor muda de estilo de modo a fazer uma adaptação da Matemática aos interesses da Química com a questão da Simetria molecular que prepara o estudo do volume 4 (Química de Coordenação, tipicamente Inorgânica) e com este volume, o autor retorna ao começo da ciência química e, assim, a questão se torna abstrato- experimentalista com a descrição de cada reação química e finalmente explora tópicos de Química geral, mas para inovar ele acrescenta fábulas científicas onde certos bichos falam por ele!

Marcos, 06/03/2024.

Considerando nossa Série Didática para o Apoio à Formação de Professores de Química, os estudos sobre Átomos = volume 1, Moléculas = Volume 2, Simetria molecular = Volume 3 são teóricos-matemático, visando o Volume 4 que foi concebido de maneira teóricas-experimentais.

O Volume 5, também com abordagens teóricas-experimentais sobre a Química e sua evolução histórica, apresenta os elementos químicos e seus principais compostos, de interesse para o nosso dia-a-dia, incluindo também a aplicações na tecnologia, na medicina, etc., em uma visão total sobre os fundamentos e as aplicações da Química que é uma ciência fascinante, mas complexa!

De fato, a Química envolve teorias e experimentos e tem relações com a Física, a Bioquímica, a tecnologia, etc., e nesse contexto torna-se necessário envolver alguns aspectos da Matemática quando se trata, por exemplo, o átomo que é do domínio da Física. Nos tópicos sobre moléculas e reações químicas, que são do domínio da Química, nós procuramos inter-relacionar teorias e experimentos em uma visão multidisciplinar, mas dependerá de cada pessoa em tentar vivenciar os aspectos experimentais da Química.

Assim, apresentamos Química: uma ciência central = Volume 5 da nossa série didática, para ser utilizado pelo professor em formação e de maneira independente por parte de cada estudante. Procuramos destacar, durante a apresentação e discussão do conteúdo, a contribuição de muitos cientistas que participaram da história da Química e da ciência, de modo que cada estudante possa se envolver com os desafios e os conflitos de ideias enfrentados por profissionais de grande peso científico ao longo da evolução da Química e da ciência.

Tratamos na primeira parte, em uma abordagem descritiva os elementos químicos e seus principais compostos, seguida da segunda parte que trata da teoria atômica e molecular onde são inseridas em conflitos juntamente com as funções químicas, assim chamadas de ácidos e bases.

O livro foi dividido em duas partes mais um apêndice que contém capítulos incluindo a tabela periódica dos elementos químicos e seus principais compostos; átomos, moléculas e reações químicas, aprofundamentos em Química teórica e propostas experimentais por parte do autor deste livro.

Consta do apêndice a este livro, uma abordagem mais aprofundada sobre as evidências para o átomo incluindo a transição entre a Física clássica e a Mecânica Quântica; previsão da estrutura de moléculas: modelo da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência; evidências para o átomo; proposta de experimentos sobre os ácidos e as bases: titulações e equilíbrio químico; reações de redução-oxidação e eletrolise; proposta de experimentos sobre

efeitos térmicos e sobre a síntese de um sal duplo e de complexos de cobre (II), de cobalto (II) e de cobalto (III), e também a determinação experimental da fórmula química de um composto, bem como o tratamento de resíduos no laboratório de Química, fábulas científicas para o ensino e a divulgação da Química, bem como referências e bibliografia complementar. O autor deseja que você possa ter um bom proveito no estudo deste livro.

Marcos Aires de Brito

PARTE 1: ÁTOMOS, MOLÉCULAS E A TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	1
CAPÍTULO 1 - TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E SEUS PRINCIPAIS COMPOSTOS	2
PARTE 2: ESTRUTURA DA MATÉRIA	81
CAPÍTULO 1 - TEORIA ATÔMICA E ELEMENTOS QUÍMICOS.....	82
CAPÍTULO 2 - MOLÉCULAS: TEORIAS EM CONFLITO	90
CAPÍTULO 3 - ÁCIDOS E BASES	115
CAPÍTULO 4 - ELETROQUÍMICA: REAÇÕES DE REDUÇÃO - OXIDAÇÃO.....	142
APÊNDICES.....	152
Apêndice 1- Evidências para o átomo: a transição entre a Física Clássica e a Mecânica quântica	153
Apêndice 2 – Previsão da estrutura de moléculas: modelo da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência.....	213
Apêndice 3 – Proposta de experimentos: titulações e equilíbrio químico.....	217
Apêndice 4 – Reações de redução-oxidação e eletrolise	224
Apêndice 5 – Proposta de experimentos: efeitos térmicos	233
Apêndice 6 - Proposta de experimentos: síntese do alúmen de alumínio e potássio.....	239
Apêndice 7 - Proposta de experimentos: complexos de cobre (II).....	242
Apêndice 8 - Proposta de experimentos: complexos de cobalto (II)	244
Apêndice 9 - Proposta de experimentos: complexos de cobalto (III)	246
Apêndice 10 - Determinação da fórmula química de um composto	248
Apêndice 11 - Tratamento de resíduos no laboratório de Química.....	251
Apêndice 12- Fábulas científicas para o ensino e a divulgação da Química.....	252
REFERÊNCIAS	283
BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR	284
OUTROS LIVROS DO AUTOR COM ISBN E CATALOGAÇÃO NA FONTE.....	285
SOBRE O AUTOR	286

PARTE 1: ÁTOMOS, MOLÉCULAS E A TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E SEUS PRINCIPAIS COMPOSTOS

1.1 GRUPOS PERIÓDICOS

Grupo 1	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Hidrogênio ¹ H	1,007	1s ¹	2,20	1766
Lítio ³ Li	6,941	[He]2s ¹	0,98	1817
Sódio ¹¹ Na	22,99	[Ne]3s ¹	0,93	1807
Potássio ¹⁹ K	39,10	[Ar]4s ¹	0,82	1807
Rubídio ³⁷ Rb	85,47	[Kr]5s ¹	0,82	1861
Césio ⁵⁵ Cs	132,9	[Xe]6s ¹	0,79	1860
Frâncio ⁸⁷ Fr	223,0	[Rn]7s ¹	0,70	1939

• Hidrogênio

Hidrogênio (do grego *hydros*, água e *gennein*, gerador) foi reconhecido como um elemento químico em 1776, por Henry Cavendish e mais tarde por Antone Lavoisier, com o nome pelo qual o conhecemos.

Hidrogênio deve ser o elemento químico mais abundante no universo. Calcula-se que cerca de 90% da massa do sol é constituída de hidrogênio. Esse elemento junto com o oxigênio compõe a água. Combinado com o elemento carbono, o hidrogênio forma inúmeros compostos naturais e sintéticos. H₂ (gás) é utilizado na síntese da amônia (NH₃), na hidrogenação de óleos para a obtenção de margarinas etc.. No maçarico oxidrico para soldas, atingindo-se uma temperatura de aproximadamente 2700°C, hidrogênio reage com oxigênio formando água e calor.

• Lítio

Lítio (do grego *λιθος*, pedra) foi descoberto por Johan August Arfwedson em 1817. Em 1818 Christian G. Gmelin foi o primeiro a observar que os sais de lítio dão uma coloração roxa brilhante no teste de chama. Sir Humpry Davy obteve o elemento efetuando a eletrólise do óxido de lítio. Em 1923 a empresa alemã “Metallgesellschaft AG” começou a produzir lítio através da eletrólise do cloreto de lítio fundido, que é o processo ainda usado.

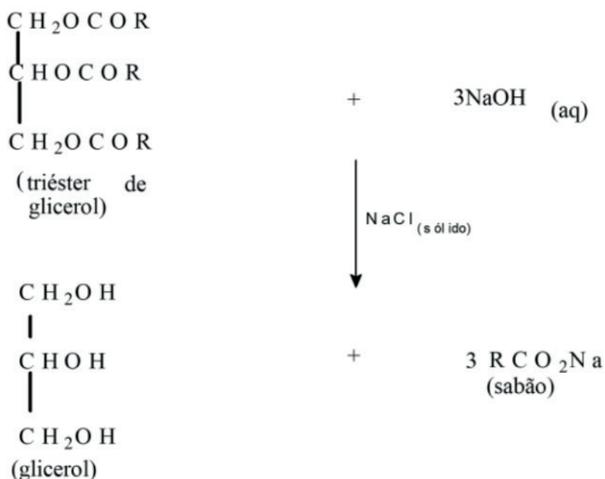
O íon Li⁺, encontrado no leite, no sangue etc., tem sido utilizado na forma de Li₂CO₃, para o tratamento de pacientes maníaco-depressivos. Cloreto de lítio (LiCl) é utilizado em espetáculos pirotécnicos, sendo a cor roxa relacionada à transições eletrônicas no íon Li⁺.

• **Sódio**

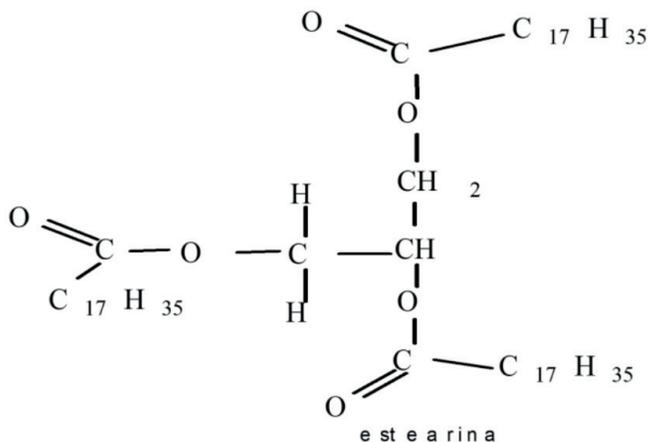
Sódio, do italiano *soda* = sem sabor foi isolado em 1807 por *Sir* Humphry Davy através da eletrólise da soda cáustica (NaOH). Na Europa medieval era empregado um composto de sodio denominado *sodanum* como remédio para enxaquecas. O símbolo do sodio (Na), provém de natrón (ou *natrium*, do grego *nítron*) nome que recebia antigamente o carbonato de sódio.

Cloreto de sódio (sal de cozinha) deve ser o composto mais conhecido e utilizado desde os tempos mais remotos. NaCl se encontra em grande quantidade na água do mar e em depósitos naturais de sal-gema, formados a partir de mares pré-históricos. NaCl é indispensável a humanos, pois atua como gerador de ácido clorídrico (HCl(aq)) do estômago para a digestão dos alimentos e também mantém o equilíbrio osmótico das células (bomba sódio/potássio).

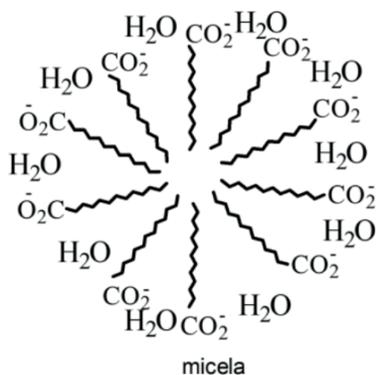
Hipoclorito de sódio (NaClO) em solução aquosa 0,5% pode ser utilizado como germicida. *Hidróxido de sódio* (NaOH), que é obtido na indústria a partir da eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio, entre outras utilidades é usado na obtenção do *sabão comum*, conforme apresentado no seguinte esquema. Adicionando-se cloreto de sódio, durante a saponificação, à essa solução ocorre a precipitação do sabão.



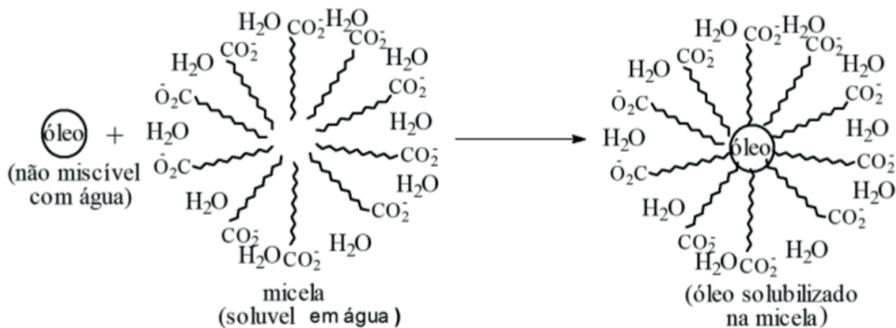
Estearina, um dos componentes da gordura de bovinos é um tri éster utilizado na fabricação do sabão comum de sódio.



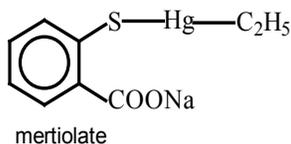
O sabão ao ser colocado em contato com a água, em solução diluída, forma *micelas*. As cadeias apolares de hidrocarboneto se dirigem para o centro da micela, evitando a água que é um composto polar e a parte carboxilato, que é polar, na superfície da micela tende a se afastar por repulsão, o que aproxima a parte apolar no centro. Micelas desse tipo apresentam diâmetro de aproximadamente 50 Å.



Como consequência da formação de micelas, em uma mistura de óleo, água e sabão, o óleo que é apolar, não sendo miscível em água, se dirige para o centro da micela (região apolar) se tornando solúvel em água.



Outro sal de sódio, conhecido como timerosal ou *meriolate*, consiste de uma solução aquosa 1:1000 ou dissolvido na mistura água (37,50%), álcool etílico (52,50%) e acetona (10,00%), é utilizado como antisséptico.



Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), mais conhecido como “bicarbonato de sódio”, é muito utilizado como antiácido ou como aditivo à massa para a confecção de pães, etc..

• Potássio

O nome Potássio vem de *potassium* (Latim) e este do neerlandês *pottasche*, cinza de pote, nome dado por Humphry Davy ao ser descoberto em 1807.

Foi o primeiro elemento metálico isolado por eletrólise, a partir da *potassa* (KOH), composto de cujo nome latino, *Kalium*, originou o símbolo químico do potássio.

O íon potássio ($\text{K}^+_{(\text{aq})}$) é facilmente absorvido pelo solo e assim ao contrário do íon sódio ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$), está pouco presente na água do mar. As plantas extraem o íon potássio do solo, para a floração, que precisa ser reposto através de adubação adequada. Assim como hidróxido de sódio é utilizado para a obtenção do sabão comum o hidróxido de potássio, encontrado em cinzas de vegetais, é utilizado para a obtenção *do sabão mole*.

A presença de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ e também de $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ torna a água “*dura*” pois formam *precipitados*, que são compostos pouco solúveis, com o sabão comum mas não com *detergentes*. Detergentes podem ser *biodegradáveis* (contem alguns sais de potássio), ou *não biodegradáveis*, contendo sulfonatos ou sulfatos de sódio. Estereato de sódio ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na}$), na presença de íons $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ forma o estereato de cálcio ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2$)₂Ca, que é pouco solúvel em água. Detergentes também formam micelas em água e determinadas bactérias são capazes de metabolizar sabões e detergentes.

A degradação se torna mais rápida quando não existem cadeias laterais na molécula. Sabões ou detergentes com origem em óleos naturais com essa característica, são biodegradáveis. Até 1933 todo o material de limpeza era sabão não biodegradável, mas após um intenso trabalho de pesquisa, em 1965 surgiram os detergentes biodegradáveis, por exemplo, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$.

- **Rubídio**

O nome deriva do latim, rubídus, que significa vermelho escuro, devido as raias no seu espectro de emissão. Foi descoberto em 1861 por Robert Bunsen e Gustav Kirchoff, em Heidelberg, quando analisavam por espectroscopia de emissão uma amostra de lepidolita, tendo surgido como impureza na amostra desse mineral.

É um elemento raro e ocorre associado ao céσιο, como traços de óxido de rubídio, em diversos minerais. Seus compostos, como RbF, RbOH e RbCN, são tóxicos. Entretanto, alguns compostos têm sido utilizados como sedativos e no tratamento da epilepsia. O metal tem aplicações tecnológicas, como meio de transmissão de calor em veículos espaciais, como combustível em motores de propulsão iônica, como eletrodo em baterias alcalinas para baixas temperaturas e como componente de fotocélulas.

- **Césio**

É um metal alcalino e encontra-se no estado líquido à temperatura ambiente. Seu nome tem origem no latim, caesium, significando céu azul. Césio foi descoberto por Robert Bunsen e Gustav Kirchoff, em 1860 na Alemanha, por espectroscopia de emissão, através do exame da evaporação da água. O metal é altamente explosivo em água e muito tóxico. O isótopo Ce^{137} , com meia vida = 30,17 anos, é utilizado no tratamento do câncer. Ocorreu no Brasil (Goiânia -1987) um grave acidente que contaminou várias pessoas envolvendo uma cápsula, com cerca de 19 gramas de cloreto radioativo de Cs^{137} contido em uma peça de cerca de 100 Kg, abandonada no antigo prédio do Instituto Goiano de Radioterapia. Esse acidente foi considerado na época como o maior do mundo.

- **Frâncio**

Descoberto em 1939 por Margueritte Perey no Instituto Curie em Paris, que homenageou o seu país com o nome frâncio. Encontra-se no estado líquido à temperatura ambiente, sendo um elemento instável, com cerca de 41 isótopos, entre eles se destacamos 3 com suas respectivas meias - vidas: Fr^{212} (19,3 minutos), Fr^{223} (15,0 minutos) e Fr^{223} (21,8 minutos). Frâncio é um elemento resultante da desintegração, por decaimento α , do actínio sendo encontrado em minerais do urânio, podendo também ser obtido através do bombardeamento do tório com prótons, ou através do bombardeamento do bário ou do astato com nêutrons. Ainda não existem aplicações tecnológicas nem biológicas para os compostos do frâncio, mas já foram obtidos e caracterizados vários compostos, por exemplo: FrO_2 , $FrOH$, FrF , $FrCl$, FrI e $FrBr$.

Grupo 2	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Berílio ⁴ Be	9,012	[He]2s ²	1,57	1798
Magnésio ²⁴ Mg	24,31	[Ne]3s ²	1,31	1775
Cálcio ⁴⁰ Ca	40,08	[Ar]4s ²	1,00	1808
Estrôncio ⁸⁸ Sr	87,62	[Kr]5s ²	0,95	1790
Bário ¹³⁷ Ba	137,3	[Xe]6s ²	0,89	1808
Rádio ²²⁶ Ra	226,0	[Rn]7s ²	0,90	1898

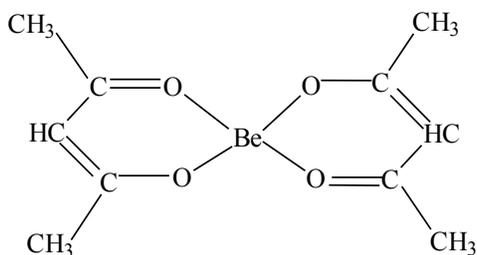
• Berílio

Berílio (do grego “βερυλλος”, berilo) ou glucínio (do inglês “glucinium” e este do grego “γλυκος” “doce”, devido ao sabor dos seus sais) foi descoberto pelo francês Louis Nicolas Vauquelin em 1798 na forma de óxido no berilo (BeO) e na esmeralda.

Friedrich Wöhler e A. A. Bussy, de forma independente, isolaram o metal em 1828 a partir da reação de potássio com o cloreto de berílio (BeCl₂).

É bastante raro e ocorre na natureza apenas em uma forma atômica, ou seja, não possui isótopos. O Berílio é encontrado na natureza na forma do mineral berilo, Be₃Al₂[Si₆O₁₈], normalmente de cor verde. A cor serve de base para os diversos nomes dos minerais do berílio, por exemplo, água marinha é transparente e de cor azul-esverdeada; Morganita ou berilo-rosa, que varia do rosa pálido até o rosa intenso; Esmeralda é transparente e de coloração verde intenso.

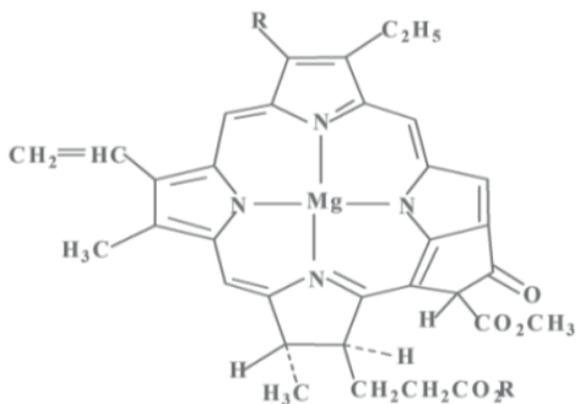
O metal pode ser obtido por eletrólise de uma mistura de Na BeF₃ e Ba(BeF₃)₂ a uma temperatura cerca de 1350°C. O berílio forma principalmente compostos covalentes, por exemplo, BeCl₂, que na forma de vapor apresenta estrutura linear (hibridização sp), podendo ser preparado através do aquecimento do metal com cloro seco. Por outro lado, na forma de complexos, o berílio apresenta normalmente número de coordenação quatro, com estrutura tetraédrica (hibridização sp³), por exemplo, Be(acetilacetona)₂, em que os ligantes se posicionam em planos perpendiculares entre si.



• Magnésio

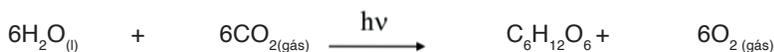
O nome é originário de *magnesia*, que em grego designava uma região da Tesalia. O inglês Joseph Black reconheceu o magnésio como um elemento químico em 1755. Em 1808 *Sir* Humphry Davy obteve o metal puro mediante a eletrólise de uma mistura de magnesia e HgO.

Magnésio (II) é essencial a todos os organismos e está presente na *clorofila* para a realização da *fotossíntese* (síntese de glicose e oxigênio, a partir de CO₂ e H₂O, utilizando a *parte visível da luz solar*) em plantas verdes e algas. As plantas verdes contêm dois tipos de clorofila e várias algas apresentam outros tipos.



uma das moléculas de clorofila

A fotossíntese é um sistema complicado, que envolve o fotosistema I (complexo de Mg²⁺) e o fotosistema II (complexos de manganês, em vários estados de oxidação, com massa molar ≈365000 que executa a fotodecomposição da água). Na reação global da fotossíntese a água reage com dióxido de carbono para formar glicose (C₆H₁₂O₆) e O₂ (gás).



Na respiração (consumo de O₂), ocorre a oxidação da glicose, com formação de ATP (adenosina trifosfato), que é uma reserva de energia para a realização do trabalho celular. Magnésio é utilizado para a obtenção de ligas leves (*magnálio*: 10% Mg + 90% Al), em fogos de artifício (luz branca) etc.. O sal de Epsom, também conhecido como “*sal amargo*” (MgSO₄·7H₂O), é extraído de minas e pode ser utilizado em solução aquosa como laxante. MgO (óxido de magnésio), é utilizado no fabrico de tijolos refratários e quando misturado a água forma o “*leite de magnésia*” que é usado como laxante ou antiácido.

• **Cálcio**

Cálcio (do latim “calx”, “calcis”, cal) foi descoberto em 1808 por Humphry Davy mediante a eletrólise de uma amálgama de mercúrio e cal (CaO).

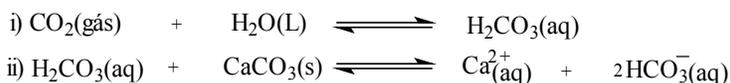
Cálcio, na forma de Ca^{2+} é essencial para todos os organismos, pois participa da composição dos ossos e é um componente importante, como fator coagulante, nas plaquetas do sangue. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, *hidroxiapatita*; $\text{X} = \text{F}^-$, *flúorapatita*), é o componente em maior quantidade, respectivamente, dos ossos e do esmalte dos dentes. Hidroxiapatita, sendo uma base, reage com ácidos que são formados da fermentação dos alimentos o que provoca o desgaste dos dentes e a cárie.

OH^- (ion hidróxido) é uma base mais forte que F^- (ion fluoreto) e assim, flúorapatita é menos reativa com ácidos que hidroxiapatita. Carbeto de cálcio (CaC_2), conhecido como *carbureto*, em reação com água forma acetileno (C_2H_2) que pode ser utilizado para solda de metais, pois reage com oxigênio liberando calor. Nessa reação a temperatura atinge um valor da ordem de 3000°C .



Hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), obtido da reação entre CaO, de nome popular “*cal extinta*” e H_2O , quando misturado com areia e água é utilizado como argamassa para construções. Utiliza-se Ca(OH)_2 também para a correção de solos ácidos. Óxido de cálcio (CaO), obtido pelo aquecimento do *calcário* (CaCO_3) entra na composição do *cimento Portland* (65%CaO; 2%MgO; 6% Al_2O_3 ; 3% Fe_2O_3 ; 21% SiO_2).

Este cimento é obtido pelo aquecimento da mistura de CaCO_3 , $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ e areia (SiO_2), a 1350°C , que depois é moído. *Gesso* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), misturado à água tem várias utilidades como em belas artes, em tetos de casas, na medicina, na obtenção do giz, etc. Carbonato de cálcio (CaCO_3) é abundante na natureza, sendo praticamente insolúvel em água. Entretanto, CaCO_3 na presença de gás carbônico ($\text{CO}_{2(g)}$), e água, torna-se solúvel pela ação do ácido carbônico ($\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$) que é formado na reação entre $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.



Nas cavernas de calcário, a água do solo contendo $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ pode se infiltrar através de fissuras no teto e gotejar. As reações acima sendo reversíveis, pois ocorrem nos dois sentidos, pela evaporação da água e desprendimento do gás carbônico forma-se $\text{CaCO}_{3(s)}$,

a partir do teto para baixo e depois de séculos ocorre a formação de *estalactite*. Dependendo das condições ambientais na caverna, gotas de solução ($\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ e $\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$) se desprendem da estalactite, formando $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ a partir do solo em direção ao teto da caverna, o que resulta em *estalagmite*.

- **Estrôncio**

O Estrôncio foi identificado em 1790 por Adair Crawford do mineral estroncianita $\text{Sr}(\text{CO}_3)$ diferenciando-o de outros minerais de bário. Em 1798 Martin Klaproth e Thomas Hope o descobriram de forma independente. O primeiro a isolar o estrôncio foi Humphry Davy através da eletrólise da estronciãna (óxido de estrôncio - SrO), de onde provém o nome do metal. O nome provem de strontian, na Escócia, onde foi originalmente encontrado.

Estrôncio é utilizado na pirotecnia, com chamas vermelhas. Apresenta vários isótopos, sendo $\text{Sr}^{88} \approx 82,56\%$, $\text{Sr}^{87} = 7,02\%$, $\text{Sr}^{86} = 9,86\%$ e $\text{Sr}^{84} = 0,56\%$. Durante a fissão do urânio são formados vários isótopos radioativos do estrôncio, entre eles Sr^{90} (meia-vida = 28,8 anos), que emite partículas β com energia 0,61 MeV (milhões de elétron-volts). Durante a explosão de uma bomba atômica, Sr^{90} precipita e se dissolve na água, sendo absorvido pelas plantas, animais e humanos, principalmente através do leite, devido a sua semelhança com o cálcio, se deposita nos ossos causando problemas.

- **Bário**

Bário (do grego "barys" que significa "pesado") foi primeiramente identificado, em 1774, por Carl Scheele num minério de espato denominado "pedra de Bolonha" (baritina), do qual extraiu um mineral de sulfato insolúvel em água. Devido a sua elevada densidade este mineral foi chamado de "barote" por Guyton de Morveau, mudado por Antoine Lavoisier para barita. O bário foi isolado em 1808, pela eletrólise do cloreto de bário, por Sir Humphry Davy na Inglaterra.

Barita, BaSO_4 , é a principal fonte de bário. BaSO_4 é utilizado em cosméticos, como pigmento em tintas ("branco fixo") e na radiologia médica. O nome bário tem origem grega, significando pesado. Bário apresenta vários isótopos, sendo $\text{Ba}^{138} \approx 71,7\%$. O isótopo Ba^{140} é radioativo (meia-vida = 128 dias). BaSO_4 como um sólido branco é utilizado em radiografias de órgãos moles, transparentes aos raios x e em consequência a área do corpo em que estiver depositado aparecerá branca na radiografia, o que cria a distinção entre o órgão e os demais tecidos. Devido à sua elevada densidade ($3,5 \text{ g/cm}^3$), o bário é utilizado em equipamento de perfuração de poços de petróleo, quando misturado com betonita para engrossar a lama petrolífera e assim, diminuir a sua fluidez. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ produz chama verde, sendo utilizado na pirotecnia.

- **Rádio**

O Rádio (do latim “radius”, raio) foi descoberto por Marie Curie e seu marido Pierre Curie. Trata-se de um elemento radioativo que se forma, por decaimento α , através da desintegração natural do urânio, sendo mais de um milhão de vezes mais radioativo que urânio. Rádio foi isolado por Marie Curie, em 1896, a partir de minérios do urânio. Em 1902, Madame Curie havia preparado 0,1g de cloreto de rádio quase puro, que apresentou radioatividade cerca de 3 000 000 vezes maior que o urânio. Picheblenda, U_3O_8 , que contém cerca de 0,14 g/tonelada de rádio, é o principal mineral do urânio. Ra^{226} apresenta meia-vida = 1600 anos, e U^{238} apresenta meia-vida $\approx 4,5 \times 10^9$ anos. Ambos liberam partículas α . Rádio, por sua vez, se transforma em radônio.

Ra^{2+} forma compostos, por exemplo, $RaCl_2$, RaF_2 , $RaBr_2$, $Ra(NO_3)_2$ e $RaSO_4$. $RaSO_4$ foi utilizado no tratamento do câncer, sendo depois substituído por Co^{60} e Cs^{137} , mais eficazes e menos dispendiosos.

Grupo 3	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Escândio ^{21}Sc	44,96	$[Ar]3d^14s^2$	1,36	1897
Ítrio ^{39}Y	88,91	$[Kr]4d^15s^2$	1,22	1794
Lantânio ^{57}La	138,9	$[Xe]5d^15s^2$	1,10	1839
Actínio ^{89}Ac	227,0	$[Rn]6d^17s^2$	1,10	1899

- **Escândio**

Escândio (do latim científico “scandĭum”, e este de “Scandi”, Escandinávia) foi descoberto por Lars Fredrick Nilson em 1879 enquanto trabalhava com sua equipe na busca de metais terras raras (lantanídeos) mediante análise espectral dos minerais euxenita e gadolinita. Para isolar o elemento processou 10 kg de euxenita com outros resíduos de terras raras obtendo aproximadamente 2 gramas de óxido de escândio (Sc_2O_3) de grande pureza.

Em 1869, Dmitri Mendeleiev concluiu, baseando-se em propriedades periódicas, previu que este metal deveria ter propriedades semelhantes aos do boro, denominando o elemento ainda por descobrir de ekaboro (símbolo Eb). Aproximadamente na mesma época que Nilson, Per Theodor Cleve descobriu o óxido de Escândio e confirmou que se tratava do “ekaboro”.

Escândio apresenta configuração eletrônica $[Ar]3d^14s^2$ e encabeça o grupo dos *elementos de transição*. Este termo surge devido a transição eletrônica entre os orbitais do subnível d. Sc não apresenta isótopos e ocorre na natureza na forma de Sc^{45} , sendo trivalente em seus compostos, por exemplo, ScF_3 , $ScCl_3$, $ScBr_3$, $Sc(NO_3)_3$ e $Sc_2(SO_4)_3$. trifluoreto de escândio é insolúvel em água, mas se dissolve em HF, para gerar complexos

como $[\text{ScF}_6]^{3-}$. A química do escândio lembra a do alumínio, pois forma sais duplos, por exemplo, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

- **Ítrio**

O ítrio (*Ytterby*, na Suécia) foi descoberto por Johan Gadolin em 1794 e isolado por Friedrich Wohler em 1828 como um extrato impuro de ítria (Y_2O_3). Em 1843 Carl Mosander demonstrou que a “ítria” era constituída, na realidade, por óxidos formados por três elementos diferentes: ítrio, érbio e térbio.

Assim como escândio e lantânio, ítrio é raro estando relacionados com “a família do alumínio”. Ítrio inflama ao ar quando aquecido a 470°C . O metal é lentamente atacado pela água e facilmente atacado em ácidos diluídos. Devido a sua semelhança com os lantanídeos, este elemento é frequentemente considerado como “terra rara”. Essa denominação deve-se ao fato de serem raros na natureza. Também surge na crosta terrestre e associado as terras raras na areia monazita. Uma liga de Y-Co é utilizada em ímãs permanentes. O isótopo de Y^{88} apresenta meia-vida = 106,6 dias.

- **Lantânio**

Lantânio foi descoberto em 1839 por Carl Gustav Mosander, em Estocolmo, na Suécia a partir da decomposição parcial de uma amostra de nitrato de cério aquecendo e tratando o sal com ácido nítrico diluído ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$). Da solução resultante, isolou uma terra rara nova, que denominou de “lantana”. O Lantânio foi isolado na forma relativamente pura em 1923. A palavra lantânio vem do grego *lanthanein*, que significa “escondido”.

Lantânio, por conveniência, foi incluído no grupo 3 (grupo do escândio) da tabela periódica dos elementos químicos, pois como Sc e Y, forma compostos com o metal em estado de oxidação 3^+ , sendo incolores. Está presente na monazita ($\text{Ce,La,Y,Th}\text{PO}_4$), que também é encontrada no Brasil, nas praias do Espírito Santo e da Bahia, entretanto a maior porcentagem corresponde a ThO_2 . Lantânio representa a série dos elementos denominados *lantanídeos*, ou terras raras, com 14 elementos, que se estende desde cério até lutécio. Os lantanídeos, que são considerados metais de transição interna, devido à transição eletrônica entre os orbitais do subnível f, apresentam propriedades químicas semelhantes.

Os lantanídeos são extraídos principalmente da *areia monazita*. A monazita é uma areia pesada e escura, de composição variável e constituída essencialmente de fosfato de lantanídeos, mas pode conter até 30% de tório. Uma mistura de metais como 50%Ce, 40%La, 7%Fe e 3% de outros metais, é utilizada em pedras para o isqueiro. O íon Ne^{3+} , em uma matriz de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, é utilizado em *laser de alta potência*. Os elementos de número atômico superior ao *urânio* são denominados *transurânicos*, sendo todos *radioativos* (U^{238} sofre desintegrações até Pb^{206} , que é estável). O estudo desses elementos tem contribuído para o entendimento da estrutura nuclear e atômica.

Alguns ocorrem na natureza em pequenas quantidades e todos são sintetizados a partir de *reações nucleares* realizadas em reatores de fissão nuclear.

Talvez a humanidade, de maneira trágica e estúpida, tenha tido uma ideia sobre o poder energético do núcleo atômico somente a partir das explosões nucleares efetivadas no Japão, em 1945, com o final da segunda guerra mundial. Evidentemente, essa energia pode ser utilizada para gerar eletricidade que é muito útil à humanidade. No momento já se pode prever uma tabela periódica entendida até o elemento de número atômico 168. Os elementos químicos de número atômico entre 122 e 153 constituirão a série dos *super actinídeos*.

- **Actínio**

O Actínio (do grego “ακτις”, “ακτινος”, raio luminoso), foi descoberto em 1899, pelo químico francês André-Louis Debierne que o obteve da pechblenda. Em 1902 foi descoberto, de forma independente, por Friedrich Otto Giesel.

Do mesmo modo que lantânio, actínio foi incluído no grupo 3 do escândio e representa a série dos elementos denominados *actinídeos*, com 14 elementos, que se entende desde tório até laurêncio. Tório, protactínio e urânio são naturais e os demais são sintéticos. Assim como rádio, actínio é radioativo (Ac²²⁷ apresenta meia - vida ≈ 22 anos). Em uma tonelada de picheblenda há cerca de 0,15 mg de Ac²²⁷. As propriedades químicas do actínio são semelhantes às do lantânio. Lantanídios e actinídeos são caracterizados pelo subnível f. Actínio também pode ser produzido, com liberação de partículas β, a partir do Ra²²⁶ em reação nuclear com nêutrons: $Ra^{226} + n \rightarrow Ac^{227} + \beta$ O metal pode ser obtido por métodos químicos pela redução do fluoreto de actínio com vapor de lítio entre 1100°C e 1300°C:



- **Série dos lantanídeos**

Lantanídeos	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Cério ⁵⁸ Ce	40,1	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,12	1803
Praseodímio ⁵⁹ Pr	40,9	[Xe]4f ³ 6s ²	1,13	1885
Neodímio ⁶⁰ Nd	144,2	[Xe]4f ⁴ 6s ²	1,14	1885
Promécio ⁶¹ Pm	145,0	[Xe]4f ⁵ 6s ²	1,13	1947
Samário ⁶² Sm	150,4	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1,17	1879
Európio ⁶³ Eu	151,9	[Xe]4f ⁷ 6s ²	1,20	1896
Gadolínio ⁶⁴ Gd	157,3	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1,20	1880
Térbio ⁶⁵ Tb	158,9	[Xe]4f ⁹ 6s ²	1,20	1843
Disprósio ⁶⁶ Dy	162,5	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	1,22	1886
Hólmio ⁶⁷ Ho	164,9	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	1,23	1879
Érbio ⁶⁸ Er	167,3	[Xe]4f ¹² 6s ²	1,24	1843
Túlio ⁶⁹ Tm	168,9	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1,25	1879
Ítérbio ⁷⁰ Yb	173,0	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1,10	1907
Lutécio ⁷¹ Lu	174,9	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1,27	1907

Os lantanídeos são extraídos principalmente da *areia monazita*. A monazita é uma areia pesada e escura, de composição variável e constituída essencialmente de fosfato de lantanídeos, mas pode conter até 30% de tório. Uma mistura de metais como 50%Ce, 40%La, 7%Fe e 3% de outros metais, é utilizada em pedras para o isqueiro. O íon Ne^{3+} , em uma matriz de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, é utilizado em *laser de alta potência*. Os elementos de número atômico superior ao *urânio* são denominados *transurânicos*, sendo todos *radioativos* (U_{238} sofre desintegrações até Pb_{206} , que é estável). O estudo desses elementos tem contribuído para o entendimento da estrutura nuclear e atômica. Alguns ocorrem na natureza em pequenas quantidades e todos são sintetizados a partir de *reações nucleares* realizadas em reatores de fissão nuclear.

• Cério

O elemento foi descoberto por Klapoth em 1903 e no mesmo ano por Berzélius e Hissinger. Seu nome foi em homenagem ao asteroide Ceres. Cério inicia a *série dos Lantanídeos* (com 14 elementos), que se entende até o lutécio (Lu). Suas propriedades se assemelham às do lantânio (La). Historicamente, esses elementos mais lantânio, ítrio e escândio, eram reunidos sob o nome “terras raras”. Os lantanídeos apresentam isótopos radioativos. Entre esses elementos Pr^{141} , Tb^{159} , Ho^{165} e Tm^{169} ocorrem na forma atômica, entretanto promécio (Pm) é artificial. Seguem dois isótopos do promécio e suas respectivas meias-vidas: Pm^{145} (18 anos) e Pm^{147} (2,62 anos).

Pm^{145} é obtido da fissão do urânio do U^{235} . Os lantanídeos ocupam a primeira série de transição interna, regidos pelos orbitais 4f, enquanto que os actinídeos ocupam

a segunda série de transição interna, regidos pelo orbital 5f. A estrutura eletrônica dos lantanídeos, com o progressivo preenchimento dos orbitais $4f^06s^2$, torna-se quimicamente semelhante, devido ao efeito da *contração lantanídica*, ou seja, a diminuição dos raios atômicos e iônicos está relacionada com a entrada dos elétrons 4f, sem alteração na configuração externa. Essa contração resulta da crescente atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons externos à medida que aumenta a carga nuclear. Os íons $Ce^{3+} = [Xe] 4f^1$, $Gd^{3+} = [Xe]4f^7$ e $Lu^{3+} = [Xe] 4f^{14}$, são incolores, mas os demais são coloridos devido a transições eletrônicas de elétrons 4f.

Enquanto que os espectros de absorção (transições d-d) dos íons dos elementos de transição apresentam bandas largas, com larguras de 500 Å a 1000Å, os espectros eletrônicos dos íons tri positivos dos lantanídeos, que estão relacionadas com transições f-f, apresentam bandas estreitas, com larguras de 5 Å a 10 Å . Os elétrons 4f se encontram em subníveis internos e assim ficam protegidos de distorções provocadas pelo campo de moléculas vizinhas enquanto que nos elementos de transição o alargamento das bandas é devido ao efeito Stark, sobre os subníveis nd, exercido pelas moléculas da vizinhança.

A obtenção dos elementos das terras raras é difícil e na prática tem-se utilizado a técnica da troca iônica para a separação desses elementos, sendo a sua principal fonte a monazita. Basicamente, degrada-se a areia monazita, mediante digestão a quente com ácido sulfúrico concentrado. A massa resultante é lavada com água fria, para dissolver sulfatos, o que permite separar os resíduos insolúveis de sílica.

O processo analítico continua, dispondo-se de alternativas para a separação e purificação dos lantanídeos, tais como: processos de cristalização fracionada, processos baseados nas diferentes basicidades, processos redox, processos baseados na formação de complexos e processos baseados em resinas trocadoras de cátions, por exemplo, mediante o uso de Amberlite IR-120 ou Dowex 50. Enquanto que os metais de transição tem a tendência de formar complexos com número de coordenação 6.

O número de coordenação em cristais iônicos e em complexos de lantanídeos é normalmente mais elevado, podendo chegar a 12 na forma de um icosaedro distorcido, com os seus íons trivalentes preferindo átomos de oxigênio como ligantes. Isso pode ser explicado pela dificuldade dos orbitais f de formarem híbridos que fortaleceriam as ligações covalentes com outros ligantes e também pelo fato desses íons serem maiores, em comparação com os íons dos elementos de transição, o que diminui a atração eletrostática.

Sendo assim, oxigênio, na forma de óxido, é o ligante preferido para formar complexos com os lantanídeos em estado de oxidação 3+. Exemplo de compostos de cério: CeO_2 , CeF_4 , $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, $(NH_4)_4[CeF_6]$, $(NH_4)_2[CeF_6]$. Ce(IV) é utilizado como agente oxidante em análises e na química orgânica, comumente em meio ácido acético, oxida aldeídos a cetonas no carbono- α . Uma liga contendo cerca de 70% de cério e menores quantidades de outros terras raras e ferro, denominada "metal misch", tem aplicação em isqueiros e acendedores de gás.

- **Praseodímio**

O nome Praseodímio é proveniente do grego *prasios* (“verde”) e *didymos* (“gêmeo”).

Em 1841, Mosander extraiu a terra rara “didímio” da lantana. Em 1874, Per Teodor Cleve concluiu que o didímio era, de fato, uma mistura de dois elementos diferentes. Em 1879, Lecoq de Boisbaudran isolou uma nova terra rara, Samário, do didímio obtido do mineral samarskita. Em 1885, o químico austríaco barão C. F. Auer von Welsbach separou do didímio dois elementos químicos, o praseodímio e o Neodímio, cujos sais apresentam colorações diferentes. O elemento metálico foi isolado relativamente puro em 1931.

Ocorre, em vários minerais, junto com as terras raras. von Welsbach, em 1885, extraiu o praseodímio e o neodímio do mineral dinimita cujos sais apresentam diferentes cores. Pr_2O_3 é uma substância refratária e quando praseodímio é misturado com outros metais é utilizado para colorir vidros. O isótopo Pr^{142} apresenta meia – vida = 19,1 horas.

- **Neodímio**

O Neodímio foi descoberto pelo barão Carl Auer von Welsbach, um químico austríaco, em Viena no ano de 1885. Ele separou o neodímio, assim como, o elemento Praseodímio, de um material conhecido como didímio por meio de análises espectroscópicas. Porém, este metal não foi isolado na forma relativamente antes de 1925. O nome Neodímio é derivado do grego “neos”, novo, e “didymos”, gêmeo.

O Neodímio, atualmente, é obtido por um processo de troca iônica da areia monazita (Ce,La,Th,Nd,YPO_4), um material rico em elementos terra-raras, e através da eletrólise dos seus sais haletos.

Ocorre junto com as terras raras e foi isolado, junto com o praseodímio, em 1885 por von Welsbach. Mosander, em 1841, extraiu a partir da cerita, uma fração de cor rosa que denominou didímio, que consistia de uma mistura de terras raras. Um dos elementos foi denominado praseodímio, significando “gêmeo verde” e Neodímio, como o “novo gêmeo”. Neodímio é obtido na forma elementar a partir de NdF_3 em reação com cálcio metálico. Neodímio, entre os lantanídeos é um dos metais mais reativos. Este metal se constitui em uma mistura de 7 isótopos. O isótopo de Nd^{147} apresenta meia – vida = 11,1 dias. Nd_2O_3 é utilizado para colorir vidros e na obtenção de laser. Quando misturado ao praseodímio (didímio), é utilizado para a obtenção de vidros especiais para a proteção dos olhos da luz amarela intensa do sódio e também na astronomia para produzir raios finos e para calibrar linhas espectrais.

- **Promécio**

O nome Promécio para o elemento é derivado de Prometeu da mitologia grega, quem roubou o fogo do céu e o deu a humanidade.

A existência do Promécio primeiramente foi prevista por Bohuslav Brauner em 1902; esta previsão foi confirmada por Henry Moseley em 1914. Diversos grupos reveindicaram ter produzido o elemento, porém não puderam confirmar suas descobertas devido a dificuldade de separar o promécio de outros elementos. A prova da existência do promécio só foi obtida em 1945 por Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin e Charles D. Coryell durante a análise dos subprodutos da fissão do Urânio. Entretanto, demasiadamente ocupados com pesquisas relacionadas com projetos de defesa durante a Segunda Guerra Mundial, não anunciaram a descoberta até 1947.

Em 1963, os métodos de cromatografia do tipo troca iônica foram usados para preparar aproximadamente 10 gramas de promécio a partir de rejeitos da fissão de combustíveis nucleares.

Atualmente, o promécio ainda é recuperado dos subprodutos da fissão do urânio, porém pode ser produzido também bombardeando o ^{146}Nd com neutrons, obtendo-se o ^{147}Nd que decai em ^{147}Pm através de um decaimento beta com meia-vida de 11 dias. Foi o último dos elementos terras raras decoberto.

Promécio, único elemento sintético entre os lantanídeos, é obtido a partir de reações nucleares. Brammer previu a existência de um elemento químico entre o neodímio e o samário, o que foi confirmado por Moseley em 1914. Os trabalhos para a sua obtenção iniciaram em 1941, sendo o elemento identificado, por cromatografia de troca iônica, em 1947. Promécio pode ser obtido pela fissão do urânio ou pelo bombardeamento do neodímio. Os isótopos Pm^{145} e Pm^{147} apresentam meias – vidas = 18 anos e 2,62 anos, respectivamente.

- **Samário**

O Samário foi descoberto pela primeira vez por espectroscopia pelo químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac em 1879 do didímio, e isolado em Paris em 1879 pelo químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran a partir do mineral samarskita $(\text{Y,Ce,U,Fe})_3(\text{Nb,Ta,Ti})_5\text{O}_{16}$). Do mesmo modo que o mineral, o nome do elemento foi dado em homenagem ao coronel engenheiro oficial de minas, o russo Samarski.

Descoberto, por espectroscopia, em 1879 por Lecoq de Boisbaudran no mineral samaskita. Samário encontra-se na monazita e em outros minerais, junto com as terás raras. Sulfeto de samário é estável em elevadas temperaturas, até 1100°C. Existem cerca de 21 isótopos deste elemento, portanto samário natural é uma mistura de isótopos. Samário é utilizado para dopar o cristal de CaF_2 em lasers. O metal também é utilizado em vidros para absorver a radiação infravermelha e também como absorvedor de nêutrons em reações nucleares.

• Európio

O Európio foi encontrado inicialmente por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran em 1890, obtendo um concentrado de Samário e Gadolínio, observando linhas espectrais que não pertenciam a nenhum destes dois elementos. Entretanto, a descoberta é geralmente creditada ao químico francês Eugène-Antole Demarçay que, em 1896, suspeitou que as amostras de um elemento recentemente descoberto (Samário) foram contaminadas com um elemento desconhecido. Ele isolou este elemento em 1901. O novo elemento foi denominado de európio, em homenagem ao continente europeu.

Como é um metal difícil de ser isolado, o elemento európio puro só foi obtido recentemente. Obtido em 1896, por Boisbaudran, de uma fração de Sm-Gd. O metal pode ser obtido a partir de Eu_2O_3 e lantânio, com 10% em excesso de La. A mistura é aquecida, em um recipiente de tântalo, sob vácuo. Európio é reativo e sofre oxidação quando exposto ao ar. Monazita é o seu principal mineral, mas európio foi identificado, por espectroscopia, no sol e em outras estrelas. Conhecem-se 17 isótopos de európio, sendo que Eu^{152} e Eu^{154} apresentam meias – vidas = 13 anos e 8,5 anos, respectivamente. A combinação európio-vanadato de ítrio ativado, é utilizada para gerar a cor vermelha em aparelhos de TV.

• Gadolínio

O nome homenageia o químico Gadolin e é obtido do mineral gadolinita, em 1880 por Marignac e também foi descoberto por Boisbaudran em 1885. Também é encontrado em outros minerais, incluindo a monazita. Em 1880, o químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac observou linhas espectroscópicas, devido a presença do gadolínio, em amostras de didímio e gadolinita.

O químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, em 1886, trabalhando independentemente de Marignac, separou o gadolínio da Ytria (óxido de gadolínio), componente do mineral Ytterbia, identificado, em 1845, por Mosander. O elemento só foi isolado na forma pura, pela primeira vez, recentemente.

O Gadolínio, como o mineral gadolinita, foi nomeado em homenagem ao químico e geólogo finlandês Johan Gadolin.

É utilizado em reatores nucleares para a captura de nêutrons. O metal se constitui em uma mistura de 7 isótopos, sendo que Gd^{150} apresenta meia – vida = $2,1 \times 10^4$ anos. Gadolínio apresenta propriedades supercondutoras e participa, por exemplo, das seguintes reações:



- **Térbio**

O Térbio foi descoberto pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander em 1843, que o detectou como uma impureza no mineral “Ytria” óxido de ítrio, Y_2O_3 . Este elemento só foi isolado na forma pura com o desenvolvimento recente de uma técnica denominada troca iônica. O nome foi dado em homenagem a uma vila sueca denominada Ytterby.

Descoberto em 1843, por Mosander, seu nome lembra Ytterbia, na Suécia. Encontrado junto com outras terras raras na gadolinita em outros minerais. Térbio apresenta 21 isótopos, com massas entre 145 e 165. Os isótopos Tb^{158} e Tb^{160} apresentam meias-vidas = $1,2 \times 10^3$ anos e 72,3 dias, respectivamente. Óxido de térbio tem aplicações em aparelhos de TV, estando relacionado com a cor verde.

- **Disprósio**

O Disprósio foi identificado pela primeira vez em 1886, em Paris, pelo químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran; entretanto, o elemento foi isolado na forma relativamente pura somente após o desenvolvimento, por Spedding, das técnicas de troca iônica e redução metalográfica, na década de 50. O nome disprósio é derivado do grego “dysprositos”, que significa “difícil de atingir”.

Disprósio significa “difícil de conseguir” e foi descoberto em 1886, por Boisbaudran. Ocorre em vários minerais, entre eles a gadolinita e a monazita. São poucas as suas aplicações, mas quando combinado com vanádio é utilizado na obtenção de lasers.

- **Hólmio**

O Hólmio (de “Holmia”, forma latinizada de “Stockholm”, Estocolmo, capital da Suécia) foi descoberto pelos químicos suíços Marc Delafontaine e Jacques Louis Soret em 1878, quando observaram uma banda de absorção no espectro de um elemento até então desconhecido, que denominaram de elemento X. Mais tarde, em 1879, o químico sueco Per Teodor Cleve, independentemente, descobriu o elemento quando trabalhava com a terra “érbia” (óxido de érbio).

Usando o método desenvolvido por Carl Gustaf Mosander, Cleve removeu primeiramente todos os contaminantes da érbia. O resultado desse esforço foi o surgimento de dois materiais novos, um marrom e um verde. Nomeou de “hólmia” a substância marrom (em homenagem a cidade natal de Cleve, Estocolmo) e o verde de “thúlia”. Mais tarde, foi verificado que a hólmia era, na realidade, o óxido de **hólmio**, e a thúlia o óxido de túlio.

Em 1911, O. Homberg obteve a hólmia (óxido de hólmio) com grau de pureza considerado satisfatório.

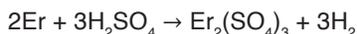
Em 1934, W. Klemm e H. Bommer obtiveram o hólmio metálico reduzindo o cloreto de hólmio anidro com vapor de potássio. O elemento tem sido isolado, também, através da redução de seus cloretos ou fluoretos anidros com cálcio metálico.

Em 1878 Delafontaine e Soret anunciaram a existência de “um elemento X”, a partir da análise do seu espectro e em 1879 Cleve separou o seu óxido da mistura de óxidos de érbio, hólmio e túlio. O nome homenageia sua terra natal (Hólmia - Estocolmo). Este metal foi obtido em 1934, por Klemm e Bommer. Hólmio ocorre na gadolinita, monazita e em outros minerais, sendo pouco utilizado. Devido a suas propriedades magnéticas, pouco comuns, tem sido pesquisado nessa área.

- **Érbio**

O Érbio (homenagem a Ytterby, uma cidade da Suécia) foi descoberto por Carl Gustaf Mosander em 1843. Mosander separou da “yttria”, um mineral da gadolinita, três frações que chamou de “yttria”, “érbia”, e “térbia”. Ele nomeou o novo elemento em homenagem a cidade de Ytterby, onde concentrações grandes de Ytria e érbia foram encontrados. Neste tempo, érbia e térbia ainda eram confundidos. Após 1860, aquele que era conhecido como térbia passou a ser chamado de Érbio e, após 1877, aquele conhecido como érbia foi rebatizado de térbio. O Er_2O_3 razoavelmente puro foi isolado independentemente em 1905 por Georges Urbain e Charles James. O metal razoavelmente puro não foi produzido até 1934 quando Klemm e Bommer reduziram o cloreto anidro com vapor de potássio.

Ocorre em minerais, junto com disprósio. Foi isolado por Mosander, em 1843, da gadolinita, junto com outros terras raras. O metal é constituído de isótopos estáveis. Óxido de érbio produz a cor rosa em vidros e porcelanas. O metal reage com ácidos, formando os correspondentes sais, liberando hidrogênio, por exemplo:



- **Túlio**

O elemento Túlio foi descoberto pelo químico sueco Per Teodor Cleve em 1879 procurando impurezas nos óxidos de outros elementos terras raras (mesmo método usado anteriormente por Carl Gustaf Mosander para descobrir alguns outros terras raras Cleve iniciou removendo todos os contaminadores conhecidos da “érbia” (Er_2O_3). obtendo duas novas substâncias, uma marrom e outra verde. A substância marrom era o óxido do elemento hólmio que foi denominada de “hólmia” por Cleve e a substância verde era um óxido de um elemento desconhecido. Cleve denominou o óxido de “túlia” e o seu elemento de Túlio, de “Thule”, um nome romano antigo para um país mítico no norte distante, talvez a Escandinávia.

O nome deste metal homenageia a antiga Escandinávia e foi descoberto em 1879 por Cleve. Ocorre junto com outros terras raras em vários minerais, como na monazita ($\approx 0,007\%$), mas pode ser obtido pela reação do seu óxido com lantânio ou com cálcio. São conhecidos 25 isótopos, com massas entre 152 e 176. Túlio natural, com 100% Tm^{169} , é estável. Os isótopos Tm^{170} e Tm^{171} apresentam meias-vidas = 128,6 dias e 1,92 anos, respectivamente. Devido ao seu elevado custo, tem poucas aplicações.

- **Itérbio**

O Itérbio (de Ytterby, uma cidade da Suécia) foi descoberto pelo químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac em 1878. Marignac encontrou um novo componente numa terra então denominada érbia, e o chamou de “itèrbia” (por ter sido o componente encontrado na cidade de Ytterby). Ele desconfiava que a itèrbia era um composto de um novo elemento que batizou de itérbio que foi, de fato, a primeira terra rara descoberta.

Em 1907, o químico francês Georges Urbain separou a itèrbia de Marignac em dois componentes, “neoitèrbia” e “lutécia”. A neoitèrbia era o elemento que passaria mais tarde a chamar-se itérbio, e a lutécia passaria a ser o elemento lutécio. Independentemente, Auer von Welsbach isolou estes elementos da itèrbia mais ou menos na mesma época, porém os batizou “aldebaranio” e “casiopeo”.

Em 1937, Klemm e Bonner, isolaram o itérbio pela redução do seu tricloreto com potássio. As propriedades químicas e físicas do itérbio não puderam ser determinadas até 1953, quando se produziu o metal praticamente puro.

O nome homenageia Ytterbia, na Suécia. Em 1907 Urbain separou a itèrbia em dois componentes, que denominou nova Itèrbia e lutécia, mas depois foram denominados itérbio e lutécio. Itérbio ocorre em vários minerais junto com outras terras raras. A monazita contém cerca de 0,03% deste elemento, mas o elemento pode ser obtido pela redução de YbCl_3 com potássio. Os isótopos Yb^{169} e Yb^{175} apresentam meias – vidas = 32,0 dias e 4,19 dias, respectivamente.

- **Lutécio**

O Lutécio (do latim “Lutetia”, nome antigo da cidade de Paris, França) é um elemento químico de símbolo Lu, de número atômico 71 (71 prótons e 71 elétrons) apresenta massa atômica 175 u. À temperatura ambiente, o lutécio encontra-se no estado sólido. Faz parte do grupo das terras raras. Por ser um elemento muito caro fica limitado a sua aplicação, entretanto, encontra alguns usos na indústria do petróleo.

O nome homenageia Lutécia, antigo nome de Paris. Separado do Itérbio, em 1907 por Urbain, ocorre em pequenas quantidades em minerais do ítrio e está presente na monazita em cerca de 0,003%. Lu^{176} (2,6 %) ocorre naturalmente junto com Lu^{175} (97,4 %). Lu^{176} apresenta meia – vida = $3,7 \times 10^{10}$ anos.

• **Série dos actínideos**

Actínideo	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Tório ⁹⁰ Th	232,0	[Rn]6d ² 7s ²	1,30	1828
Protactínio ⁹¹ Pa	231,0	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	1,50	1917
Urânio ⁹² U	238,0	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	1,38	1789
Neptúnio ⁹³ Np	237,0	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	1,36	1940
Plutônio ⁹⁴ Pu	244,0	[Rn]4f ⁶ 7s ²	1,28	1940
Americio ⁹⁵ Am	243,0	[Rn]5f ⁷ 7s ²	1,30	1944
Cúrio ⁹⁶ Cm	247,0	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	1,30	1944
Berquílio ⁹⁷ Bk	247,0	[Rn]5f ⁹ 7s ²	1,30	1949
Califórnio ⁹⁸ Cf	251,0	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	1,30	1960
Einstéinio ⁹⁹ Es	252,0	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	1,30	1952
Férmio ¹⁰⁰ Fm	257,0	[Rn]5f ¹² 7s ²	1,30	1952
Mendelévio ¹⁰¹ Md	258,0	[Rn]5f ¹³ 7s ²	1,30	1955
Nobélio ¹⁰² No	259,0	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²	1,30	1957
Laurêncio ¹⁰³ Lr	260,0	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	-	1961

Talvez a humanidade, de maneira trágica e estúpida, tenha tido uma ideia sobre o poder energético do núcleo atômico somente a partir das explosões nucleares efetivadas no Japão, em 1945, com o final da segunda guerra mundial. Evidentemente, essa energia pode ser utilizada para gerar eletricidade que é muito útil à humanidade. No momento já se pode prever uma tabela periódica entendida até o elemento de número atômico 168. Os elementos químicos de número atômico entre 122 e 153 constituirão a série dos *super actínideos*.

• **Tório**

O Tório foi descoberto em 1828 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius num óxido que denominou de “tória”. Nomeado desta forma em honra ao deus escandinavo da guerra Thor. O metal, denominado de tório, contido na tória, foi isolado por Berzelius, em 1929, aquecendo num tubo de vidro potássio com fluoreto de tório.

O metal não tinha nenhuma aplicação até a invenção da lâmpada de manta, um dispositivo de iluminação, em 1885, por Auer von Welsbach. O nome Ionio foi usado para um isótopo do tório no início do estudo da radioatividade. Com o advento da eletricidade, e devido ao caráter de radioativo do tório, esta aplicação diminuiu bastante. Com o advento da radioatividade, o tório passou a ter uma aplicação relevante nesta área.

Inicia a *série dos actínideos* (com 14 elementos), que se entende até o laurêncio (Lr). Os actínideos são todos radioativos. Tório apresenta vários isótopos, entre eles se destacam os seguintes, com as respectivas meias - vidas: Th²²⁸ (1,913 anos), Th²³⁰ (7,7 x

10^4 anos) e Th^{232} ($1,40 \times 10^{10}$ anos). Tório, praseodímio e urânio são naturais. Neptúnio e plutônio ocorrem em quantidades diminutas nos minerais de urânio. Todos os transurânicos, com números atômicos superiores ao do urânio, são obtidos por reações nucleares. Nessas reações também são formados lantanídeos como fragmentos da fissão nuclear o que torna complicada a separação e suas purificações.

Embora existam certas semelhanças nas configurações eletrônicas dos lantanídeos, com número de oxidação normalmente 2+ e 3+, em relação aos actinídeos, os actinídeos apresentam-se com maiores possibilidades de valência, pois alguns apresentam número de oxidação 3+, 4+, 5+ e 6+. Ao contrário dos lantanídeos que preferem o estado de oxidação 3+ e expandem a coordenação até 12, os actinídeos preferem coordenação 6. O estado de oxidação dos elementos 99 a 103 parece indefinido, variando entre 2+ e 3+.

Esta diferença entre elementos 4f (lantanídeos) e 5f (actinídeos), reside no fato da separação 5f-6d ser menor que a separação 4f-5d. Assim como as bandas de absorção no espectro eletrônico dos compostos lantanídicos são estreitas, o mesmo ocorre com o espectro eletrônico dos compostos dos actinídeos, por serem também elementos de transição interna. Como no exemplo da contração lantanídica, podemos nos referir à contração actinídica.

Exemplo de compostos de tório: ThF_4 , ThO_2 , ThI_3 , ThCl_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

• **Protactínio**

O Protactínio (do grego “protos”, “primeiro”) foi identificado pela primeira vez em 1913, quando Kasimir Fajans e O. H. Göhring encontraram o isótopo de curta duração 234m-Pa , com meia-vida de aproximadamente 1,17 minutos, durante seus estudos sobre a série de decaimento do U-238. Deram ao novo elemento o nome de “Brevium” (do latim “brevis”, “breve”). O nome foi mudado para “Protoactinium” (“protoactínio”) em 1918 quando dois grupos de cientistas (Otto Hahn e Lise Meitner, na Alemanha, e Frederick Soddy e John Cranston no Reino Unido), independentemente, descobriram o 231-Pa . Em 1949, o nome foi abreviado para “protactínio”.

Em 1927, Aristid V. Grosse preparou 2 mg de Pa_2O_5 , do qual o protactínio foi isolado. Em 1934, foi isolado pela primeira vez a partir de 0.1 mg de Pa_2O_5 , primeiro convertendo o óxido em iodeto e, em seguida, decompondo o iodeto eletricamente com uso de um filamento aquecido em alto vácuo, conforme a reação:



É possível recuperá-lo dos minerais de urânio por extração com solvente. O PaF_4 obtido é reduzido com bário.

Em 1961, no Reino Unido, produziu-se 125 gramas de protactínio 99,9% puro, processando 60 toneladas de minérios de urânio. Esta foi a única fonte de protactínio do mundo por muitos anos seguintes

O primeiro isótopo do protactínio, Pa^{234} , também conhecido como UX_2 é um membro de vida curta da série radioativa do U^{238} que ocorre na natureza. Protactínio foi identificado por K. Fajans e O. H. Gohning em 1913, que denominaram “brévio”. Quando o isótopo de vida longa de Pa^{231} (meia – vida = $3,28 \times 10^4$ anos), foi identificado por Hahn e Meitner em 1918, adotou-se o nome protactínio. O elemento ocorre na pechblenda e apresenta isótopos, sendo o mais comum Pa^{231} .

• Urânio

Pensava-se que a uraninita era um minério de zinco, ferro ou tungstênio. No entanto, Klaproth, em 1789, comprovou a existência de uma “substância semi-metálica” neste minério. Chamou ao metal “urânio” em honra da descoberta feita por William Herschel em 1781 do planeta Urano. Mais tarde, Peligot provou que Klaproth apenas tinha conseguido isolar o óxido e não o metal, e em 1842 conseguiu isolar o urânio metálico. O urânio foi o primeiro elemento onde se descobriu a propriedade da radioatividade. Esta descoberta foi feita por Becquerel em 1896.

Em 1934, Enrico Fermi e os seus colaboradores observaram que o bombardeamento de urânio com nêutrons, produzia emissão de partículas beta. Esta reação só seria explicada, em 1938, por Otto Hahn e Fritz Strassmann. Estes investigadores concluíram que o urânio bombardeado com nêutrons dava origem a isótopos de elementos mais leves, como o krípton ou o bário, por fissão do seu núcleo, libertando-se uma grande quantidade de energia. Entretanto, Fermi sugeriu que a fissão produzia novos nêutrons que poderiam originar novas fissões noutros núcleos e assim tornar a reação auto-sustentada. Este fato foi comprovado por F. Joliot, Leo Szilard e H.L. Anderson, em 1939.

A primeira reação nuclear de fissão autossustentada foi realizada por Fermi, na Universidade de Chicago, em Dezembro de 1942. Para tal, Fermi e os seus colaboradores, utilizaram 400 toneladas de grafite, seis toneladas de urânio e 58 toneladas de óxido de urânio.

O primeiro teste de uma arma nuclear baseada na fissão do urânio foi realizado em Alamogordo, Novo México, em Julho de 1945.

O Brasil possui a terceira maior jazida do mundo (em Itatiaia, município de Santa Quitéria/CE e em Lagoa Real/Ba), ficando atrás somente da Austrália e do Cazaquistão. A questão da estrutura do átomo e do núcleo atômico teve origem nos estudos com urânio, portanto esse elemento e seus compostos apresentam grande importância histórica. Urânio é encontrado no mineral picheblenda (UO_2).

A uraninita está sempre parcialmente oxidada e por isso a sua composição fica entre UO_2 e U_3O_8 .

Chumbo está presente como o produto final da desintegração radioativa do urânio e do tório. São encontrados dois isótopos estáveis para chumbo, com as respectivas meias

- vidas para os isótopos do urânio: Pb^{206} resulta da desintegração do U^{238} ($4,47 \times 10^9$ anos) e Pb^{207} resulta da desintegração do U^{235} ($7,04 \times 10^8$ anos).

As forças nucleares são complexas, podendo-se dividi-las em dois tipos: as forças fracas, envolvendo *léptons*, por exemplo, mésons- μ e as forças fortes, com interações entre *hádrons*, por exemplo, prótons, nêutrons e mésons- π . No decaimento radioativo, são emitidas partículas α (núcleos de hélio), β (elétrons) ou raios γ . Foi no mineral uraninita que se encontrou pela primeira vez hélio na terra. Antes, hélio, assim como rádio, foi identificado no espectro da luz solar.

Existem vários isótopos nos minerais do urânio, sendo U^{238} (99,27%), U^{235} ($\approx 0,72\%$) e U^{234} (0,006%). U^{234} apresenta meia-vida = 250×10^3 anos. U^{235} devido apresentar melhor capacidade de fissão nuclear é utilizado em reatores nucleares, mas, deve ser enriquecido até cerca de 3%. Quando um núcleo de U^{235} se parte, com desprendimento de grande quantidade de energia, os dois fragmentos radioativos nunca são iguais, apresentando elementos com massas entre 72 e 162, o que dificulta a separação e purificações. Exemplo de compostos de urânio: UO_2 , UO_3 , U_3O_8 , UF_6 , $U(SO_4)_2$.

• **Netúnio**

O Neptúnio (relativo ao planeta Netuno) foi descoberto pela primeira vez por Edwin McMillan e Philip Abelson em 1940. A descoberta foi feita no Laboratório de Radiação Crocker da Universidade da Califórnia, Berkeley, Estados Unidos, onde a equipe produziu o isótopo de neptúnio $Np-239$ (meia-vida de 2,4 dias) bombardeando urânio com nêutrons acelerados num ciclotron.

Foi o primeiro elemento transurânico produzido sinteticamente e o primeiro elemento do grupo dos actinídeos transurânicos descoberto.

O nome homenageia o planeta Netúnio e foi o primeiro elemento transurânicos sintético. O isótopo Np^{239} , com meia-vida = 2,346 dias, foi obtido por McMillan e Abelson, em 1940, através do bombardeamento do urânio, com nêutron, no ciclotron da Universidade de Berkeley (EUA).

• **Plutônio**

O Plutônio ou Plutônio (homenagem ao planeta Plutão) é um elemento químico de símbolo Pu e de massa atômica igual a 94 (94 prótons e 94 elétrons). À temperatura ambiente, o plutônio encontra-se no estado sólido.

O nome homenageia o planeta Plutão. Plutônio e os quatro elementos transurânicos Am, Cm, Bk e Cf, foram descobertos pelo professor G. T. Seaborg e colaboradores, na Universidade de Berkeley. Pu^{241} é formado pela fissão do **U 238** quando bombardeado com íons hélio acelerados no ciclotron. O ciclotron, um acelerador de partículas, foi inventado pelo físico americano E. O. Lawrence, em 1929. Quando U^{238} reage com nêutrons lentos,

resulta em U^{239} , que através de decaimentos β formam-se Np^{239} e Pu^{239} . O plutônio resultante, com meia-vida = 24.400 anos e sofre decaimento α para se transformar em U^{235} .

- **Americío**

O Americío foi sintetizado pela primeira vez por Glenn T. Seaborg, Leon O. Morgan, Ralph A. James, e Albert Ghiorso, em 1944 no Laboratório de Metalurgia da Universidade de Chicago (atualmente conhecido como Laboratório Nacional Argonne). A equipe criou o isótopo Am-241 sujeitando o plutônio-239 a sucessivas reações de capturas eletrônicas num reator nuclear. Este processo criou o Pu-240 e, a seguir, o Pu-241, que deteriorou por sua vez em Am-241 por decaimento beta.

O nome é em homenagem às Américas. O isótopo Am^{241} , com meia-vida = 432 anos, foi identificado por Seaborg e colaboradores em 1944 na Universidade de Chicago, como resultado de sucessivas capturas de nêutrons por isótopos de plutônio em um reator nuclear.

- **Cúrio**

O Cúrio foi pela primeira vez sintetizado na Universidade da Califórnia (Berkeley) por Glenn T. Seaborg, Ralph A. James, e Albert Ghiorso em 1944. A equipe nomeou o novo elemento de cúrio em homenagem a Marie Curie e seu marido Pierre, famosos pela descoberta do elemento rádio e pelas suas pesquisas em radioatividade. O elemento foi quimicamente identificado no Laboratório de metalurgia (atualmente conhecido por "Laboratório Nacional de Argonne") na Universidade de Chicago. Foi o terceiro elemento transurânico descoberto, mesmo sendo o segundo da série.

O cúrio-242 (meia-vida de 163 dias) e um neutron livre foram obtidos bombardeando um alvo de plutônio – 239 com partículas alfa num ciclotron em Berkeley. Louis Werner e Isadore Perlman criaram uma amostra de cúrio-242 na Universidade da Califórnia em 1947, na forma de hidróxido, bombardeando o amerício-241 com nêutrons. O cúrio foi produzido na forma elementar pela primeira vez, em 1951, por Crane, Wallmann, e Cunningham.

O nome homenageia o casal Pierre e Marie Curie. Cúrio foi identificado por Seaborg e colaboradores em 1944, como o resultado do bombardeamento de Pu^{239} com íons He^{2+} . Em 1951 o mesmo grupo de pesquisadores preparou, pela primeira vez, cúrio em sua forma elementar. São conhecidos 14 isótopos deste elemento, sendo Cm^{247} , com meia-vida = 16 milhões de anos, o mais estável.

- **Berkélio**

O Berkélio ou Berquélio (em homenagem a cidade norte-americana de Berkeley) é um elemento químico de símbolo Bk, número atômico 97 (97 prótons e 97 elétrons) que apresenta massa atômica igual a 247 u. É um elemento metálico, sintético, transurânico, pertencente ao grupo dos actinídeos na tabela periódica dos elementos.

Em homenagem à Berkeley, este elemento foi descoberto em 1949 por Seaborg e colaboradores. Foi produzido no ciclotron, através do bombardeamento do Am^{241} com íons He^{2+} , em Berkeley. O primeiro isótopo, com massa 243, decai com meia-vida de 4,5 horas. São conhecidos 10 isótopos, sendo que Bk^{247} apresenta meia-vida = $1,4 \times 10^4$ anos.

- **Califórnio**

O Califórnio foi sintetizado pela primeira vez na Universidade da Califórnia, Berkeley, pelos pesquisadores Stanely Thompson, Kenneth Street, Jr., Albert Ghiorso e Glenn T. Seaborg, em 1950. Era o sexto elemento transurânico descoberto, anunciando o feito em 17 de março de 1950. Este elemento foi nomeado em homenagem ao estado americano da Califórnia e a Universidade da Califórnia.

Para produzir o elemento 98, a equipe bombardeou um alvo de cúrio-242 com partículas alfa (35 Mev) num ciclotron de Berkeley, obtendo átomos de califórnio-245 (meia-vida de 44 minutos) com liberação de um neutron.

Em homenagem ao Estado e à Universidade da Califórnia. Este elemento foi descoberto em 1950 por Seaborg e colaboradores através do bombardeamento de Cm^{242} com íons He^{2+} no ciclotron de 60 polegadas, em Berkeley. O isótopo Cf^{249} resulta do decaimento β de Bk^{249} . São conhecidos os isótopos Cf^{249} , Cf^{250} , Cf^{251} e Cf^{252} , o que torna possível se isolar o elemento califórnio. Os isótopos Cf^{249} e Cf^{251} apresentam meias-vidas = 351 anos e 900 anos, respectivamente.

- **Einstéinio**

Em homenagem a Albert Einstein, o elemento foi identificado por Ghiorso e colaboradores, em Berkeley -1952, a partir da primeira explosão termonuclear realizada no pacífico em que produziu o isótopo Es^{253} com meia-vida de 20,47 dias. Os isótopos Es^{252} e Es^{254} apresentam meias-vidas de 472 dias e 276 dias, respectivamente. O isótopo Es^{253} é utilizado para a obtenção do mendelévio (Md).

Esses experimentos foram mantidos secretos até 1955 devido as tensões da Guerra Fria.

Em 1961, uma quantidade macroscópica de Es^{253} foi sintetizada. Esta amostra pesava aproximadamente 0,01 mg e foi medida usando uma balança especial. O material produzido foi usado para produzir o Mendelévio.

- **Férmio**

O Férmio foi sintetizado pela primeira vez por uma equipe liderada por Albert Ghiorso em 1952. A equipe encontrou o férmio-255 nos resíduos da explosão teste da primeira bomba de hidrogênio (Operation Ivy). Este isótopo originou-se a partir da combinação do urânio-238 com 17 neutrons na intensa temperatura e pressão que ocorreu durante a explosão (acontecem oito decaimentos betas durante a formação do elemento). O trabalho foi patrocinado pelo “Laboratório de Radiação da Universidade da Califórnia”, “Laboratório Nacional Argonne” e “Laboratório Científico de Los Álamos” Todas estas descobertas foram matidas secretas até 1955 devido às tensões da Guerra Fria.

Entre 1953 e 1954 uma equipe de cientistas do “Instituto de Física Nobel” de Estocolmo bombardearam urânio-238 com íons de oxigênio-16 produzindo um elemento com 100 prótons e número de massa 250 (Fm-250), com emissão de partículas alfa. A equipe não reivindicou a descoberta que, mesmo sendo posterior a síntese de Ghiorso, foi posteriormente identificado positivamente como sendo o isótopo férmio-250.

Em homenagem a Henrico Fermi, o elemento foi identificado por Ghiorso e colaboradores em 1952 a partir da explosão termonuclear realizada no pacífico. O isótopo produzido foi Fm²⁵⁵, com meia – vida = 20,1 horas. O isótopo Fm²⁵⁷ apresenta meia – vida = 100,5 dias. São conhecidos 16 isótopos do férmio.

- **Mendelévio**

O Mendelévio foi sintetizado pela primeira vez por uma equipe de cientistas norte-americana formada por Albert Ghiorso (líder da equipe), Glenn T. Seaborg, Bernard Harvey, e Greg Choppin em 1955. A equipe produziu o Md-256, com meia-vida de 76 minutos, bombardeando o einstênio-253 com partículas alfa (núcleos de hélio) no “Laboratório de Radiação Berkeley”. O elemento 101 foi o nono elemento transurânico sintetizado.

Em homenagem a Dimitri Mendeleev, esse elemento foi descoberto por Ghiorso, Seaborg e colaboradores, em 1955, através do bombardeamento do isótopo Es²⁵³ com íons He²⁺, no ciclotron de 60 polegadas, em Berkeley. O isótopo produzido foi Md²⁵⁶, com meia – vida de 76 minutos. O isótopo Md²⁵⁸ apresenta meia – vida = 55 dias. São conhecidos 14 isótopos deste elemento.

- **Nobélio**

O Nobélio foi sintetizado pela primeira vez por Albert Ghiorso, Glenn T. Seaborg, John R. Walton e Torbørn Sikkeland em abril de 1958 na Universidade da Califórnia, Berkeley. A equipe usou um novo acelerador linear de íons pesados (HILAC) bombardeando um alvo de cúrio (95% Cm-244 e 4.5% Cm-246) com íons carbono-12 produzindo o nobélio-254 (meia-vida de 55 segundos). Esta descoberta foi confirmada pelos soviéticos em Dubna.

Entretanto, um ano antes, físicos do Instituto Nobel da Suécia anunciaram que sintetizaram um isótopo do elemento 102. A equipe relatou que criaram um isótopo com meia-vida de 10 minutos em 8.5 Mev após bombardearem o cúrio-244 com núcleos de carbono-13. Baseado neste relatório, a Comissão de Massas atômicas da IUPAC aceitou o nome “nobélio” e o símbolo “No” para o “novo” elemento. Posteriormente os russos e os americanos tentaram repetir a experiência dos físicos suecos e falharam.

Em 1966 pesquisadores em Berkeley confirmaram as experiências de 1958, demonstrando a obtenção do nobélio-254 (meia-vida de 55 segundos), nobélio-252 (meia-vida de 2.3 segundos) e nobélio-257 (meia-vida de 23 segundos). No ano seguinte a equipe de Ghiorso decidiu manter o nome “nobélio” e o símbolo “No” para o elemento 102.

O Nobélio era o elemento mais recente descoberto, quando Tom Lehrer escreveu A canção dos elementos. Conseqüentemente, foi o elemento com o maior número atômico incluído.

Em homenagem a Alfred Nobel, o inventor da dinamite, o elemento foi descoberto em Berkeley pelo grupo de pesquisas de A. Ghiorso e G. T. Seaborg, utilizando-se a nova técnica do acelerador linear de íons pesados. Foi realizado o bombardeamento de uma fina placa de cúrio (95% de Cm²⁴⁴ e 4,5% de Cm²⁴⁶), com íons C¹². São conhecidos 10 isótopos, sendo que No²⁵⁵ apresenta meia – vida = 3,0 minutos e No²⁵⁹ apresenta meia – vida = 58 minutos.

• Laurêncio

O Laurêncio foi descoberto por Albert Ghiorso, Torbjorn Sikkeland, Almon Larsh e Robert M. Latimer em 14 de fevereiro de 1961 no “Laboratório de Radiação Berkeley” (agora denominado “Laboratório Nacional Lawrence Berkeley”) da “Universidade da Califórnia”, Berkeley. O laurêncio foi produzido bombardeando 3 miligramas composta de três isótopos de califórnio com íons de boro-10 e B-11 em um “Acelerador Linear de Íons Pesados” (HILAC). A equipe de Berkeley divulgou que o isótopo 103-257 obtido deteriorou emitindo partícula alfa (8,6 Mev) com meia-vida de 4,2 segundos.

Em 1967, pesquisadores em Dubna, Rússia, relataram que não puderam confirmar um emissor de uma partícula alfa, com um período de 2,4 segundos, como 103-257. Entretanto, foi atribuído aos isótopos Lr-258 ou Lr-259. Onze isótopos do elemento 103 foram sintetizados, sendo o Lr-262 o de maior meia-vida: 216 minutos (decai em nobélio-256). Os isótopos de laurêncio decaem via emissão alfa (tipo mais comum), fissão espontânea e captura eletrônica (menos comum).

O nome do elemento como Laurêncio é preferido pela “Sociedade Americana de Química”, é proveniente de uma homenagem ao cientista Ernest O. Lawrence, inventor do ciclotron. O símbolo “Lw” foi atribuído ao elemento em 1963, porém foi mudado para “Lr” em agosto de 1977 pela IUPAC numa reunião em Genebra.

Em homenagem a Ernest O. A. Lawrence, o inventor do ciclotron, o elemento foi descoberto por Ghiorso e colaboradores, em Berkeley -1961. Uma placa com 3,0 mg de califórnio, consistindo de uma mistura de isótopos (249, 250, 251 e 252) foi bombardeada com B^{10} ou B^{11} . Um dos isótopos do lantânio, produzido dessa maneira, decaiu em 8 segundos. O isótopo Lr^{260} apresenta meia-vida = 3,0 minutos.

O Césio (do latim “caesius” que significa “céu azul”) foi descoberto por Robert Wilhelm Bunsen e Gustav Kirchhoff em 1860, em uma água mineral de Dürkheim, Alemanha, através de análise espectrográfica. Sua identificação foi baseada nas linhas azuis brilhantes do seu espectro, sendo o primeiro elemento descoberto por análise espectral. O primeiro metal de césio foi produzido em 1881. Desde 1967 o Sistema Internacional de Medidas (SI) tem definido o segundo como 9.192.631.770 ciclos da radiação que corresponde a transição entre dois níveis de energia do átomo de césio-133, no estado fundamental. Historicamente, o primeiro e mais importante uso do césio tem sido na pesquisa e desenvolvimento de aplicações químicas e elétricas.

Este elemento foi nomeado em homenagem a França, onde foi descoberto em 1939 por Marguerite Perey (que trabalhou como assistente de Marie Curie) no “Instituto Curie” de Paris. Este elemento foi detectado por Perey enquanto estudava o decaimento radioativo do actínio-227, verificando como produto de decaimento um novo elemento, de número atômico 87.

A estrutura atômica do frâncio foi estudada entre 1970 e 1980 por uma equipe de pesquisadores liderados por Sylvain Lieberman.

Não existe, fora da pesquisa científica, nenhuma aplicação deste elemento e de seus compostos. Devido a sua vida muito curta não é possível obter este elemento em quantidades comerciais significativas.

Grupo 4	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Titânio ^{22}Ti	47,90	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	1,54	1791
Zircônio ^{40}Zr	91,22	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	1,23	1789
Háfnio ^{72}Hf	178,5	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$	1,30	1923
Dúbnio ^{104}Db	261,0	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^27s^2$	-	-

• Titânio

Titânio (chamado assim pelos Titãs, filhos de Urano e Gaia da mitologia grega) foi descoberto na Inglaterra por William Justin Gregor em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Este elemento foi novamente descoberto mais tarde pelo químico alemão Heinrich Klaproth, desta vez no mineral rutilo (TiO_2), que o denominou de titânio em 1795. É utilizado em ligas com ferro para a obtenção do aço de titânio. TiO_2 (pó branco) pode

ser utilizado como pigmento em tintas. Titânio forma complexos, por exemplo, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ forma cristais violeta, $[\text{Ti}(\text{Cl})_6](\text{NH}_4)_2$ forma cristais amarelos.

- **Zircônio**

Zircônio (do árabe “zargun”, que significa “cor dourada”) foi descoberto 1789 por Martin Klaproth a partir do zircão. Em 1824 Jöns Jacob Berzelius o isolou no estado impuro; até 1914 não foi preparado como metal puro.

Zircônio ocorre no mineral zircão, $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, encontrado em rochas ígneas, como no granito, e também na zircônia, ZrO_2 , de cor branca. O nome zircônio tem origem árabe, zargun, significando de cor dourada e foi descoberto em 1789 por Martin Klaproth, a partir do zircão. É abundante no sol e em meteoritos. Foi detectado óxido de zircônio em amostras lunar, em comparação com o que existe na crosta terrestre. O metal puro é utilizado em reatores nucleares para a absorção de nêutrons. Zircônio forma compostos com número de oxidação 4+, como em ZrO_2 , ZrI_4 , ZrBr_4 e também forma complexos com número de coordenação 4, por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

- **Háfnio**

Chamou-se este elemento de *háfnio* em homenagem a cidade de Copenhague (*Hafnia* em latim), na Dinamarca, onde foi descoberto por Dirk Coster e Georg von Hevesy em 1923. Pouco depois se previu, usando a teoria de Bohr, que estaria associado com o zircônio. Finalmente foi encontrado no zircão mediante análises com espectroscopia de raios X, na Noruega.

Foi descoberto em 1922 por Coster e deHevesy. Seu nome é homenagem a Hafnia, o nome latino de Copenhague. É encontrado em minerais de zircônio, como o zircão. Em média, os minérios de Zr contem cerca de 2 a 5% de Háfnio. É muito resistente à corrosão e à radiação, sendo utilizado em reatores nucleares. Também é utilizado em ligas com W, Nb e Ta. Suas reações são semelhantes as do zircônio e forma, por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$.

- **Dúbnio ou Rutherfordio?**

O elemento Rutherfordio (nome dado em homenagem ao físico e químico neozelandês Ernest Rutherford) foi documentado como sendo o primeiro elemento sintético produzido pelo Instituto de Pesquisa Nuclear de Dubna (URSS), em 1964. Os pesquisadores liderados por G. N. Flevor bombardearam o plutônio-242 com íons de neônio-22 e detectaram um isótopo que sugeriram ser o elemento 104 de número de massa 260. Entretanto, em 1969, pesquisadores da Universidade da Califórnia, Berkeley, sintetizaram o mesmo elemento bombardeando o califórnio-249 com carbono-12.

Esse grupo de pesquisadores da Universidade da Califórnia relatou também não conseguiram reproduzir a síntese realizada anteriormente pelos cientistas soviéticos. O resultado gerou controvérsias! Os soviéticos nomearam o elemento 104 de Kurchatóvio, símbolo Ku, em homenagem ao russo Igor Kurchatov (1903-1960), ex-chefe de uma pesquisa nuclear soviética, mas em 1969, Albert Ghiorso, membro da equipe Norte-Americana na IUPAC sugeriu o nome Rutherfordórdio e assim, em 1994, a IUPAC propôs o nome Dúbnio em homenagem ao primeiro local em que foi descoberto (Dubna) e Rutherfordórdio passou o elemento químico de número atômico 106.

Grupo 5	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Vanádio ²³ V	50,94	[Ar]3d ³ 4s ²	1,63	1830
Nióbio ⁴¹ Nb	92,91	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	1,60	1801
Tântalo ⁷³ Ta	180,9	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	1,50	1802
Jolótio ¹⁰⁵ Jl	262,0	[Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	-	1974

• Vanádio

O Vanádio (da deusa da beleza na mitologia Escandinava “Vanadis” devido a coloração de seus compostos), foi descoberto, em princípio, por um mineralogista espanhol Andrés Manuel del Río, no México, em 1801, num mineral de chumbo.

Vanádio apresenta número atômico 23 e configuração eletrônica [Ar]3d³4s², foi descoberto em 1830 por Sefstron. Teve o seu nome relacionado com a deusa escandinava vanadis. Vanádio está presente na água do mar, na forma de V⁵⁺ em concentração aproximada de 5 x 10⁻⁸ mol/l. Certos animais marinhos (tunicados que reduzem V⁵⁺ a V³⁺) acumulam vanádio, na forma de V³⁺, em concentração aproximada de 0,5 mol/L o que é curioso e muito interessante. O elemento vanádio tem sido utilizado na fabricação de aços especiais, com aproximadamente 0,1%V e também tem sido usado na indústria de tinta, verniz e de vidros. Vanádio não ocorre livre na natureza, mas ocorre em rochas e em minerais como *carnotita* (vanadato de potássio e uranila = k₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O) e *vanadinita* (vanadato de chumbo = Pb₅(VO₄)₃Cl).

• Nióbio

O Nióbio (mitologia grega: Níobe, filha de Tântalo) foi descoberto por Charles Hatchett em 1801. Hatchett encontrou o elemento no mineral columbita enviado para a Inglaterra em torno de 1750 por John Winthrop, que foi o primeiro governador de Connecticut. Devido a semelhança, havia uma grande confusão entre os elementos níobio e tantálio que só foi resolvido em 1846 por Heinrich Rose e Jean Charles redescobriram o elemento. Desconhecendo o trabalho de Hatchett Since denominou o elemento de níobio.

Em 1864, Christian Blomstrand foi o primeiro a preparar o elemento pela redução do cloreto de nióbio, por aquecimento, numa atmosfera de hidrogênio.

“Columbium” foi o nome dado originalmente ao elemento nióbio por Hatchet, porém, a IUPAC adotou oficialmente o nome “niobium” em 1950, após 100 anos de controvérsias.

Em 1844, H. Rose observou dois novos elementos em uma amostra de columbita, um deles o tântalo era análogo ao elemento descoberto por Ekenberg (ver tântalo) e o outro foi denominado nióbio, derivado de Niobe, a filha mitológica de tântalo. Nióbio assemelha-se ao tântalo (Ta), assim como Hf assemelha-se ao Zr. No mineral columbita-tantalita, $(\text{Fe},\text{Mn})\text{-(Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$, nióbio e tântalo ocorrem juntos, mas nos minerais columbita, $\text{Fe},\text{Mn}(\text{Nb}_2\text{O}_6)$ e tantalita, $\text{Fe},\text{Mn}(\text{Ta}_2\text{O}_6)$, nióbio e tântalo ocorrem separados. Nióbio também ocorre no mineral niobita, $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_3$. Nióbio apresenta os isótopos radioativos, com eliminação de partículas β (Nb 94 e Nb 95) com as seguintes meia-vidas: $2,0 \times 10^4$ anos e 135,15 dias, respectivamente.

• Tântalo

Tantálio (do grego “Tântalo”, pai de “Niobe” na mitologia grega) foi descoberto em 1802 por Anders G. Ekeberg em minerais provenientes da Suécia (Ytterby) e da Finlândia (Kimito) e isolado em 1820 por Jons Berzelius. Até 1844 muitos químicos acreditavam que o nióbio e o tantálio eram o mesmo elemento. Os pesquisadores Rowe (1944) e Jean Charles Galissard de Marignac (1866) demonstraram que os ácidos nióbico e tantálico eram compostos diferentes.

Foi descoberto por Anders Ekberg em 1802, em alguns minerais filandeses, semelhantes a columbita, $\text{Fe},\text{Mn}(\text{Nb}_2\text{O}_6)$, mas há muito tempo se acreditava que tântalo e nióbio fossem o mesmo elemento. A esse elemento deu o nome tântalo, derivado da mitologia grega “tantalus”, em alusão às dificuldades “tantalizantes” que encontrou para dissolver o metal em ácidos.

Ocorre na tantalita, $\text{Fe},\text{Mn}(\text{Ta}_2\text{O}_6)$ e misturado ao nióbio na columbita-tantalita, $(\text{Fe},\text{Mn})\text{-(Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$.

Carbeto de tântalo (TaC), sendo uma substância muito dura, é empregado na fabricação de ferramentas de corte de alta velocidade. Antigamente utilizava-se tântalo (ponto de fusão = 3287K) na fabricação de filamentos de lâmpadas elétricas, mas atualmente dá-se preferência ao tungstênio (ponto de fusão = 3680K). Utiliza-se Ta como eletrodo nos retificadores de corrente alternada e na fabricação de instrumentos cirúrgicos, devido à sua dureza e à sua resistência ao ataque químico. Tântalo apresenta um isótopo radioativo (Ta 182), com meia-vida = 1150 dias, com eliminação de partículas β .

Grupo 6	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Crômio ²⁴ Cr	52,00	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	1,66	1797
Molibdênio ⁴² Mo	95,94	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	2,16	1778
Tungstênio ⁷⁴ W	183,9	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	2,36	1783
Rutherfórdio ¹⁰⁶ Rf	263,0	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	-	-

• Crômio

Em 1761, Johann Gottlob Lehmann encontrou nos Urais (Rússia) um mineral laranja avermelhado que denominou de “chumbo vermelho da Sibéria”. Este mineral se tratava da crocoíta (PbCrO₄), e acreditou-se que era um composto de chumbo com selênio e ferro.

Em 1770, Peter Simon Pallas escavou no mesmo lugar que Lehmann e encontrou o mineral, verificando ser muito útil devido às suas propriedades como pigmento, em pinturas. Esta aplicação como pigmento se estendeu rapidamente.

Em 1797, Louis Nicolas Vauquelin recebeu amostras deste material. Foi capaz de, a partir dele, produzir o óxido de cromo (CrO₃) misturando crocoíta com ácido clorídrico (HCl).

Em 1798 descobriu que se podia isolar o cromo aquecendo o óxido em um forno de carvão. Também pode detectar traços de cromo em pedras preciosas, como por exemplo, em rubis e esmeraldas. Denominou o elemento de cromo (do grego “chroma”, que significa “cor”) devido às diferentes colorações que apresentam os compostos deste elemento.

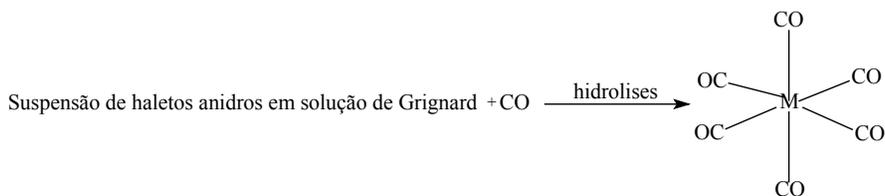
O elemento foi descoberto por Vaquelin em 1797. Crômio apresenta número atômico 24 e configuração eletrônica [Ar]3d⁵4s¹. Crômio é considerado um fator essencial à tolerância da glicose. Está relacionado à insulina, ao metabolismo do açúcar e à diabete. Crômio tem várias aplicações na indústria e participa da composição do *aço inoxidável* (74% aço; 18% Cr; 8% Ni). *Nicromo* (50 a 70% Ni; 11 a 25% Cr e o restante é ferro), é utilizado na resistência elétrica para chuveiro e também pode ser utilizado, em substituição à platina, como suporte para o *ensaio de chama*.

A mistura de 5.0g de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em 100,0 mL de água destilada seguida da adição lenta de 100 mL de H₂SO₄ concentrado, resulta na *solução sulfocrômica* que pode ser utilizada no laboratório, por ser uma solução oxidante forte, para a limpeza de vidrarias.

Crômio é considerado um fator essencial à tolerância da glicose. Está relacionado à insulina, ao metabolismo do açúcar e à diabete. Crômio tem várias aplicações na indústria e participa da composição do *aço inoxidável* (74% aço; 18% Cr; 8% Ni). *Nicromo* (50 a 70% Ni; 11 a 25% Cr e o restante é ferro), é utilizado na resistência elétrica para chuveiro e também pode ser utilizado, em substituição à platina, como suporte para o *ensaio de chama*. A mistura de 5.0g de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em 100,0 mL de água destilada seguida da adição lenta de 100 mL de H₂SO₄ concentrado, resulta na *solução*

sulfocrômica que pode ser utilizada no laboratório, por ser uma solução oxidante forte, para a limpeza de vidrarias.

Crômio, assim como Mo e W forma organocarbonil, de formula geral $M(CO)_6$, através da seguinte metodologia geral:



O reagente de Grignard é preparado à partir de 12,0g de magnésio, 54g de C_2H_5Br em cerca de 300 mL de éter anidro. O íon Cr^{3+} forma complexos, por exemplo, no meio aquoso forma $[Cr(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)}$ de cor violeta. No estado de oxidação 6+ o metal forma óxidos, $[CrO_4]^{2-}$ = cromato, de cor amarela e $[Cr_2O_7]^{2-}$ = dicromato, que é laranja.

• Molibdênio

O Molibdênio não é encontrado livre na natureza e os seus compostos foram confundidos com compostos de outros elementos (carbono e chumbo) até o século XVIII. Em 1778 Carl Wilhelm Scheele reagiu o mineral molibdenita (MS_2) com ácido nítrico obtendo um composto com propriedades ácidas que chamou de “acidum molibdenae” (a palavra molibdênio provém do grego “molybdos” que quer dizer *como o chumbo*, pois era confundido com este elemento). Em 1782 Hjelm isolou o metal impuro mediante a redução do composto anterior com carbono. O molibdênio foi usado muito pouco, apenas em laboratório, até finais do século XIX, quando uma empresa o empregou como agente ligante e observou as boas propriedades destas ligas contendo molibdênio.

Foi identificado como um novo elemento por Karl Wilhelm Scheele em 1778. O metal foi isolado por Hjelm em 1782, pela redução do seu óxido com carbono. Seu nome surgiu em 1816 a partir da palavra molybdos, que significa macio, com aparência de chumbo. Molibdênio é obtido principalmene do mineral molibdinita (MoS_2). Molibdênio apresenta número atômico 42 e configuração eletrônica: $[Kr]4d^55s^1$. Molibdênio é considerado um elemento essencial à vida e está relacionado a enzimas envolvidas na fixação de nitrogênio e por isso é utilizado na fertilização do solo.

Aço de molibdênio é utilizado na fabricação de canos de rifles e outras ferramentas especiais. Forma complexos clássicos e compostos organometálicos, por exemplo, $Mo(CO)_6$ que é utilizado como precursor de outros organometálicos e para a obtenção do espelho de molibdênio. Molibdênio é considerado um elemento essencial à vida e está relacionado a enzimas envolvidas na fixação de nitrogênio e por isso é utilizado na fertilização do solo. Aço de molibdênio é utilizado na fabricação de canos de rifles e outras ferramentas especiais.

• Tungstênio

A previsão da existência do tungstênio (do sueco *tung sten* que significa “pedra pesada”) foi proposta, pela primeira vez, por Peter Woulfe em 1779, examinando a wolframita e concluindo que este mineral continha uma nova substância. Em 1781 Carl Wilhelm Scheele verificou que um novo ácido poderia ser obtido da tungstenita, mineral conhecido atualmente por scheelita. Daí, Scheele e Torbern Bergman sugeriram que poderia ser possível obter um novo metal reduzindo o ácido túngstico.

Em 1783 José Elhuyar e Fausto Elhuyar encontraram um ácido na wolframita que era idêntico ao ácido túngstico. No mesmo ano, na Espanha, os irmãos Elhuyar conseguiram isolar o tungstênio a partir da redução do ácido com carvão vegetal. Aos irmãos Elhuyar foi creditada a descoberta do novo elemento.

Foi descoberto por Peter Woulfe em 1780, quando examinava o mineral wolfranita (FeMn)WO₄. Tungstênio apresenta número atômico 74 e configuração eletrônica [Xe]4f¹⁴5d⁴6s². Tungstênio, por apresentar elevada temperatura de fusão (≈ 3700°C) e não sofrer oxidação em temperatura inferior ao rubro, é utilizado como filamento para lâmpadas elétricas. Forma compostos organometálicos como W(CO)₆. Tungstênio, por apresentar elevada temperatura de fusão (≈ 3700°C) e não sofrer oxidação em temperatura inferior ao rubro, é utilizado como filamento para lâmpadas elétricas.

Grupo 7	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Manganês ²⁵ Mn	54,94	[Ar]3d ⁵ 4s ²	1,55	1774
Tecnécio ⁴³ Tc	98,00	[Kr]3d ⁶ 5s ¹	1,90	1937
Rênio ⁷⁵ Re	186,2	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	1,90	1925

• Manganês

Se tem encontrado dióxido de Manganês, MnO₂, em pinturas rupestres como pigmento de coloração negra. Foram utilizados ao longo da história, por exemplo, pelos egípcios e pelos romanos, compostos de manganês para descolorir o vidro ou dar-lhe coloração.

Foi encontrado manganês nas minas de ferro utilizadas pelos espartanos, o que explica talvez o fato da especial dureza dos seus aços.

No século XVII, o químico alemão Johann R. Glauber produziu pela primeira vez o permanganato, um reativo de laboratório bastante utilizado.

Em meados do século XVIII, o dióxido de manganês foi empregado para a produção de cloro. O químico sueco Carl Scheele foi o primeiro a descobrir que o manganês era um elemento, porém foi J. G. Gahn quem o isolou por redução do óxido com carbono.

No início do século XIX se começou a experimentar o uso do manganês em ligas de aço. Em 1816 comprovou-se que o seu uso endurecia o aço, sem torná-lo mais frágil.

Foi reconhecido como um novo elemento em 1774, por Scheele, Bergman e outros, sendo isolado por Gahn no mesmo ano através da redução térmica da pirolusita (MnO_2) com carbono. Seu nome deriva da palavra em Latin, Magnus, significando magneto, que se refere à propriedade magnética da pirolusita.

Manganês é essencial aos organismos e está presente, na forma de complexos, no fotosistema II da fotossíntese. Solo deficiente em manganês leva à infertilidade de mamíferos e a má formação óssea. Manganês participa em 15% do aço-manganês que é extremamente duro e utilizado na fabricação de cofres e blindagens. O manganês forma vários óxidos e sais, entre eles MnO_2 (dióxido de manganês) que é um dos componentes de pilhas seca, ácida ou alcalina, que fornecem cerca de 1,5 V.



Manganês é essencial aos organismos e está presente, na forma de complexos, no fotosistema II da fotossíntese. Solo deficiente em manganês leva à infertilidade de mamíferos e a má formação óssea. Manganês participa em 15% do aço-manganês que é extremamente duro e utilizado na fabricação de cofres e blindagens.

• **Tecnécio**

O nome Tecnécio é procedente do grego *technetos*, que significa “artificial”. Foi descoberto por Carlo Perrier e Emilio Segré na Itália em 1937, numa amostra de molibdênio, enviada por Ernest Lawrence, que foi bombardeada com núcleos de deutério em um ciclotron em Berkeley. O tecnécio foi o primeiro elemento a ser produzido artificialmente.

Dmitriï Mendeleev previu que faltava na tabela periódica um elemento que seria similar ao manganês e o denominou *ekamanganês*. Em 1925, quando se descobriu o rênio acreditou-se que se havia encontrado o elemento de número atômico 43, e deu-se a ele o nome de masúrio, porém comprovou-se que não era o elemento previsto. O desenvolvimento da energia nuclear nos meados do século XX permitiu gerar as primeiras amostras deste elemento através de reações nucleares.

É um elemento sintético, ou seja, não ocorre na natureza. O nome tecnécio tem origem grega (*technetos*), que significa artificial. Foi o primeiro elemento artificial, descoberto por Carlos Perrier e Emilio Segré e colaboradores, em 1939, que obtiveram o elemento

utilizando o ciclotron da Universidade de Berkeley (Califórnia/EUA), através da reação nuclear de uma amostra de molibdênio irradiada com deutério. Apresenta 3 isótopos, de longa duração, como resíduos de reações nucleares: Tc^{97} (meia - vida = $2,6 \times 10^6$ anos); Tc^{98} (meia - vida = $4,2 \times 10^6$ anos); Tc^{99} (meia - vida = $2,13 \times 10^5$ anos). Tc^{97} foi obtido pela irradiação do Mo^{96} (meia - vida = 93 dias), com nêutrons. A espécie Tc^{99} , que é um emissor β , pode ser obtida a partir de Mo^{98} utilizando-se uma reação com nêutrons.

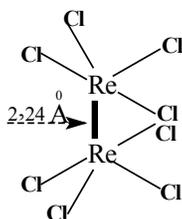
• Rênio

O Rênio (do latim *Rhenus*), nome dado em homenagem ao rio Reno, (Alemanha) e foi o último elemento natural a ser descoberto. Considera-se que foi descoberto por Walter Noddack, Ida Tacke e Otto Berg, na Alemanha. Em 1925 relataram que detectaram o elemento num minério de platina e no mineral columbita. Encontraram também o rênio na gadolinita e molibdenita. Em 1928 foi possível extrair 1 grama do elemento processando 660 quilogramas de molibdenita.

Como o processo de obtenção do metal era complexo e altamente caro, a produção foi interrompida até 1950, quando ligas de tungstênio-rênio e molibdênio-rênio foram produzidas. Estas ligas encontram aplicações importantes na indústria, resultando numa grande demanda de rênio obtido a partir da molibdenita existente nos minérios de pórfiro (cobre).

Este elemento foi descoberto pelos químicos alemães Walter Noddack e Ida Tacké em 1925. Apresenta propriedades semelhantes ao tecnécio. Ambos diferem do manganês, embora apresentem os ânions ReO_4^- (perrenato), TcO_4^- , com estruturas semelhantes ao íon MnO_4^- (permanganato). O metal rênio apresenta um elevado ponto de fusão ($3180^\circ C$), menor apenas que W ($3400^\circ C$). Rênio apresenta um variado número de oxidação (7, 6, 4, 2, -1), formando vários compostos como Re_2O_7 (amarelo), ReO_3 (vermelho), ReO_2 (marrom), Re_2O_5 (azul).

O ânio $[Re_2O_8]^{2-}$ apresenta estrutura eclipsada, com ligação metal-metal = $2,24 \text{ \AA}$.



Grupo 8	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Ferro ²⁶ Fe	55,85	[Ar]3d ⁶ 4s ²	1,83	Pré-histórico
Rutênio ⁴⁴ Ru	101,0	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	2,20	1844
Ósmio ⁷⁶ Os	190,2	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	2,20	1804
Hâfnio ¹⁰⁸ Hf	-	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	-	1984

• Ferro

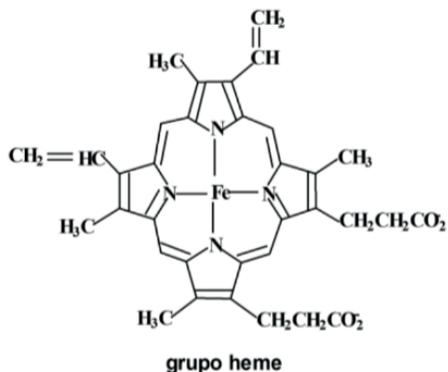
Tem-se indícios do uso de ferro, seguramente procedente de meteoritos, quatro milênios a.C., pelos sumérios e egípcios.

Entre dois e três milênios antes de Cristo foram aparecendo cada vez mais objetos de ferro (que se distingue do ferro proveniente dos meteoritos pela ausência de níquel) na Mesopotâmia, Anatólia e Egito. Entretanto, seu uso parece ser cerimonial, por ter sido um metal muito caro, mais que o ouro. Algumas fontes sugerem que talvez era obtido como subproduto da obtenção do cobre. Entre 1600 e 1200 a.C., observa-se um aumento do seu uso no Oriente Médio, porém não foi usado para substituir o bronze.

Entre os séculos XII e X antes de Cristo, ocorreu uma rápida transição no Oriente Médio na substituição das armas de bronze para as de ferro. Esta rápida transição talvez tenha ocorrido devido a uma escassez de estanho, e devido a uma melhoria na tecnologia em trabalhar com o ferro. Este período, que ocorreu em diferentes ocasiões segundo o lugar, denominou-se Idade do ferro, substituindo a Idade do bronze. Na Grécia iniciou-se em torno do ano 1000 a.C., e não chegou à Europa ocidental antes do século VII a.C.. A substituição do bronze pelo ferro foi paulatina, pois era difícil produzir peças de ferro: localizar o mineral, extrai-lo, proceder a sua fundição a temperaturas altas e depois forjá-lo.

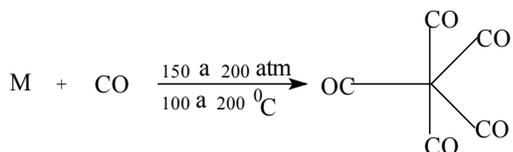
Ferro apresenta número atômico 26 e configuração eletrônica [Ar]3d⁶4s², é considerado um elemento pré-histórico e simboliza a idade do ferro. Seus principais minérios são: hematita (Fe₂O₃), pirita (Fe₂S₂), ilmenita (FeTiO₃), magnetita (Fe₃O₄), siderita (Fe₂CO₃) e limonita (FeO(OH)). Ferro é elemento essencial a todos os organismos e também é encontrado em meteoros. Uma das classes mais importantes de transportadores de elétrons são os *citocromos* que estão presentes nos cloroplastos para a realização da fotossíntese e na mitocôndria para o reverso da respiração celular.

O centro ativo dos citocromos é o grupo heme. O estado de oxidação do ferro nos citocromos pode ser 2+ e 3+. Na *hemoglobina*, que apresenta quatro grupos heme e massa molar de aproximadamente 64500, e *mioglobina*, com apenas um grupo heme e massa molar de aproximadamente 17000, que exercem a função de transportador e fixador de oxigênio molecular respectivamente, em animais superiores, o estado de oxidação do ferro é 2+.

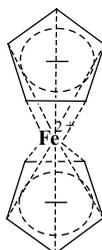


Aço comum, que foi descoberto pelos Alquimistas, é um material que contém além de ferro, de 0,5 a 1,5% de carbono, traços de enxofre e fósforo. Aços especiais contêm outros metais tais como W, Cr, Mo, V, Mn, Ni, Co, etc., adicionados ao aço.

Ferro, assim como Mo, Co e Ni, forma organocarbonil, de fórmula geral $M(\text{CO})_5$, através da seguinte metodologia geral:



O íon Fe^{2+} forma ferroceno, um complexo que é o protótipo dos compostos “tipo sanduich”, conforme representado a seguir.



Além da Hemoglobina, íons Fe^{2+} - Fe^{3+} , exercem importantes funções biológicas, por exemplo, no Sítio ativo das enzimas *fosfatases ácidas púrpuras*.

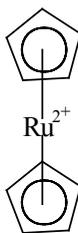
• Rutênio

O Rutênio (do latim *Ruthenia*, que significa “Rússia”) foi descoberto por Karl Klaus em 1844. Observou que o óxido de rutênio continha um novo metal, obtendo 6 gramas de rutênio da parte da platina que é insolúvel na água régia.

Jöns Berzelius e Gottfried Osann quase o descobriram em 1827. Examinaram os resíduos derivados da dissolução de uma amostra de platina procedente dos Urais com água régia. Osann pensou que havia encontrado três novos metais, dando-lhes nomes, sendo um deles o rutênio. É possível que o químico polaco Jedrzej Sniadecki tenha isolado este elemento em 1807, porém este feito não foi confirmado.

Rutênio apresenta número atômico 44 e configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^75s^1$, foi descoberto por Klaus em 1844 que isolou o metal puro a partir de resíduos de platina insolúveis em água régia. O nome homenageia a Rússia (*Ruthenia*, em Latin). Rutênio forma ligas com Pt, Pd, Ti e Mo, com muitas aplicações. Catalisadores de rutênio são utilizados para hidrogenações seletivas, para converter o grupo carbonil de aldeídos e cetonas em alcois. Devido à sua inércia em reações de substituição de ligantes seus complexos são utilizados como modelos para moléculas de interesse biológico que contem ferro. Rutênio é menos reativo que ferro, mas forma muitos complexos sendo $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (preto) normalmente o precursor para a síntese de outros complexos de rutênio.

O íon Ru^{2+} forma ruenoceno, um complexo do “tipo sandwich”, conforme representado a seguir.



• Ósmio

O Ósmio (do grego “osme”, que significa “cheiro”) foi descoberto em 1803 por Smithson Tennant em Londres (Inglaterra), juntamente com o irídio em resíduos de platina dissolvidos em água régia.

Ósmio foi descoberto Smithson Tennant em 1804. Este elemento teve o nome derivado da palavra grega *Osme* que significa aroma devido ao odor característico do seu óxido volátil. Quando finamente dividido reage lentamente com o oxigênio do ar e forma tetróxido de ósmio. Seu principal mineral é osmerídeo ou irideoósmio. Suas aplicações comerciais é restrita em comparação com outros metais da “família da platina”. apresenta

número atômico 76 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$. Ósmio é menos reativo que rutênio, mas forma muitos complexos sendo $\text{OsCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (preto) normalmente o precursor para a síntese de outros complexos.

- **Háfnio**

Háfnio é semelhante ao zircônio e forma, por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ e por isso Hf ocorre junto com os minerais do zircônio. Em média, os minérios de Zr contêm cerca de 2 a 5% de Háfnio. O elemento foi descoberto em 1923, por Coster e Hevesy, e a análise do seu espectro de raios X indicou que o elemento apresenta número atômico igual a 72. Sua aplicação ainda é restrita.

Grupo 9	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Cobalto ^{27}Co	58,93	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	1,88	1735
Ródio ^{45}Rh	102,9	$[\text{Kr}]3d^85s^1$	2,28	1803
Irídio ^{77}Ir	192,2	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$	2,20	1804
Meitnério ^{09}Mt	-	$[\text{Rn}]5f^{14}6d^77s^2$	-	-

- **Cobalto**

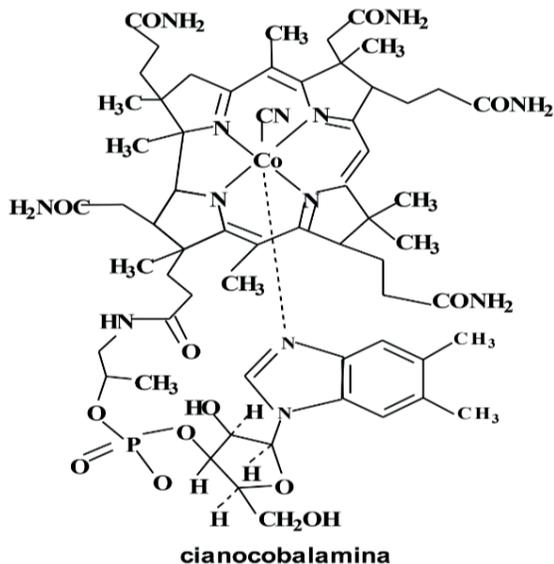
Este elemento foi descoberto por George Brandt. A data do descobrimento é incerta, variando nas diversas fontes entre 1730 e 1737. Brandt foi capaz de demonstrar que o cobalto era o responsável pela coloração azul do vidro, que previamente era atribuído ao bismuto.

O nome do elemento é proveniente do alemão *kobalt* ou *kobold*, que significa *espírito maligno*, chamado assim pelos mineiros devido a sua toxicidade, e os problemas que ocasionava eram semelhantes aos do níquel, contaminando e degradando os elementos que se desejava extrair. Durante o século XIX, entre 70 e 80% da produção mundial de cobalto era obtido na fábrica norueguesa Blaafarveværket do industrial prussiano Benjamin Wegner.

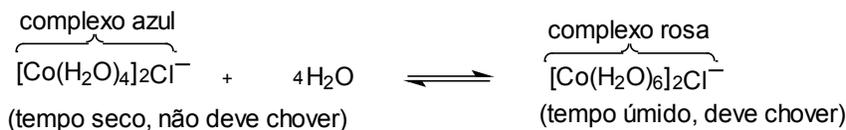
Em 1938 John Livingood e Glenn Seaborg descobriram o cobalto-60. A primeira máquina de radioterapia, *bomba de cobalto*, foi construída no Canadá por uma equipe liderada por Ivan Smith e Roy Errington, utilizada num paciente em 27 de outubro de 1951. O equipamento atualmente se encontra exposto no *Saskatoon Cancer Centre*, na cidade de Saskatoon (Saskatchewan).

Cobalto é essencial para muitos organismos, incluindo mamíferos, e está presente na cianocobalamina (complexo de Co^{2+}) denominada *vitamina B₁₂*.

Esta vitamina é necessária ao organismo, pois a sua falta acarreta anemia e hemorragias. A vitamina B₁₂ é encontrada em fígado, ovos, carne e no leite.

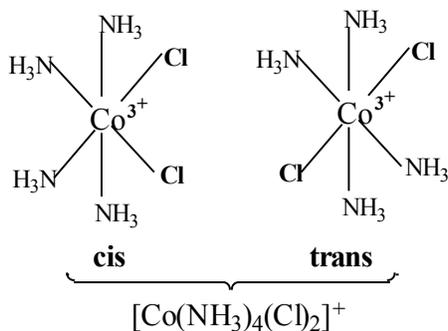


Uma aplicação interessante de compostos de Co^{2+} é a indicação da umidade na atmosfera, conforme o seguinte equilíbrio. O complexo à esquerda apresenta estrutura tetraédrica, enquanto que o complexo à direita apresenta estrutura octaédrica. De acordo com a cor do complexo (azul é indicativo de tempo seco e rosa é indicativo de tempo úmido), podemos prever a possibilidade de ocorrência de chuva.



O composto $[\text{Co}^{2+}\text{Hg}^{2+}(\text{CNS})_4]$, sendo paramagnético e estável, é utilizado como calibrador para balanças de medidas magnéticas.

Cobalto forma muitos outros complexos, por exemplo, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, de cor vinho-avermelhado, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, de cor vermelho rubi, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ de cor marrom amarelado. Estes complexos são considerados clássicos, pois foram obtidos entre 1892 e 1898 por S. M. Jorgensen. Os complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]$, isômeros cis e trans foram obtidos por A. Werner em 1912 (Ber. Dtsch. Chem., volume 45, p[ágina 121]).

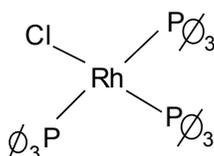


• **Ródio**

Ródio (do grego *rhodon* que significa “rosa”) foi descoberto em 1803 por William Hyde Wollaston logo após a descoberta do paládio. Wollaston verificou a existência do elemento ródio, na Inglaterra, num minério não refinado de platina provavelmente proveniente da América do Sul.

O procedimento adotado por Wollaston foi dissolver o minério em água régia, neutralizando o ácido com hidróxido de sódio (NaOH). Precipitou a platina adicionando cloreto de amônio, NH_4Cl , como cloroplatinato de amônio. O elemento paládio foi removido como cianeto de paládio após tratar a solução com cianeto de mercúrio. O material remanescente foi uma substância vermelha com cloreto de ródio, do qual isolou o ródio por redução com hidrogênio gasoso.

Ródio foi descoberto por W. H. Wollaston em 1803 na água régia a partir de estratos de platina. Após a remoção da platina, como $[\text{Pt}(\text{Cl})_6](\text{NH}_4)_2$, o filtrado coninha dois novos elementos: ródio e paládio. O seu nome deriva da palavra grega Rhodon, significando cor rosa de seus sais em solução aquosa. É utilizado como catalisador em reações químicas e em ligas especiais com a platina e paládio, para altas temperaturas. Uma liga com 105 de Rd-Pt foi desenvolvida por lechatelier, em 1885, para o controle de temperatura. O catalisador de Wilkinson $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{P}\phi_3)_3]$ é utilizado em hidrogenação de olefinas. A estrutura deste composto se encontra representada a seguir.



- **Írídio**

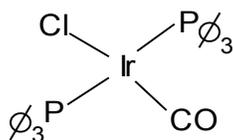
O írídio (do latim “iris, “arco-iris) foi descoberto em 1803 por Smithson Tennant em Londres, Inglaterra, junto com o ósmio num resíduo colorido escuro de petróleo bruto, dissolvendo o resíduo de platina em água régia. Posteriormente, este elemento foi nomeado a partir da palavra latina que significa “arco-iris” porque seus sais são altamente coloridos.

Uma barra desse metal foi usada como padrão para a unidade de comprimento (metro) e unidade de massa (quilograma) pelo Departamento Internacional de Pesos e Medidas, mantido em Sèvres, perto de Paris. Esta barra é formada por uma liga com 90% de platina e 10% de írídio. Em 1960, a barra de Paris como unidade padrão de comprimento metro, foi substituída pela definição do comprimento de onda da emissão vermelho-alaranjada de um átomo de Kr-86, porém a barra de Paris é ainda a unidade padrão internacional de quilograma.

O evento KT, marco de tempo entre as eras do cretáceo e o terciário no tempo geológico, foi identificado por um fino estrato de argila rica em írídio. De acordo com muitos cientistas, como Luis Alvarez, este írídio era de origem extraterrestre atribuído a um asteroide ou cometa que chocou-se com a terra, perto de uma região que agora é a península de Yacatan. Entretanto, o cientista Dewey M. McLean do Instituto Politécnico da Virgínia (EUA), acredita que o írídio é de origem vulcânica. O núcleo da terra é rico em írídio, e o vulcão “Piton de la Fournaise” (“pico da fornalha”) em Réunion, por exemplo, está liberando írídio ainda até hoje.

Foi descoberto por Smithson Tennant, a partir de resíduos da extração da platina com água régia, em 1803. Írídio ocorre junto com platina em minerais. O nome írídio deriva do grego (iris), devido à coloração variada dos seus sais. Uma barra com liga de 10% de írídio e 90% de platina foi utilizada como padrão internacional de comprimento (1 metro) e massa (1 kg) até meados de 1960 e é mantida em Sèvres, perto de Paris. O metal foi descoberto por Smithson Tennant, em resíduos insolúveis de platina, em 1803, na Inglaterra. É o metal mais resistente à corrosão que existe e também o mais denso (22,5 g/cm³).

Água régia (uma mistura alquímica, contendo 1 volume de HNO₃ : 3 volumes de HCl), dissolve ouro e platina, mas não dissolve írídio. Írídio forma ligas metálicas com ósmio (osmorídios, que contem mais ósmio, ou irídioósmio, que contem mais írídio), além de ligas com platina e outros metais. O metal írídio apresenta número de oxidação variado (2, 3, 4, 6), formando diversos compostos, tais como: IrF₂, IrI₃, IrF₄ e IrF₆. Estão sendo sintetizados vários complexos de írídio com o objetivo do tratamento do câncer, mal de Parkinson, problemas cardíacos, surdez e cegueira. O íons Ir⁺ forma complexos organometálicos, como o complexo de Vaska Trans- [Ir(CO)(Cl)(PÆ₃)₂], representado a seguir.



Grupo 10	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Níquel ²⁸ Ni	57,70	[Ar]3d ⁸ 4s ²	1,91	1751
Paládio ⁴⁶ Pd	106,4	[Kr]4d ¹⁰	2,20	1803
Platina ⁷⁸ Pt	195,1	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	2,20	1558

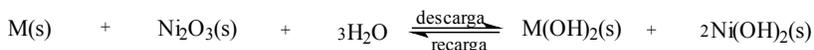
Os autores costumam classificar os grupos 8, 9 e 10 como “metais da família da platina”, pois ocorrem em minérios juntos com a platina.

• Níquel

O uso do Níquel remonta aproximadamente ao século IV A.C geralmente junto com o cobre já que aparece com frequência nos minerais deste metal. Bronzes originários da atual Síria tem conteúdos de níquel superiores a 2%. Manuscritos chineses sugerem que o «cobre branco» era utilizado no Oriente desde 1400-1700 A.C, entretanto a facilidade de confundir as minas de níquel com as de prata induzem a pensar que ,na realidade, o uso do níquel foi posterior, a partir do século IV A.C.

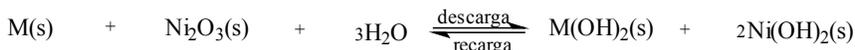
Os minerais que contém níquel, como a niquelina se tem empregado para colorir o vidro. Em 1751 Axel Frederik Cronstedt tentando extrair o cobre da niquelina, obteve um metal branco que chamou de níquel. Os mineiros de Hartz atribuem ao «viejo Nick» (o diabo) o motivo pelo qual alguns minerais de cobre não poderiam ser trabalhados. O metal responsável por isso foi descoberto por Cronstedt na niquelina, o *kupfernickel*, diabo do cobre, como se chamava e ainda é chamado o mineral. A primeira moeda de níquel pura foi cunhada em 1881.

Níquel participa da composição de ligas metálicas, como em ligas de Cu-Ni (> 10% em níquel) para a cunhagem de moedas. Níquel misturado ao aço forma o *aço inoxidável* (74% aço; 18%Cr e 8% Ni). A pilha níquel-ferro (pilha de Edison) e a *pilha níquel-cádmio*, que fornecem aproximadamente 1,3 Volts, são recarregáveis e ao contrário da bateria de chumbo/dióxido de chumbo, nessas pilhas não há variação da voltagem à medida que a mesma é descarregada pois as concentrações iônicas não são alteradas durante a descarga. Para o seguinte equilíbrio, considere M = Fe ou Cd.



Níquel foi isolado, pela primeira vez e reconhecido como um novo elemento químico em 1751 por Cronstedt, mas foi obtido na forma pura por Richter, em 1804. Seus principais minérios são: pentlandita (NiFe)₉S₁₆, limonita [(FeNi)O(OH)].xH₂O e garnerita (NiMg)₆Si₄O₁₀(OH)₈. Níquel participa da composição de ligas metálicas, como em ligas de Cu-Ni (> 10% em níquel) para a cunhagem de moedas.

Níquel misturado ao aço forma o *aço inoxidável* (74% aço; 18%Cr e 8% Ni). A pilha níquel-ferro (pilha de Édison) e a *pilha níquel-cádmio*, que fornecem aproximadamente 1,3 Volts, são recarregáveis e ao contrário da bateria de chumbo/dióxido de chumbo, nessas pilhas não há variação da voltagem à medida que a mesma é descarregada pois as concentrações iônicas não são alteradas durante a descarga. Para o seguinte equilíbrio, considere M = Fe ou Cd.



Níquel forma complexos octaédricos como o complexo clássico $[Ni(NH_3)_6]Cl_3$ de cor azul-violeta. Este complexo foi obtido em 1894 por S. P. L. Sorensen (Z. Anorg. Chem. Vol. 5, página 354).

O íon Ni^{2+} , na forma de complexos participa do sítio catalítico da enzima uréase, uma enzima que está envolvida com a hidrólise da uréia, em uma velocidade cerca de 10^{14} vezes mais rápida em relação à reação em água:



Esta enzima é produzida por uma grande variedade de bactérias, plantas, fungos e alguns invertebrados, sendo que a Urease extraída de “Jack bean” (*Canavalia ensiformis*) foi a primeira enzima a ser isolada na forma cristalina, por Sumner em 1926 (J. B. - J. Biol. Chem., v. 69, p. 435).

Aproximadamente 50 anos depois a enzima foi identificada (Dixon, N. E. et ali. - J. Am. Che. Soc., v. 97, p. 4130, 1975) como uma metaloenzima de níquel e a partir de 1975 foi demonstrada a presença de íons Ni^{2+} no sítio catalítico de outras enzimas como por exemplo na hidrogenase (Volbeda, A. et ali. - Nature, v. 373, p. 580, 1995) que teve a sua estrutura resolvida recentemente. A principal função da Urease é de permitir que o organismo utilize ureia, como fonte de nitrogênio, para a síntese de proteínas e em plantas a urease provavelmente também participe do transporte sistêmico de nitrogênio (Polacco, J. C. et ali. - International Ver. Of Cytology - Academic Press, San Diego, p. 65, 1993).

Entretanto, a aplicação de ureia como fertilizante do solo, resulta pela ação da urease de bactérias, em uma hidrólise rápida e a consequente volatilização e perda de nitrogênio e provoca toxicidade à planta pela ação da amônia liberada na reação. Para minimizar esse efeito têm sido utilizados inibidores (Mobley, H. L. T. et ali. - Microbiol. Ver., v. 53, p. 85, 1989) da atividade da enzima, combinados ao fertilizante. Na medicina, urease de bactérias estão também relacionadas à formação de infecções que resultam em “pedras” urinárias (provocam cerca de 15 a 20% dessas “pedras”), incrustações em cateter e pielonefrites.

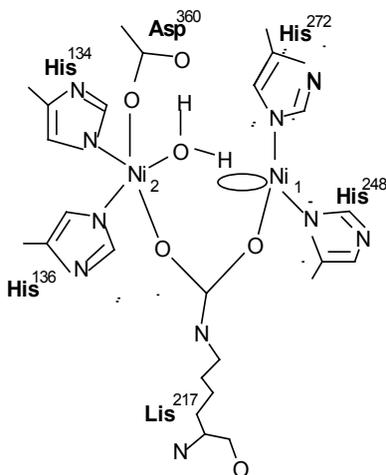
Helicobacter pylori, envolvida com Urease, tem sido relacionada com ulcerações pépticas e possivelmente está relacionada com câncer no estômago (Lee, A. et ali. - Infect. Immun., v. 61, p. 1601, 1993).

Embora alguns inibidores (como o ácido acetohidroxâmico) da urease também têm sido utilizados no tratamento, mais da metade dos pacientes adquirem problemas de saúde devido aos efeitos colaterais dessa medicação, como por exemplo a inibição da síntese do DNA, sendo teratogênico quando utilizados em elevadas doses (Griffth, D. P. - Urol. Res., v.7, p.215, 1979). Embora se disponha (desde 1926 !) de cristal da Urease de “Jack bean”, ainda não foi possível a resolução da sua estrutura Karplus, P. A. et ali.- Science, v. 268, p. 998, 1995) e no momento em que este desafio seja atendido, deve-se completar um importante capítulo para a enzimologia.

A Urease da bactéria *Klebsiella aerogenes*, já foram caracterizada e cuja estrutura foi resolvida recentemente por Karplus e colaboradores (com resolução $\approx 2,0\text{\AA}$) apresenta um sítio catalítico, trímero $(\alpha\beta\gamma)_3$ associado, em um arranjo triangular: $\alpha(60.3\text{ KDa-UreeC})$, $\beta(11.7\text{ KDa-UreeB})$, $\gamma(11.1\text{ KDa-UreeA})$. Os dados demonstram uma distância de $3,5\text{ \AA}$, entre os sítios Ni^I_1 - Ni^I_2 .

Ni_1 está coordenado por três ligantes (dois átomos de nitrogênio de resíduos histidínicos e um átomo de oxigênio de um grupo μ -carbamato ligado a lisina modificada) e uma quarta posição ocupada provavelmente por uma molécula de água, fracamente ligada, o que confere uma simetria pseudotetraédrica a esse sítio que é utilizado pela enzima para a coordenação com o substrato (ureia) durante a hidrólise.

O outro sítio, Ni_2 , apresenta simetria aproximada de bipirâmide trigonal, envolvendo os seguintes ligantes: um átomo de oxigênio (do grupo μ -carbamato), dois resíduos de histidinas, um carboxilato monodentado (de aspartato) e uma molécula de água que, através de deprotonação adequada, funciona como precursora de hidróxido para a catálise intramolecular da uréia (Lippard, S. J. - Science, v. 268, p. 996, 1995).



Na forma Ni^0 forma complexos organometálicos com $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, que é um complexo verde-esmeralda (níqueloceno), do “tipo sanduich”, semelhante ao ferroceno, cobaltoceno e rutenoceno.

- **Paládio**

Paládio apresenta grande capacidade de absorver hidrogênio ($\text{H}_{2(\text{gás})}$) e elevando-se a temperatura, hidrogênio é liberado na forma atômica o que torna o paládio, por facilitar a reação, um *catalisador* para reações de hidrogenação. O complexo $[\text{PdCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2$ na presença de oxigênio, constitui o *catalisador de Wacker* (veja em compostos organometálicos) sendo utilizado na indústria química para a oxidação de olefinas a aldeídos ou cetonas.

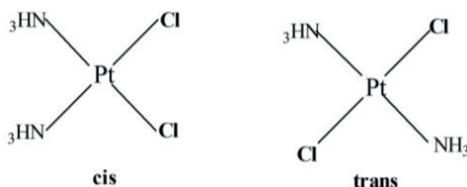
- **Platina**

Os índios pré-colombianos conheciam a platina e a utilizavam como substituto da prata. Foi descoberta, em 1735, pelo navegador espanhol Antonio de Ulloa, na América do Sul.

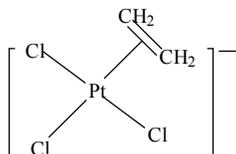
Em 1741 foi levada para a Europa. Durante alguns séculos foi utilizada para falsificar o ouro, devido à semelhança de densidade. Em 1824 foi encontrada em grande quantidade na Rússia (montes Urais), passando a ser comercializada.

Platina que é inerte, ou seja, não sofre oxidação pelo ar, tem emprego na montagem de joias, eletrodos, etc.. Em liga com irídio é empregada para a fabricação de instrumentos cirúrgicos.

Alguns compostos de platina têm sido utilizados como anticancerígenos. O complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, conhecido como *cisplatina* (cis, por apresentar os dois íons cloreto do mesmo lado na esfera de coordenação da platina (II)), apresenta atividade farmacológica contra tumores malignos em testículos, ovário, cabeça e garganta, pois exerce influência bioquímica ligando-se à base guanina do DNA. O isômero trans é inativo contra o câncer.



Pt^{2+} forma complexos organometálicos, por exemplo, o sal de Zeise (1827), $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Cl})_3]$, cuja estrutura se encontra representada a seguir. A estrutura do complexo foi resolvida em 1971 (Acta. Cryst., v. B27, p. 366) e demonstrou uma ligação $\text{C}=\text{C}$ perpendicular ao plano formado pelo íon Pt^{2+} e os 3 íon Cl .



Os autores costumam classificar os grupos 8, 9 e 10 como “metais da família da platina”, pois ocorrem em minérios juntos com a platina.

Grupo 11	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Cobre ²⁹ Cu	63,55	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	1,90	Pré-histórico
Prata ⁴⁷ Ag	107,9	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	1,93	Pré-histórico
Ouro ⁷⁹ Au	197,0	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	2,54	Pré-histórico

• Cobre

O Cobre nativo, o primeiro metal usado pelo homem, era conhecido por algumas das mais antigas civilizações que se tem notícia e tem sido utilizado pelo menos há 10.000 anos - onde atualmente é o norte do Iraque foi encontrado um colar de cobre de 8.700 a.C., porém o descobrimento acidental do metal pode ter ocorrido vários milênios antes. Em 5.000 a.C. já se realizava a fusão e refinação do cobre a partir de óxidos como a malaquita e azurita.

Os primeiros indícios de utilização do ouro não foram vislumbrados até 4.000 a.C. Descobriram-se moedas, armas, utensílios domésticos sumérios de cobre e bronze de 3.000 a.C., assim como egípcios da mesma época, inclusive tubos de cobre. Os egípcios também descobriram que a adição de pequenas quantidades de estanho facilitava a fusão do metal e aperfeiçoaram os métodos de obtenção do bronze; ao observarem a durabilidade desse material, eles representaram o cobre com o *Ankh*, símbolo da vida eterna.

Na antiga China se conhece o uso do cobre desde, ao menos, 2000 anos antes de nossa era, e em 1200 a.C. já fabricavam-se bronzes de excelente qualidade estabelecendo um manifesto domínio na metalurgia sem comparação com a do Ocidente. Na Europa o *homem de gelo* encontrado no Tirol (Itália) em 1991, cujos restos têm uma idade de 5.300 anos, estava acompanhado de um machado com uma pureza de 99,7%, e os elevados índices de arsênico encontrados em seu cabelo levam a supor que fundiu o metal para a fabricação da ferramenta.



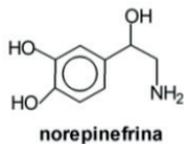
Espelho de Venus

Os fenícios importaram o cobre da Grécia, não tardando em explorar as minas do seu território, como atestam os nomes das cidades Calce, Calcis e Calcitis (de χαλκος, bronze), ainda que tenha sido Chipre, a meio caminho entre Grécia e Egito, por muito tempo o país do cobre por excelência, ao ponto de os romanos chamarem o metal de *aes cyprium* ou simplesmente *cyprium* e *cuprum*, donde provém o seu nome. Além disso, o cobre foi representado com o mesmo signo que Vênus (a afrodite grega), pois Chipre estava consagrada a deusa da beleza e os espelhos eram fabricados com este metal. O símbolo, *espelho de Vênus* da mitologia e da alquimia, modificação do egípcio *Ankh*, foi posteriormente adotado por Carl Linné para simbolizar o gênero feminino (♀).

O uso do bronze predominou de tal maneira durante um período da história da humanidade que terminou denominando-se «Era do Bronze». O período de transição entre o neolítico (final da Idade da Pedra) e a Idade do Bronze foi denominado período calcolítico (do grego *Chalkos*), limite que marca a passagem da pré-história para a história.

Este elemento é utilizado desde a pré-história, sendo encontrado nos seguintes minerais: calcopirita (CuFeS_2), cuprita (Cu_2O), tenorita (CuO). Cobre apresenta número atômico 29 e configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, é considerado um elemento pré-histórico. O íon Cu^{2+} ($[\text{Ar}]3d^9$) participa do sítio ativo de várias enzimas, do tipo não heme, que estão envolvidas em reações de redução-oxidação, no transporte de oxigênio molecular e na síntese de importantes *neurotransmissores*.

Hemocianina, com massa molar de aproximadamente 75000, é uma metaloproteína de cobre que transporta O_2 em moluscos e artrópodes. *Tirosinase*, com massa molar ≈ 119000 , catalisa a hidroxilação de difenóis (catecois) a quinonas, estando envolvida na síntese da *melanina* (responsável pela pigmentação da pele) e na síntese de neurotransmissores como a *norepinefrina*. Outra enzima importante de cobre é a dopamina β hidroxilase, com massa molar ≈ 290000 , que também está envolvida na síntese de *neurotransmissores* tais como *norepinefrina* e *epinefrina*, conhecida como *adrenalina*.

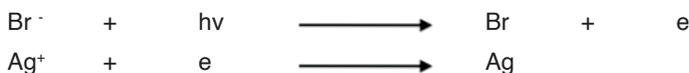


Cobre metálico, em elevado estado de pureza (99,99%), conseguido através de purificação por eletrólise, é utilizado para a condução da eletricidade. Em ligas com o estanho e com o zinco, que constituem o *bronze* (80% Cu; 20% Sn) e o *latão* (67% Cu; 33% Zn) tem muitas utilidades. *Calda bordaleza* (1,0 Kg de CuSO_4 ; 1,0Kg de Ca(OH)_2 em ≈ 500 l de água) é normalmente utilizada como fungicida no tratamento de plantas.

• Prata

Prata apresenta número atômico 47 e configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$, é considerada um elemento pré-histórico. O símbolo Ag deriva do Latin Argentum. Prata ocorre na natureza, na forma metálica, associada ao ouro, também sendo encontrada em minerais de chumbo e cobre, sendo a argentita (Ag_2S) o seu principal mineral. Prata tem várias utilidades, por exemplo, na fabricação de *espelhos de prata* e na *fotografia*. A reação entre uma solução aquosa de nitrato de prata ($\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$), em contato com o vidro comum e uma solução aquosa de ácido tartárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_{6(\text{aq})}$), que é utilizado como redutor dos íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, resulta na formação de prata metálica (Ag) que irá se depositar no vidro para formar o *espelho*.

Os halogenetos, assim denominados pois derivam dos *halogênios*, elementos do grupo 17, de prata são sensíveis à luz. AgBr sofre *reação fotoquímica* com formação de prata metálica e átomos de bromo. Quando um fóton de luz ($h\nu$) atinge o cristal de brometo de prata o íon brometo perde um elétron e se transforma em um átomo de bromo, que irá reduzir o íon Ag^+ .

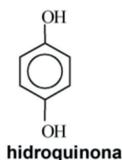


Da soma das duas equações anteriores, fundamentais para a fotografia em preto e branco, resulta na reação de fotólise do AgBr.



O filme fotográfico é composto de uma base de acetato de celulose revestida de microcristais de haleto de prata. No processo fotográfico, pela exposição do filme fotográfico à luz, haverá maior formação de prata na região do filme em que a luz incidente foi mais

intensa. O processo de revelação do filme fotográfico consiste em tratá-lo com um agente redutor (denominado *revelador*), como a *hidroquinona* que continuará a redução dos íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ a prata metálica, apenas na região do filme que foi atingido pelos fótons de luz.



Como resultado da ação do revelador deposita-se prata, finamente dividida, sobre as partes do filme iluminadas pela luz refletida pelo objeto fotografado. O depósito de prata será espesso onde a luz foi mais intensa. Portanto, as partes escuras do objeto aparecerão mais claras no filme e as partes mais claras do objeto aparecerão mais escuras no filme depois de revelado. Desse modo a imagem no filme revelado corresponderá ao negativo do objeto fotografado. Após a revelação o filme deve ser colocado em uma solução aquosa ácida para cessar a reação de redução dos íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ e de oxidação do revelador. Em seguida os microcristais de AgBr no filme, que não participaram das reações, devem ser eliminados através de uma solução aquosa de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{(\text{aq})}$) que reage com o haleto de prata. Depois, lava-se e seca-se o negativo.



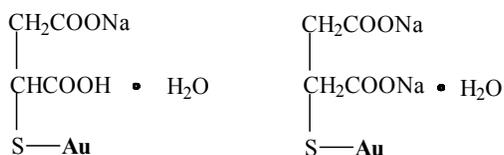
Para se fazer a cópia do negativo, utilizando-se papel especial para fotografia em preto e branco, faz-se incidir luz através do negativo antes de atingir o papel o que resultará na imagem real (positiva) do objeto fotografado. Para fixar a foto, deve-se tratá-la com uma solução aquosa de tiosulfato de sódio. Conforme a descrição da técnica deve-se ter cuidados, como em qualquer trabalho experimental em Química, na manipulação das soluções dos reagentes utilizados. Os processos efetivados na fotografia em cores são mais complexos, pois envolvem um maior número de reações, em relação à fotografia em preto e branco.

• Ouro

O Ouro de símbolo Au (do latim *aurum*), é conhecido desde a antiguidade. Existem hieróglifos egípcios de 2600 a.C. que descrevem o metal, inclusive sendo várias vezes mencionado no Antigo Testamento. Se tem considerado como um dos metais mais preciosos, e o seu valor foi empregado como padrão para muitas moedas ao longo da história.

Ouro apresenta número atômico 79 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$, é considerado um elemento pré-histórico, muito distribuído na natureza, mas em baixa concentração. Compostos de ouro já eram utilizados na China, para o tratamento de doenças, desde o ano 2500 aC. A partir de 1961 foi demonstrada a atividade farmacológica de complexos de ouro (I), contra a *artrite reumatóide*.

Se acumulando nos lisossomos das células o íon metálico se liga ao grupo cisteína (um aminoácido que contém enxofre), de enzimas que destroem os tecidos das juntas e assim é efetivo contra esse grave problema. Um “sal de ouro” utilizado no tratamento da artrite reumatóide, consiste da mistura de dois sais, um sal monossódico e um sal disódico, conforme representado a seguir. A droga transporta íons Au^+ para se ligar a grupos cisteína de proteínas que circulam no sangue.



Ouro sendo um metal mole é utilizado em liga com outros metais, geralmente cobre, sendo utilizado em joalheria. A pureza da liga é expressa em *quilates*. Ouro puro é considerado 24 quilates e ouro 18, por exemplo, contém 18 partes de ouro e 6 partes de cobre. A unidade *quilates* quando utilizada em relação a pedras preciosas tem outro significado, sendo igual a 1/5 da grama. Ouro é um metal pouco reativo, considerado nobre, atacado apenas por *água régia* (HNO_3/HCl) que é uma mistura oxidante muito forte. Uma mistura típica para a obtenção da água régia consta de 34 mL de HCl concentrado e 16 mL de HNO_3 ($d = 1.33 \text{ g/mL}$).

Grupo 12	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Zinco ^{30}Zn	65,38	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$	1,65	Século XVI
Cádmio ^{48}Cd	112,4	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$	1,69	1817
Mercúrio ^{80}Hg	200,6	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$	2,00	Pré-histórico

• Zinco

As ligas metálicas de Zinco se tem utilizado durante séculos - peças de latão datadas de 1000-1400 a.C. foram encontrados na Palestina, e outros objetos com até 87% de zinco foram achados na antiga região da Transilvania - devido ao seu baixo ponto de fusão e reatividade química o metal tende a evaporar-se, motivo pelo qual a verdadeira natureza do zinco não foi compreendida pelos antigos.

Sabe-se que a fabricação do latão era conhecida pelos romanos desde 30 a.C. Plínio e Dioscórides descrevem a obtenção de *aurichalcum* (latão) pelo aquecimento num cadinho de uma mistura de *cadmia* (calamina) com cobre. O latão obtido é posteriormente fundido ou forjado para fabricar objetos.

A fusão e extração de zinco impuro já era efetuada no ano 1.000 na Índia - na obra *Rasarnava* (c. 1200) de autor desconhecido o procedimento foi descrito - e posteriormente na China. Em 1597 Andreas Libavius descreve uma *peculiar classe de estanho* que havia sido preparada na Índia que tinha recebido em pequenas quantidades através de um amigo; deduziu que se tratava do zinco mesmo não chegando a reconhecê-lo como o metal procedente da calamina.

No ocidente, em 1248, Alberto Magno descreve a fabricação do latão na Europa. No século XVI já se conhecia a existência do metal. Agrícola observou em 1546 que se formava um metal branco prateado condensado nas paredes dos fornos nos quais se fundiam minerais de zinco, adicionando em suas notas que um metal similar denominado *zincum* era produzido na Silesia. Paracelso foi o primeiro em sugerir que o *zincum* era um novo metal e que suas propriedades diferiam dos metais conhecidos, sem dar nenhuma indicação sobre a sua origem; nos escritos de Basílio Valentino são encontrados também menções sobre o *zincum*. Em tratados posteriores são frequentes as referências ao zinco, com diferentes nomes, se referindo geralmente ao mineral e não ao metal livre, e muitas vezes confundido com o bismuto.

Johann Kunkel em 1677 e pouco mais tarde Stahl em 1702 indicam que ao preparar o latão com o cobre e a calamina, esta última se reduz previamente em zinco livre, que foi isolado posteriormente pelo químico Anton von Swab em 1742 e por Andreas Marggraf em 1746, cujo exaustivo e metódico trabalho *Sobre o método de extração do zinco de um mineral verdadeiro, a calamina* sedimentou a metalurgia do zinco e sua reputação como descobridor do metal.

Em 1743 foi fundado em Bristol o primeiro estabelecimento para a fundição do metal em escala industrial, porém, o procedimento ficou em segredo. Setenta anos depois Daniel Dony desenvolveu um procedimento industrial para a extração do metal, construindo-se a primeira fábrica no continente Europeu.

Após o desenvolvimento da técnica de flotação do sulfeto de zinco se desprezou a calamina como fonte principal de obtenção do zinco. O método de flotação, atualmente, é empregado para a obtenção de vários metais.

Zinco é um metal antigo, cujo nome foi estabelecido em 1697, da palavra germânica *zinc*, significando de origem desconhecida. Zinco apresenta número atômico 30 e configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. O íon Zn^{2+} é utilizado por várias enzimas e é essencial a todos os organismos. *Carboxipeptidase A* é uma enzima do pâncreas, com massa molar 34600, que contém Zn^{2+} e participa da hidrólise da ligação peptídica de amino ácidos. Outras enzimas como *superoxodismutases*, que apresentam sítio ativo binuclear contendo

[Zn²⁺-Cu¹⁺]; [Zn²⁺-Mn³⁺]; [Zn²⁺-Fe³⁺], exerce uma importante função de remover o ânion *radical superóxido* O₂⁻ que é tóxico ao organismo. *Fosfatase alcalina*, que é um dímero com atividade máxima em pH ≈ 8,0 e massa molar de ≈ 94000 por subunidade, apresenta dois íons Zn²⁺ e um íon Mg²⁺.

O íon Mg²⁺ é considerado um fator estrutural, no sítio catalítico dessa enzima que participa da hidrólise de ésteres de fosfato. ZnO em reação com o ácido metafosfórico (HPO₃)_n, é utilizado pelos dentistas na preparação do “*cimento dental*”. Zinco metálico é muito utilizado na *galvanização do ferro*, para evitar a corrosão desse metal, e na fabricação da pilha seca ácida ou alcalina. Zinco forma o composto organometálico dietilzinco (Zn(C₂H₅)₂), um líquido incolor que se decompõe violentamente em contato com a água.

• **Cádmio**

O Cádmio (do latim, *cadmia*, e do grego *kadmeia*, que significa “calamina”, o nome que recebia antigamente o carbonato de zinco) foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidos, o que não ocorria com a calamina pura. O novo elemento, cádmio, foi encontrado como impureza neste composto de zinco. Durante uns cem anos a Alemanha foi o principal produtor deste metal.

Na Conferência Internacional de Pesos e Medidas ocorrida em 1927 se redefiniu o metro segundo uma linha espectral do cádmio. Entretanto, esta definição foi mudada posteriormente.

Cádmio apresenta número atômico 48 e configuração eletrônica [Kr]4d¹⁰5s², foi descoberto por F. Stromeier em 1817. Cádmio, na forma de Cd²⁺, é tóxico a todos os organismos, se acumulando nos rins e está relacionado a hipertensão em humanos. O tempo de vida média biológica é 20 a 30 anos. Na forma de sulfeto de cádmio (CdS) e em suspensão aquosa 1%, é utilizado em xampus como anticaspa. Sua principal aplicação é na bateria Ni-Cd. Cadmio forma o composto organometálico dietilcadmio (Cd(C₂H₅)₂), um óleo incolor que se decompõe em água, com um ruído característico durante horas.

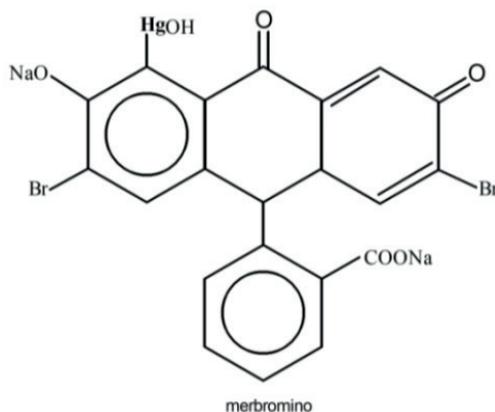
• **Mercúrio**

O Mercúrio é em homenagem ao planeta Mercúrio. O símbolo Hg vem do latim “hydrargyrum” que significa prata líquida)

Embora mercúrio já era utilizado pelos alquimistas, em 1643 Torricelli utilizou Hg em seu barômetro, para medir pressão e cerca de 80 anos depois Fahrenheit utilizou mercúrio para medir temperatura. Antes, mercúrio era utilizado para a extração do ouro e em medicamentos. O elemento tem nome que lembra o planeta mercúrio e o símbolo deriva do latin Hydragirum que significa prata líquida.

Seu principal minério é o cinábrio (HgS), que é vermelho, mas encontra-se na natureza o metacínábrio que é preto. O metal tem aplicações em lâmpadas de vapor de mercúrio, termômetro, etc. Mercúrio apresenta número atômico 80 e configuração eletrônica $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, é considerado um elemento pré-histórico. Mercúrio é muito tóxico e *teratogênico*, ou seja, provoca mutações genéticas. Se acumulando, na forma de Hg^{2+} , no fígado, nos rins e no cérebro provoca entre outros problemas a perda de memória. *Mercúrio cromo*, *merbromino* ou “mercúrio” como conhecido, é um sal de sódio em solução aquosa 2% utilizada como antiséptico.

Mercúrio é um metal líquido muito denso e forma ligas com outros metais, denominadas amálgamas, e por isso ainda é utilizado na extração do ouro. Aquecendo-se o amálgama de ouro, como acontece em garimpos de ouro, o ouro é recuperado na forma sólida e o mercúrio se desprende na forma gasosa que evidentemente causa poluição. Amálgamas de prata ou de ouro são utilizados na odontologia para a obturação de dentes. Mercúrio metálico é utilizado no termômetro clínico e no termômetro de uso no laboratório. Mercúrio forma dietilmercúrio ($Hg(C_2H_5)_2$), um líquido denso, inodoro e muito tóxico, que se decompõe com formação de mercúrio metálico na presença de luz.



Grupo 13	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Boro ^{5}B	10,81	$[He]2s^22p^1$	2,04	1808
Alumínio ^{13}Al	26,98	$[Ne]3s^23p^1$	1,61	1827
Gálio ^{31}Ga	69,72	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	1,81	1875
Índio ^{49}In	114,8	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	1,78	1863
Tálio ^{81}Tl	204,4	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	2,04	1861

• Boro e Alumínio

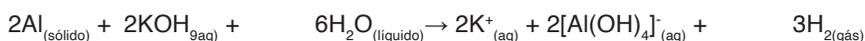
Alguns compostos de Boro (do árabe *buraq* e, este do persa *burah*) são conhecidos a milhares de anos. No antigo Egito a mumificação dependia do natron, um mineral que contém boratos e outros sais comuns. Na China, os cristais de borax eram usados desde 300 a.C. e, na Roma antiga compostos de boro eram usados para a fabricação de cristais.

Em 1808 Humphry Davy, J. L. Gay-lussac e L. J. Thenard obtiveram o boro com uma pureza de aproximadamente 50%. Nenhum deles reconheceu a substância como um novo elemento, identificado como tal por Jöns Jacob Berzelius em 1824. O boro puro foi obtido pela primeira vez pelo químico estadunidense W. Weintraub em 1909.

Ácido bórico ($H_3BO_{3(aq)}$) em solução aquosa 2,5% atua como antisséptico, mas em solução até 2% pode ser utilizado como colírio. $H_3BO_{3(s)}$ é inseticida, podendo ser utilizado para matar barata. B_2O_3 14% é utilizado para a obtenção de vidros borossilicatos. O metal alumínio, por ser mole é utilizado para a obtenção de ligas leves e resistentes à tração e corrosão, por exemplo, o *duralumínio* (95% Al; 4% Cu; 0,5% Mg e 0,5% Mn). O mineral *corindon* (Al_2O_3) é muito duro (corindon, depois do diamante que é o mineral mais duro, apresenta dureza 9 na *Escala de Mohs*) sendo utilizado em mistura com Fe_2O_3 na fabricação de *esmeril*.

Alumínio metálico é utilizado em embalagens, como em latas de refrigerantes e de cervejas, podendo ser reciclado. *Alumén comum*, $[(KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)]$ é utilizado como coagulante na indústria do couro, podendo ser obtido a partir do alumínio, de acordo com as seguintes etapas:

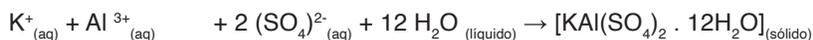
a) Reação de alumínio com KOH



b) Adição de H_2SO_4



c) Resfriamento da solução e filtração



Tanto na Grécia como na Roma antigas se empregava a pedra-ume (do latim *alumen*), um sal duplo de alumínio e potássio, como mordente em tinturaria e adstringente em medicina, uso ainda em vigor.

Geralmente é dada a Friedrich Wöhler o reconhecimento do isolamento do alumínio, fato que ocorreu em 1827, apesar de o metal ter sido obtido impuro alguns anos antes pelo físico e químico Hans Christian Ørsted.

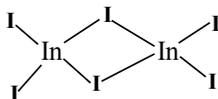
Em 1807, Humphrey Davy propôs o nome *aluminum* para este metal ainda não descoberto. Mais tarde resolveu-se trocar o nome para *aluminium* por coerência com a maioria dos outros nomes latinos dos elementos, que usam o sufixo *-ium*. Desta maneira ocorreu a derivação dos nomes atuais dos elementos em outros idiomas. Entretanto, nos EUA, com o tempo se popularizou a outra forma, hoje admitida também pela IUPAC.

• Gálio

O metal foi descoberto em 1875, por Lecog de Boisbaudran, quando estudava uma blenda de zinco. Gálio se apresenta líquido a temperatura de 30°C, entretanto seu ponto de ebulição = 1700°C. É utilizado como líquido termométrico, em termômetro de tubo de quartzo, que podem ser usados até temperatura acima de 1200°C. A massa líquida deste metal não solidifica imediatamente com o esfriamento, podendo permanecer meses no estado de supere esfriamento. Forma compostos de Ga³⁺, como GaCl₃, Ga₂O₂, Ga₂H₆ e também são conhecidos compostos de Ga⁺ como GaI e Ga₂S. A química do gálio assemelha-se ao alumínio.

• Índio

O metal é raro e foi descoberto em 1863, por T. Reich e F. Richter em um minério de zinco, por meio espectroscópico. O espectro de emissão do gálio apresenta duas raiais violetas e o índio apresenta apenas uma raia azul índigo característico e por isso deu origem ao seu nome. Obtido como subproduto na fundição de minérios de zinco e chumbo, mas diferentemente do gálio funde acima de 156,2°C. O íon In³⁺ apresenta vários compostos como In₂O₃, In₂I₆, InI₃. O íon In⁺ também forma compostos como InCl e InBr.



• Tálcio

Tálcio foi descoberto por W. Crookes, em 1861, enquanto estudava, por meio espectroscópico, o pó das chaminés de uma câmara de ácido sulfúrico. Encontra-se associado com piritas, em minérios de zinco, e no mineral crookesita, que é um seleneto de cobre contendo 16 a 18% de tálcio e 3 a 5% de prata. Seu espectro de emissão apresenta uma raia verde característica e por isso seu nome deriva de uma palavra grega (thallos que

significa verde. Na forma de metal tálio assemelha-se ao chumbo e no estado monovalente assemelha-se aos íons dos metais alcalinos e também com Ag^+ e Hg^+ . Exemplos de compostos: TlCl , TlI , Tl_2O , TlOH . Como Tl^{3+} forma compostos, por exemplo, TlF_3 , Tl_2O_3 . Tl^{204} é radioativo, com meia-vida = 3,77 anos, com liberação de partículas β .

Grupo 14	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Carbono ^{12}C	12,01	$[\text{He}]2s^22p^2$	2,55	Pré-histórico
Silício ^{28}Si	28,09	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	1,90	1823
Germânio ^{72}Ge	72,59	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	2,01	1886
Estanho ^{118}Sn	118,7	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	1,96	Pré-histórico
Chumbo ^{208}Pb	207,2	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	2,33	Pré-histórico

• Carbono

O Carbono, do latim *carbo*, carvão. Carbono, que é um elemento essencial à vida, forma inúmeros compostos com outros elementos, por exemplo, com os elementos H, O, P, S, N, etc.. Alguns dos compostos de carbono reagem com metais ou com íons metálicos originando *organometálicos* que são caracterizados pela ligação metal-carbono. O elemento carbono está disponível na natureza na forma de *carvão mineral*, preto de origem vegetal, no *petróleo* (uma mistura líquida muito complexa), no *gás natural*, em plantas e animais etc..

A base teórica para o entendimento das propriedades e das reações químicas dos compostos de carbono está relacionada com a *hibridização de orbitais atômicos* que é realizada através da mistura de orbitais dos subníveis s e p no átomo de carbono. Esse assunto será discutido no próximo capítulo. A seguir serão apresentados alguns compostos e funções químicas que são normalmente estudadas na química orgânica.

Hydrocarbonetos, que são compostos de carbono e hidrogênio, quando apresentam fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ são denominados alcanos, C_nH_{2n} são denominados alcenos e $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ são denominados alcinos.

Exemplos

CH_4 -metano

C_2H_6 -etano

C_3H_8 -propano

C_4H_{10} -butano

Ocorrem no *gás natural*

Principal componente do *GLP* (Gás Liquefeito do Petróleo)

C_7H_{16} -heptanos

C_8H_{18} -octanos

C_9H_{20} -nonanos

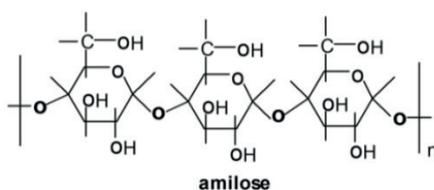
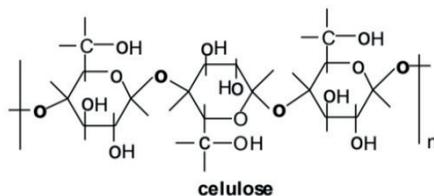
Constituem a *gasolina* que é um derivado do petróleo

Querosene é uma mistura de decanos a hexadecanos ($C_{10}H_{22}$ a $C_{16}H_{34}$). Óleo combustível, também derivado do petróleo, é constituído de uma mistura de alcanos com vinte ou mais átomos de carbono nas moléculas. Óleos lubrificantes, vaselina e parafina sólida são misturas de alcanos com elevadas massas molares.

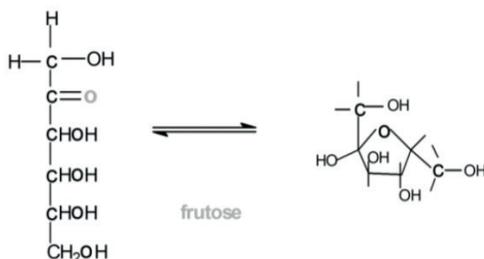
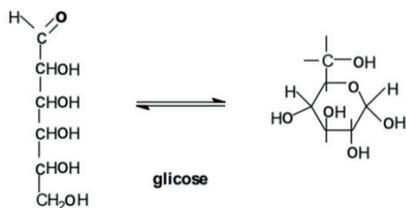
C_2H_4 = eteno, conhecido como etileno é utilizado para o amadurecimento de bananas e na indústria de polímeros para a obtenção de polietilenos, etc.. C_2H_2 = etino, conhecido como acetileno (com odor característico de alho) é utilizado no maçarico oxiacetilenico para a solda de peças de ferro ou de aço. Nesse maçarico atinge-se uma temperatura de cerca de $3000^{\circ}C$.

Alguns produtos naturais contem várias ligações duplas, por exemplo, β -*caroteno* ($C_{40}H_{56}$) que ocorre na cenoura, manteiga, ovos, óleo do fígado de bacalhau etc., é o precursor da *vitamina A₁* ($C_{20}H_{29}OH$, retinol). Esta vitamina está relacionada à visão noturna em humanos, pois deficiências em vitamina A_1 na dieta levam à diminuição na capacidade da visão noturna. Talvez o composto de carbono mais abundante em nosso planeta seja *celulose*, que é um polímero com unidades de *glicose*. A celulose de plantas apresenta massa molar de 1,6 a 2,4 milhões.

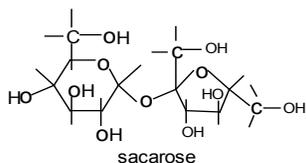
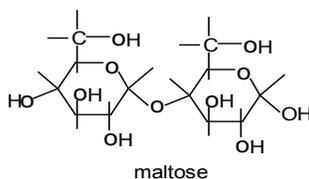
Os animais herbívoros utilizam a celulose como fonte de alimentos, pois possuem microorganismos no trato digestivo com enzimas que degradam a celulose em glicose ($C_6H_{12}O_6$). *Amilose* solúvel em água, difere da celulose (isômero da amilose) pela geometria das ligações éter o que confere propriedades diferentes aos dois polímeros.



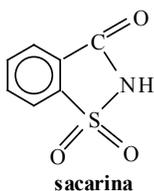
Glicose e *Frutose* ($C_6H_{12}O_6$) são isômeros que exibem as formas linear (glicose é um aldeído e frutose é uma cetona) e cíclica em equilíbrio, mas em solução prevalecem as formas cíclicas .



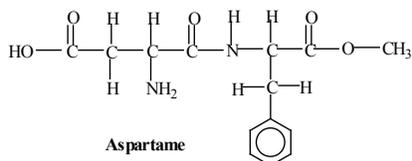
Glicose e frutose são classificadas como açúcares simples (monossacarídeos), ou carboidratos (hidratos de carbono - $(\text{CH}_2\text{O})_6$). *Maltose* e *Sacarose* (açúcar comum) são dissacarídeos, sendo a maltose formada de monômeros de glicose. Sacarose (isômero da maltose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) é formada a partir da glicose e frutose.



Uma importante reação metabólica destes dissacarídeos é a hidrólise em meio ácido, em que maltose é transformada em glicose e sacarose produz glicose e frutose. Sacarina é cerca de 300 vezes mais doce que sacarose. Quando ingerida, sacarina passa pelo corpo sem ser modificada e assim não tem valor calórico. Entretanto, devido a açúcares adicionados, o produto comercial pode apresentar-se com pequeno valor calórico.



Aspartame, que é cerca de 200 vezes mais doce que sacarose, tem sido utilizado como o principal adoçante artificial. Sendo digerido, o seu valor calórico é equivalente ao das proteínas.

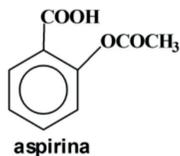


A seguir se encontram alguns *grupos funcionais*, mais comuns, de compostos do carbono.

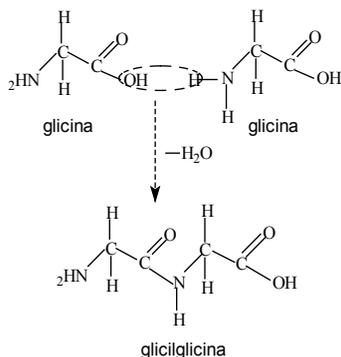
Alcool	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol)
Aldeído	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	CH_3CHO (acetaldéido)
Cetona	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_3COCH_3 (acetona)
Amina	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (trietilamina)
Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{H} \end{array}$	CH_3CONH_2 (acetamida)
Areno		C_6H_6 (benzeno)
Ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	CH_3COOH (ácido acético)
Éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (acetato de etila)
Éter	$\begin{array}{c} \\ -\text{O}- \\ \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (éter etílico)
Anidrido	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	$\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ (anidrido acético)

Benzeno e piridina, com seis elétrons π , são exemplos de *compostos aromáticos*, pois seguem a regra de Hückel (Erich Hückel \approx 1935) que estabelece $4n + 2$ elétrons π para sistemas cíclicos serem aromáticos. Compostos cíclicos aromáticos devem apresentar 2 ($n=0$), 6 ($n=1$), 10 ($n=2$), 14 ($n=3$), etc., elétrons π , delocalizados o que contribuem para a estabilidade na molécula.

Da reação entre grupos funcionais podem-se obter compostos bifuncionais, por exemplo, o ácido acetil salicílico (conhecido como *aspirina*), que apresenta efeitos farmacológicos como analgésico, antirreumático, etc..



Aminoácidos são compostos bifuncionais (função amina e ácido carboxílico) muito importantes, pois constituem as *proteínas*. Da interação entre dois aminoácidos se forma uma *ligação* amida, denominada por bioquímicos como *peptídica*. Por exemplo, a glicilglicina é formada da reação de condensação entre duas moléculas de glicina.

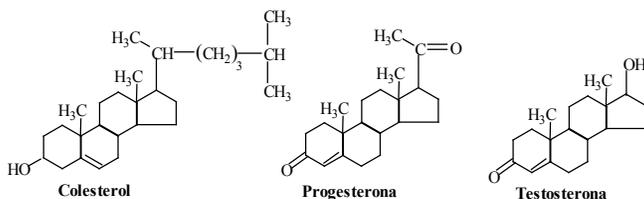


À medida que se adicionam mais unidades de aminoácidos à cadeia peptídica, obtêm-se *polipeptídios*. Proteínas são polipeptídios especiais formados a partir de combinações de aproximadamente vinte diferentes α -aminoácidos (o grupo amina se encontra ligado ao carbono α , ou seja, adjacente ao grupo ácido carboxílico), que originam moléculas gigantes com massas molares entre 6000 a 1.000.000 e formadas de 50 até ≥ 8000 aminoácidos por molécula de proteína.

Na digestão de alimentos proteicos (carnes, ovos etc.) ocorre hidrólise, catalisada por enzimas, no trato digestivo com o aproveitamento de aminoácidos no organismo para a síntese de outras proteínas úteis ao organismo. Em paralelo ao processo de biossíntese na célula, há uma constante decomposição de proteínas que são hidrolisadas a aminoácidos e que são decompostos no fígado, a CO_2 , H_2O e NH_3 . Amônia é convertida em ureia (NH_2CONH_2) que é expelida na urina pelos rins. A seguir se encontram alguns α -aminoácidos mais comuns.

R	nome do aminoácido
H	glicina
CH_3	alanina
CH_3	valina
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	leucina
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	isoleucina
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	metionina
CH_2 (attached to a benzene ring)	fenilalanina
CH_2OH	serina
CH_2SH	cisteína
CH_2 (attached to a benzene ring with a para-hydroxyl group)	tirosina
CH_2CONH_2	asparagina
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	glutamina
CH_2 (attached to an imidazole ring)	histidina

Vários compostos de carbono têm grande relevância biológica, por exemplo, os esteróides Colesterol, Progesterona e Testosterona.



O corpo humano sintetiza colesterol e absorve, através das paredes do intestino, colesterol da dieta. Um adulto apresenta cerca de 250 mg de colesterol. Este esteroide é essencial para a biossíntese de hormônios como a vitamina D, cortisona e outros hormônios. Colesterol se combina com proteínas para formar lipoproteínas, que transportam o colesterol na corrente sanguínea. Aproximadamente 65% do colesterol na corrente sanguínea está na forma LDL_s (low density lipoproteínas) e cerca de 25% está na forma HDL_s (high density lipoproteínas).

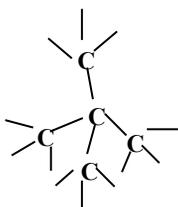
LDL_s são considerados “maléficos” enquanto que HDL_s são considerados “benéficos” em relação a problemas cardíacos. Outros compostos de carbono têm sido utilizados para

exercerem a função de protetores da pele contra a radiação ultravioleta da luz solar. A radiação UV (ultravioleta) enegrece a pele, pois aumenta a concentração de *melanina* que é um pigmento natural. Essa enzima absorve alguns fótons da radiação UV com liberação de calor e desse modo protege a estrutura da pele de possíveis danos provocados por essa radiação.

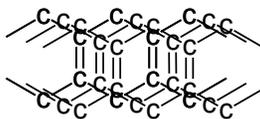
Entretanto, mesmo com a proteção da melanina, fótons de alta energia causam degradação, podendo provocar câncer na pele. Alguns produtos aplicados sobre a pele têm a função de filtrar a radiação UV. O primeiro desses produtos, utilizado como protetor solar foi o ácido p-aminobenzoico que absorve luz com $\lambda_{\text{máximo}} \approx 265 \text{ nm}$, que se encontra na região do UV. Esse produto, entretanto, apresenta efeitos colaterais tóxicos e hoje *cinamatos*, derivados do ácido cinâmico e benzofenonas se encontram disponíveis no mercado em substituição ao ácido p-aminobenzoico.



Diamante, que é constituído de carbono, é o mineral mais duro que se conhece (apresenta dureza 10 na escala de Mohs), podendo riscar outros minerais. Diamante é utilizado, por exemplo, para cortar vidros. O diamante apresenta estrutura tetraédrica compacta em que cada átomo de carbono fica rodeado por outros quatro átomos de carbono. Diamante não conduz a eletricidade, indicando que não existe elétron livre no cristal. A seguir se encontra a representação da estrutura do diamante.



Grafite ou grafita, outro mineral de carbono, é mole e conduz a eletricidade (devido à delocalização de elétrons π das ligações dupla), sendo utilizada em eletrodos para a eletrólise, em pilhas secas, em lápis, etc.. Na grafite a estrutura é lamelar, com uma distância aproximada de $3,4 \text{ \AA}$ entre as camadas. A seguir se encontra a representação da estrutura do grafite.



$\text{CO}_{2(\text{gás})}$ tem se acumulado em volta da terra contribuindo, através do *efeito estufa*, para o aquecimento do nosso planeta. Na forma sólida, $\text{CO}_{2(\text{sólido})}$, conhecido como *gelo seco* sublima (passa do estado sólido ao estado gasoso), à temperatura de $\approx -78^\circ\text{C}$, podendo ser utilizado para a obtenção de baixas temperaturas. CO e CN^- são venenosos, formando complexos estáveis com sistemas porfirínicos. Enquanto que CO compete com O_2 pelo centro de Fe^{2+} da hemoglobina, CN^- ataca o íon Fe^{2+} no citocromo C, impedindo a transferência de elétrons.

• Silício e Germânio

O Silício (do latim *silex*, sílica) foi identificado pela primeira vez por Antoine Lavoisier em 1787, e posteriormente tomado como composto por Humphry Davy em 1800. Em 1811 Gay-Lussac, e Louis Thenard provavelmente, prepararam silício amorfo impuro aquecendo potássio com tetracloreto de silício. Em 1824 Berzelius preparou silício amorfo empregando um método similar ao de Gay-Lussac, purificando depois o produto obtido com lavagens sucessivas até isolar o elemento.

Silício (um *semimetal*), embora forme SiH_4 tetraédrico como CH_4 , difere de carbono (um *não metal*), pois silício tem preferência de se ligar com oxigênio, formando silicatos que constituem $\approx 87\%$ da crosta terrestre. Na forma de SiO_2 (dióxido de silício, ou *sílica*) ocorre na areia, no *quartzo* (forma de cristais ou como constituinte do *granito* e outras rochas) e faz parte da composição de vidros. Como o *vidro comum* é composto de silicatos de sódio e de cálcio que reagem com $\text{HF}_{(\text{aq})}$, formando $\text{SiF}_6^{2-}_{(\text{aq})}$, esse ácido não pode ser estocado em recipientes de vidro.

Caso se queira *gravar no vidro comum* podem-se utilizar os seguintes procedimentos: i) gravação fosca (mate), quando o vidro é submetido aos vapores de HF; ii) gravação brilhante, mediante a utilização da pasta de H_2SO_4 concentrado e CaF_2 sobre o vidro. No primeiro caso o aspecto mate é resultante dos fluorsilicatos, que se formam na reação, ficando aderidos ao vidro o que não ocorre com o uso da pasta, pois os produtos da reação são solúveis no ácido, podendo ser eliminados com água. Alguns *vidros especiais* têm a seguinte composição: vidro pirex ($\approx 4\%\text{Na}_2\text{O}$; $16\%\text{B}_2\text{O}_3$; $80\%\text{SiO}_2$). Vidro borossilicato ($10\%\text{Na}_2\text{O}$; $30\%\text{B}_2\text{O}_3$; $60\%\text{SiO}_2$). Vidro cristal (PbO/SiO_2). O desenvolvimento da tecnologia moderna se deve ao apoio de *materiais semicondutores* de eletricidade, no início da década de 1950, com o desenvolvimento comercial de transistores em substituição às válvulas de rádio.

Inicialmente os transistores eram construídos de germânio, por ser mais fácil de purificar o metal, mas na década de 1960 surgiram métodos mais eficientes para a purificação do silício que é superior ao germânio na maioria das aplicações de semicondutores. Em 1971 foi inventado o *chip* e hoje o chip de um computador Pentium II, por exemplo, contém cerca de 7,5 milhões de transistores. O desenvolvimento de outros materiais semicondutores para transistores, além do germânio, silício e gálio, depende da pesquisa científica e já se pode prever para este milênio uma maior miniaturização do chip, para conter bilhões de transistores o que tornará o computador muito mais eficiente.

As propriedades do Germânio (do latim *Germania*, Alemanha) foram previstas em 1871 por Mendeleev em função da sua posição na tabela periódica, elemento ao qual chamou de *eka-silício*. O alemão Clemens Winkler demonstrou em 1886 a existência deste elemento, descobrindo que serviu para confirmar a validade da tabela periódica calculando as similaridades entre as propriedades previstas e as observadas.

Germânio é um semimetal tetravalente. Suas propriedades foram previstas por Mendeleev em 1871 que o chamou Eka-silício. Em 1886, Clemens Winkler comprovou a sua existência e lhe deu o nome germânio em homenagem à sua terra natal. Germânio é um importante material semicondutor, utilizado em transistores, pois triplica a capacidade dos chips em relação ao silício e também é utilizado em fotodetectores, em fibra ótica, radares, etc., porém a sua utilização se torna limitada pelo elevado custo. É encontrado no mineral germanita ($7\text{CuS}\cdot\text{FeS}\cdot\text{GeS}_2$), com 69% de germânio e em outros minerais.

As pesquisas demonstraram quantidades significativas de germânio em plantas utilizadas pela medicina chinesa, em fungos, ginseng, alho, etc. e outras experiências demonstraram a eficiência de compostos de germânio nos casos de artrite, diabetes, neoplasia e danos neurológicos. O germânio em alguns compostos apresenta enorme capacidade antioxidante, pois diminui o consumo de oxigênio nos tecidos, sendo assim importante e prolonga a vida.

• **Estanho e Chumbo**

O Estanho (do latim “stagnun” vulgarizado para “stannun” na Idade Média) é um dos metais mais antigos conhecidos, e foi usado como um dos componentes do bronze desde a antiguidade. Devido à sua capacidade de endurecer o cobre, a liga de estanho-cobre (bronze) foi utilizada para produzir armas e utensílios desde 3.500 a.C. Acredita-se que a mineração do estanho tenha se iniciado em Cornwall e Devon (Indústria de mineração de estanho de Dartmoor), Inglaterra, em épocas Clássicas, desenvolvendo um próspero comércio de estanho com as civilizações do mediterrâneo. Entretanto, o metal puro não foi usado até aproximadamente 600 a.C..

O principal mineral do estanho é a *cassiterita* (SnO_2), de onde o metal é extraído por redução com carbono. Estanho metálico é utilizado em tubos para órgãos de igrejas, e em

ligas com o cobre forma o *bronze para sinos* (20 a 24% Sn; 80 a 76% Cu) e *bronze para canhões* (87% Cu; 10% Sn; 3% Zn). Em ligas com o chumbo é utilizado para a *solda comum* (50% Sn; 50% Pb). O principal minério de chumbo é a *galena* (PbS, sulfeto de chumbo). Chumbo metálico e dióxido de chumbo (PbO₂) são utilizados na *bateria* de automóvel, motos, etc.. Chumbo, como os outros *metais pesados* (3^a série de transição), são tóxicos ao organismo, podendo afetar o sistema nervoso central.

O Chumbo está sendo usado pelos humanos por, pelo menos, 7000 anos, porque era (e continua sendo) muito difundido na natureza e de fácil extração. Também é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável, ductil e de baixo ponto de fusão.

O Chumbo foi mencionado no “Livro do Exodus”. A peça mais antiga de chumbo descoberta pelos arqueólogos data de 3800 a.C. e, está guardada no Museu Britânico. Por volta de 3000 a.C. há evidências que os Chineses já produziam este metal. Há indícios, também, que os fenícios exploravam o chumbo em 2000 a.C. Encanamentos de chumbo com as insígnias de imperadores romanos, de 300 a.C, ainda estão em serviço.

Os alquimistas achavam que o chumbo era o mais velho dos metais e associavam este metal ao planeta Saturno. A partir de 700 d.C. os alemães iniciaram a exploração deste metal, juntamente com a da prata, nas minas existentes nas montanhas de Hartz, no vale do vale do Reno e na Boêmia a partir do século XIII. Na Grã-Bretanha, a partir do século XVII, principalmente nas regiões de Derbyshire e Gales as indústrias de fundições deste metal prosperaram.

O símbolo “Pb” do chumbo é uma abreviatura do nome latino “plumbum”.

Grupo 15	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Nitrogênio ⁷ N	14,00	[He]2s ² 2p ³	3,04	1772
Fósforo ¹⁵ P	30,97	[Ne]3s ² 3p ³	2,19	1689
Arsênio ³³ As	74,92	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	2,18	1250
Antimônio ⁵¹ Sb	121,8	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	2,05	1450
Bismuto ⁸³ Bi	208,9	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	2,02	1450

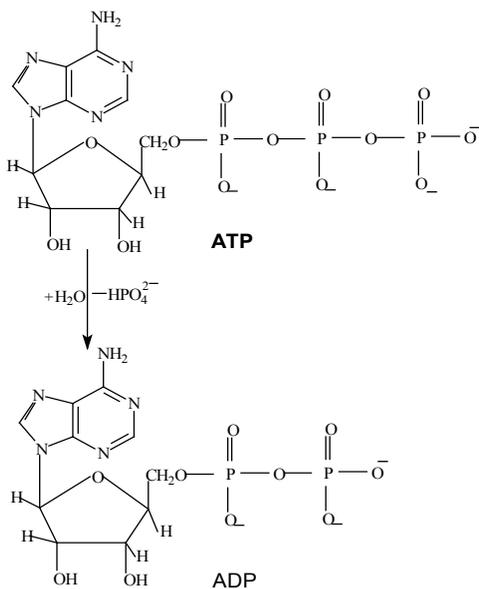
• Nitrogênio e Fósforo

O Nitrogênio (do latim e este do grego νίτρον = nitro, e-genio, da raiz grega γεν = gerar) considera-se que foi descoberto formalmente por Daniel Rutherford em 1772 ao determinar algumas de suas propriedades. Entretanto, pela mesma época, também se dedicaram ao seu estudo Scheele que o isolou, Cavendish, e Priestley. O nitrogênio é um gas tão inerte que Lavoisier se referia a ele como *azote* (ázoe) que significa sem vida. Foi classificado entre os *gases permanentes* desde que Faraday não conseguiu torná-lo líquido a 50 atm e -110°C, Mais tarde, em 1877, Pictet e Cailletet conseguiram liquefazê-lo.

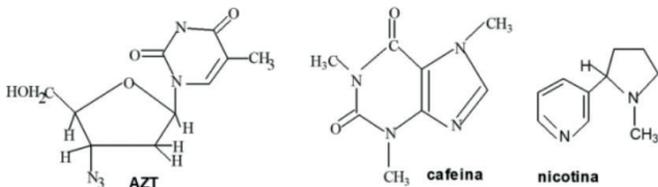
Alguns compostos de nitrogênio já eram conhecidos na Idade Média: os alquimistas chamavam de *aqua fortis* o ácido nítrico e *aqua regia* a mistura de ácido nítrico e clorídrico, conhecida pela sua capacidade de dissolver o ouro.

Nitrogênio é essencial para a síntese de proteínas e de ácidos nucleicos, DNA e RNA. $N_{2(\text{gás})}$ faz parte do ar atmosférico de onde é geralmente obtido a partir da *destilação fracionada* do ar líquido. No estado líquido ($N_{2(\text{líquido})}$) se encontra à temperatura de $\approx -196^\circ\text{C}$, podendo ser utilizado para a conservação de óvulos, de sêmen, ou para a realização de reações químicas e medidas físico-químicas a baixas temperaturas. Combinado com oxigênios forma vários compostos, como o nitrato de sódio (NaNO_3 , *salitre do Chile*). *Ureia* (H_2NCONH_2), com elevado teor em nitrogênio, é utilizada na fertilização do solo.

P, C, O, N, H e S, ocorrem em animais e vegetais. O principal minério de fósforo é a *fosforita* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Os ossos e dentes são constituídos principalmente de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxiapatita). Na forma de fosfatos, o fósforo é fundamental para a atividade celular, pois participa da composição de moléculas envolvidas com a reserva de energia, por exemplo ATP e com o código genético (DNA e RNA). *ATP* (*Adenosina trifosfato*) sendo hidrolisado na presença de enzimas se transforma em *ADP* (*adenosina difosfato*) e HPO_4^{2-} (hidrogeno fosfato), com liberação de ≈ 12 Kcal/mol. Essa energia é utilizada para conduzir outras reações químicas, durante a biossíntese na célula.



AZT (“3’- azido - 3’-deoxythymidine”) é utilizada no tratamento da AIDS (síndrome da deficiência imunológica adquirida); *caféina* encontrada no café, no chá e *nicotina* encontrada no tabaco são outros exemplos de compostos nitrogenados.



O fósforo, do latim phosphōrus, e este do grego φωσφόρος, portador de luz antigo nome do planeta Vênus, foi descoberto pelo alquimista alemão Hennig Brand em 1669, na cidade de Hamburgo, ao destilar uma mistura de urina e areia na procura da pedra filosofal. Ao evaporar a ureia obteve um material branco que brilhava no escuro e ardia com uma chama brilhante. Desde então, as substâncias que brilham na obscuridade, sem chama, passaram a ser chamadas de fosforescentes. Brand, a primeira pessoa conhecida a descobrir o elemento químico, manteve o fato em segredo; entretanto, outro alquimista, o alemão Kunckel, redescobriu-o em 1677 e ensinou a Robert Boyle a forma de obtê-lo.

• **Arsênio**

Arsênio era conhecido dos antigos gregos que o consideravam como uma espécie de enxofre. O sulfeto amarelo foi denominado *arsenicum*. O elemento foi isolado por Alfred Magno, por volta de 1250, sendo considerado pelos alquimistas como “um metal bastardo” ou um semimetal. O arsênio ocorre em vários minerais, entre eles no “fulgor de níquel”, NiAsS, na niquelina (NiAs) e na arsenopirita (FeAsS). Como o fósforo, arsênio apresenta várias formas alotrópicas: amarela, cinzenta, preta e marrom. Utilizam-se traços de arsênio para endurecer o chumbo, na utilização em balas. Arsina (AsH₃) é um gás muito tóxico, sendo letal. Vários compostos são obtidos da reação com arsênio, por exemplo: AsCl₃, AsF₃, AsI₃, As₂O₃, As₂O₅, As₂O₄ e [AsF₆]⁻.

• **Antimônio**

O antimônio era conhecido pelos chineses e babilônios desde 3.000 a.C. O sulfeto de antimônio foi empregado como cosmético e com fins medicinais.

A relação entre o nome atual do antimônio e o símbolo é complexa; o nome copto do pó cosmético de sulfeto de antimônio foi tomado do grego, e este passou ao latim, resultando o nome *stibium*. O químico Jöns Jacob Berzelius usou uma abreviatura deste nome em seus escritos e assim se converteu no símbolo Sb.

O antimônio foi amplamente empregado na alquimia. Há escritos sobre este elemento de Georg Bauer (Georgios Agrícola), e Basílio Valentín é o autor de *O carro triunfal do antimônio*, um tratado sobre o elemento.

Até a época de Lavoisier foram utilizados os termos stibium e antimônio para designar o sulfeto de antimônio. O elemento existe livre na natureza, porém é raro, podendo ser obtido a partir de minerais como a estibinita ou antimonita (Sb_2S_3) ou como uma blenda de antimônio ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$). Exemplos de compostos: Sb_2O_3 , SbCl_3 , SbBr_3 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{SbCl}_5]^{2-}$, $[\text{SbF}_5]^{2-}$. Antimônio apresenta dois isótopos radioativos, $\text{Sb}124$ e $\text{Sb}125$, com liberação de partículas nucleares e as seguintes meia-vidas: 60,20 dias e 2,7 anos, respectivamente.

• Bismuto

Os escritores do século XVII confundiam o bismuto com antimônio ou com o zinco. J. H. Pott (1739) foi o primeiro a demonstrar as propriedades características do bismuto, mas as suas reações foram estudadas mais tarde por C. J. Geoffroy (1753) e T. Bergmann (1780) e parece que o nome bismuto deriva do alemão Weissmuth, que significa substância branca. É obtido, por exemplo, dos minerais bismutina (Bi_2S_3) e do ocre de bismuto (Bi_2O_3). É raro, ocorrendo em minerais de prata, cobalto, níquel, chumbo e estanho. Alguns compostos: Bi_2O_3 , BiH_3 , BiF_3 , BiF_5 , BiAlCl_4 , BiCl . No estado sólido BiCl apresenta uma estrutura complicada e de fato este composto é constituído de $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$ consistindo de quatro unidades $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, uma unidade $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ e duas unidades $[\text{Bi}_9]^{5+}$.

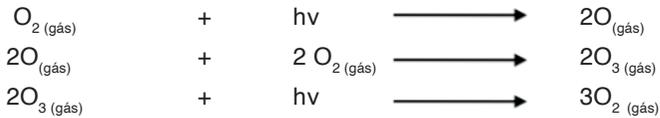
Grupo 16	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Oxigênio ^{16}O	15,99	$[\text{He}]2s^22p^4$	3,44	1774
Enxofre ^{16}S	32,06	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	2,58	Pré-histórico
Selênio ^{34}Se	78,96	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	2,55	1817
Telúrio ^{52}Te	127,6	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	2,10	1782
Polônio ^{84}Po	209,0	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	2,00	1898

• Oxigênio e Enxofre

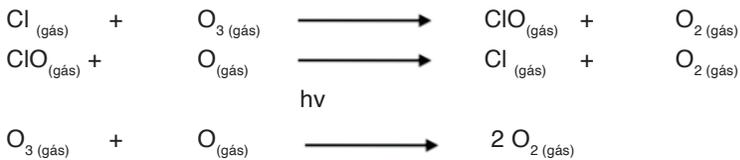
O elemento Oxigênio foi descoberto pelo farmacêutico sueco Karl Wilhelm Scheele em 1771, porém o seu trabalho não obteve reconhecimento imediato. Muitos atribuem a Joseph Priestley o seu descobrimento, que ocorreu independentemente em 1 de agosto de 1774.

O nome Oxigênio (do grego $\acute{o}\xi\acute{\upsilon}\zeta = \text{ácido e-geno}$, da raiz $\gamma\epsilon\nu = \text{gerar}$) foi dado por Lavoisier em 1774 após ter observado que existiam muitos ácidos que continham oxigênio.

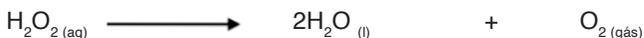
Oxigênio é um elemento essencial à vida aeróbica. O ar seco, ao nível do mar é composto de $\approx 20\%$ de $\text{O}_{2(\text{gás})}$ e 78% de $\text{N}_{2(\text{gás})}$. Na parte superior da atmosfera ($\approx 25 \text{ km}$) as moléculas de $\text{O}_{2(\text{gás})}$ são transformadas em $\text{O}_{3(\text{gás})}$ (ozônio) pela radiação ultravioleta da luz solar. Da reação entre ozônio e a radiação ultravioleta, há formação de moléculas de $\text{O}_{2(\text{gás})}$ e devido à *camada de ozônio* o nosso planeta fica protegido desses raios solares de alta energia.



Compostos do tipo CFC (*clorofluórcarbonos*), utilizados em refrigeradores, alguns aerossóis etc., ao se decomporem na atmosfera liberam átomos de cloro que reagem com o ozônio, formando $\text{O}_2 \text{ (gás)}$, que provocam os chamados buracos na camada de ozônio.

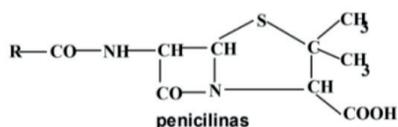


Como os tecidos dos seres vivos são muito sensíveis à radiação ultravioleta, que destrói células, um desequilíbrio na camada de ozônio iria comprometer a situação da vida no planeta terra. A fotossíntese também seria afetada por essa radiação pois as plantas verdes e algas apresentam o sistema de fotossíntese adaptado para utilizar a parte visível do espectro da luz do sol e não uma radiação mais energética como a ultravioleta. Água (H_2O), que é um dos compostos mais úteis para a vida, será estudada nos próximos capítulos em um enfoque apenas químico. H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), mais conhecido como água *oxigenada* está disponível como *peridrol* a 30%, significando que em 100g da solução 30g corresponde a H_2O_2 , ou como H_2O_2 100% que é utilizada na indústria como alvejante de tecidos, pois é um forte agente oxidante. H_2O_2 quando diluída com água pode ser utilizada como desinfetante de ferimentos pois em contato com o tecido é decomposta em água e oxigênio pela ação da enzima *peroxidase*. Entretanto, $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}$ por ser um oxidante causa lesões nos tecidos, devendo ser evitada.



Enxofre faz parte do aminoácido cisteína e apresenta relevância biológica, entretanto $\text{H}_2\text{S} \text{ (gás)}$ (sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico) é muito tóxico a animais superiores. $\text{SO}_2 \text{ (gás)}$ (dióxido de enxofre) é poluente na atmosfera, podendo ser oxidado a H_2SO_4 o que origina a *chuva ácida*. $\text{SF}_6 \text{ (gás)}$ é utilizado como dielétrico gasoso em transformadores de alta tensão.

Vários organosulfurados, dependendo da composição química, tem aplicações como quimioterápicos, por exemplo, as *penicilinas*, ou como inseticidas, fungicidas, etc..



O Enxofre (do latim sulphur, -úris) é conhecido desde a antiguidade. No século IX a.C. Homero já recomendava evitar a pestilência do enxofre.

Aproximadamente no século XII, os chineses inventaram a pólvora, uma mistura explosiva de nitrato de potássio (KNO_3), carbono e enxofre. Os alquimistas na Idade Média conheciam a possibilidade de combinar o enxofre com o mercúrio. Somente nos finais da década de 1770 a comunidade científica convenceu-se, através de Antoine Lavoisier, de que o enxofre era um elemento químico e não um composto.

• Selênio

É um elemento pouco comum e encontra-se associado ao enxofre, por exemplo, nas piritas. Foi descoberto em 1817 por J. J. Berzelius que lhe deu o nome, de origem grega, que significa lua, por semelhança a telúrio que significa terra. Selênio apresenta formas alotrópicas cristalinas como cinzenta, alaranjada, vermelha e duas formas amorfas. Entre outras aplicações, é utilizado na indústria do vidro. Alguns compostos: SeO_2 , SeO_3 , H_2SeO_4 .

• Telúrio

O telúrio (do latim *tellus* que significa “terra”) foi descoberto em 1782 ou 1783 por Franz Joseph Müller von Reichenstein, na Romênia, a partir de um minério de ouro denominado calaverita (AuTe_2) proveniente de uma mina da Transilvânia. Em 1798 foi isolado e nomeado por Martin Heinrich Klaproth. A partir de 1960 ocorreu um aumento do uso do telúrio na fabricação de dispositivos termoeletrônicos utilizados em refrigeração e para melhorar as qualidades do aço.

Ocorre no mineral tetradinita (Bi_2Te_3) e assemelha-se quimicamente ao selênio e ao enxofre. Existe um interessante fato histórico relacionado aos pesos atômicos de telúrio e iodo, pois todas as determinações indicavam um valor mais elevado para telúrio (a massa atômica atual = 127,60g/mol) em relação ao iodo (a massa atômica atual = 126,9045g/mol), sugerindo que iodo viesse antes que telúrio e assim ficaria no grupo do enxofre, consequentemente telúrio seria um halogênio. Porém, Mendeleiev acertadamente inverteu essa ordem.

De fato, Moseley demonstrou que a posição de um elemento na tabela periódica é determinada pelo seu número atômico e não pela sua massa atômica. Por outro lado, Aston verificou que telúrio apresenta vários isótopos, com massas 122, 123, 124, 125, 126, 128 e 130, sendo que os dois últimos estão presentes em maiores proporções, o que contribuiu mais, em relação ao iodo, para elevar o seu peso atômico. Sabemos hoje que telúrio apresenta três e iodo apresenta isótopos radioativos, com as seguintes meias-vidas: Te^{121} (154 dias), Te^{123} (8119 dias), Te^{127} (109 dias); I^{129} ($1,6 \times 10^7$ anos) e I^{131} (aproximadamente 8 dias).

Exemplos de compostos de telúrio: TeO_2 , TeO_3 , TeX_4 (X = F, Cl, Br ou I), TeF_6 e teBr_2 .

• Polônio

Em 1896 Marie Sklodwska e seu marido, o professor Pierre Curie, isolaram da pechblenda uma fração de sulfeto de bismuto que era 400 vezes mais ativa que urânio, mas uma vez que esse material não é radioativo, ela supôs ter encontrado um novo elemento, fortemente radioativo e com propriedades químicas semelhantes às dos bismuto, como impureza nas amostras dos minerais do urânio. Esse elemento Marie Curie chamou de polônio, como homenagem ao seu país natal, sendo o primeiro elemento descoberto através de suas propriedades radioativas.

No mesmo ano, o casal Curie isolou uma fração ativa de cloreto de bário, contendo outro novo elemento, que chamaram de rádio. Existem três séries básicas de desintegrações radioativas: as séries do actínio, tório e urânio, sendo chumbo o produto final e estável. Na série do urânio o núcleo de polônio sofre decaimento a para se transformar em chumbo. Polônio ocorre principalmente nos minerais do urânio, como um produto da sua desintegração radioativa. A pechblenda, o principal mineral do urânio, contem cerca de 0,1 mg/tonelada de polônio.

Polônio apresenta três isótopos, com as respectivas meias - vidas: Po^{208} (2,90 anos); Po^{209} (102 anos); Po^{210} (138,38 dias). Po^{210} é obtido da irradiação do bismuto com nêutrons: $Bi^{209} + n \rightarrow Po^{210} + \beta$. O estudo químico dos elementos radioativos é complicado, devido a radiação que libera muito calor, causando danos na solução e em sólidos, além de ser perigoso para o químico que precisa de um laboratório especial para o seu trabalho.

Grupo 17	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Flúor 9F	18,99	$[He]2s^22p^5$	3,98	1771
Cloro ${}^{17}Cl$	35,45	$[Ne]3s^23p^5$	3,16	1774
Bromo ${}^{35}Br$	79,90	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	2,96	1826
Iodo ${}^{53}I$	126,9	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	2,66	1811
Astato ${}^{85}At$	210,0	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	2,20	1940

• Flúor e Cloro

O Flúor (do latim *fluere* = “fluir”) formando parte do mineral fluorita, CaF_2 , foi descrito em 1529 por Georgius Agricola por seu uso como fundente, empregado para reduzir os pontos de fusão de metais ou minerais. Em 1670 Schwandhard observou que era possível gravar o vidro quando exposto a fluorita que havia sido tratada com ácido. Posteriormente, Carl Wilhelm Scheele, Humphry Davy, Gay-Lussac, Antoine Lavoisier e Louis Thenard, realizaram experimentos com o ácido fluorídrico. Alguns destes experimentos acabaram em tragédia. O fluor foi descoberto em 1771 por Carl Wilhelm Scheele; entretanto, devido à sua elevada reatividade, não se conseguiu isolá-lo porque, quando separado de algum composto, imediatamente reagia com outras substâncias. Finalmente, em 1886, foi isolado pelo químico francês Henri Moissan.

A primeira produção comercial do flúor foi para a bomba atômica do Projeto Manhattan, para a obtenção do hexafluoreto de urânio, UF₆, usado para a separação de isótopos de urânio.

Denominados *halogênios* (do grego, formadores de sais), Flúor, Cloro e Iodo são reativos e formam sais com os metais do 1º e 2º grupos da tabela periódica, metais de transição, etc. A 25°C, F₂ é um gás amarelo-claro, Cl₂ é um gás amarelo-esverdeado, Br₂ é um líquido castanho-avermelhado e I₂ é um sólido violeta. Flúor, na forma de fluoreto, ocorre nos minerais *fluorita* (CaF₂, fluoreto de cálcio), *criolita* (Na₃AlF₆) e na *flúorapatita* (Ca₅F(PO₄)₃). F_{2(gás)} é um forte agente oxidante podendo ser utilizado no *tratamento de águas* para o uso doméstico ou industrial. *Teflon*, politetrafluoretileno = (CF₂CF₂)_n é um polímero que não é atacado por ácidos, bases, água régia, nem por solventes orgânicos.

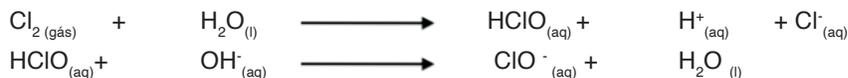
O Cloro (do grego χλωρος, que significa “amarelo verdoso”) foi descoberto em 1774 pelo sueco Carl Wilhelm Scheele, acreditando que se tratava de um composto contendo oxigênio. Obteve-o a partir da seguinte reação:



Os processos anteriores as técnicas de eletrólise se baseavam nesta reação ou na reação direta de HCl com o ar ou oxigênio puro, produzindo água e cloro. Com estas técnicas começava a produção de cloro para alvejamento de roupas e papel, por volta do século dezanove.

Em 1810 o químico inglês Humphry Davy demonstrou que se tratava de um elemento químico, e lhe deu o nome de cloro devido a sua coloração. O cloro foi utilizado na Primeira Guerra Mundial. Foi a primeira vez que se utilizou uma substância como arma química.

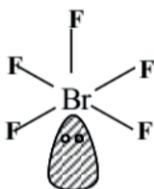
Cloro, na forma de cloreto, ocorre nos minerais *halita* (NaCl), *silvita* (KCl) e na água do mar. Cl_{2(gás)} sendo um agente oxidante é utilizado como germicida *no tratamento de águas*, pois forma o ácido hipocloroso (HClO_(aq)). A adição de base à solução forçará a ionização do ácido hipocloroso e a formação de hipoclorito (ClO_(aq)⁻) em solução.



Utiliza-se hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)_{2(sólido)}) no tratamento de águas para o consumo, ou águas para a utilização em piscinas, pois o íon hipoclorito sofrendo redução (Cl_(aq)⁺ → Cl_(aq)⁻) irá atuar como germicida. PVC (“polyvinyl chloride” = CH₂CHCl)_n, um polímero que contém cloro, é muito utilizado para a confecção de tubos e conexões. KBrO₃ (*bromato de potássio*) é utilizado na confecção de pães, bolos, etc..

- **Bromo**

Bromo foi descoberto por A. J. Balard em 1826 que deu a esta substância o nome muride e em seguida mudou o nome para bromo, de origem grega (bromos), que significa fétido. Bromo não existe livre na natureza, mas combinado ocorre em pequenas quantidades em muitos minérios de prata e em águas minerais. Encontra-se também bromo em plantas e animais marinhos, no sal gema, etc. Na temperatura ambiente, entre $-7,3^{\circ}\text{C}$ e $58,78^{\circ}\text{C}$, sua forma molecular (Br_2) se apresenta líquida, de cor avermelhada. Bromo é utilizado na metalurgia, fotografia, na indústria química e é matéria prima importante para a obtenção de corantes e de diversas drogas. Apresenta um isótopo radioativo Br^{82} , com meia - vida = 35,34 horas. Forma compostos interhalogênios (BrF , BrCl , IBr , BrF_3), óxidos (Br_2O , BrO_2 , BrO_4^- , BrO_3^- , etc..



- **Iodo**

O Iodo (do grego *iodes*, que significa “violeta”) foi descoberto na França pelo químico Barnard Courtois em 1811 a partir de algas marinhas, não continuando com suas investigações por falta de dinheiro. Posteriormente, o químico inglês Humphry Davy e o químico francês Gay-Lussac estudaram e separaram a substância e terminaram identificando-a definitivamente como um novo elemento. Ambos deram o crédito do descobrimento a Courtois.

Iodo é essencial para o funcionamento da glândula tireoide. A carência de iodo provoca o bócio. O sal de cozinha (NaCl) deve conter cerca de 10 mg de NaI por Kg de NaCl para suprir as necessidades de iodeto no organismo. A solução 10% de I_2 em álcool etílico, conhecida como *tintura de iodo*, é utilizada como anti-séptico. Soluções de I_2 e soluções de $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ oxidam e destroem microorganismos, mas também fazem o mesmo com os tecidos, devendo ser evitadas.

- **Astato**

O astato (do grego “astatos”, que significa “instável”) foi primeiramente sintetizado em 1940 por Dale R. Corson, K. R. MacKenzie, e Emilio Gino Segre na Universidade da Califórnia, Berkeley, Estados Unidos, bombardeando o bismuto com partículas alfa.

Astato apresenta três isótopos radioativos de meia - vidas relativamente longas: $\text{At}^{209} = 5,4$ horas; $\text{At}^{210} = 8,1$ horas; $\text{At}^{211} = 7,21$ horas. Como em todos os casos de núcleos

radioativos é necessário se trabalhar com soluções muito diluídas, pois uma solução, por exemplo, 1 molar, de um elemento radioativo emitiria $1,54 \times 10^{16}$ partículas a por mol/segundo o que provocaria a radiólise da água. Desse modo, os trabalhos são realizados em soluções da ordem 10^{-11} a 10^{-13} molar. O astato se comporta como um halogênio, sendo possível se obter o íon astateto (At^-) e assim formar compostos iônicos.

Grupo 18	Massa atômica	Configuração eletrônica	Eletronegatividade	Ano da descoberta
Hélio ^2He	4,002	$1s^2$	-	1868
Neônio ^{10}Ne	20,18	$[\text{He}]2s^22p^6$	-	1898
Argônio ^{18}Ar	39,95	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	-	1894
Criptônio ^{36}Kr	83,80	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	-	1898
Xenônio ^{54}Xe	131,3	$[\text{kr}]4d^{10}5s^25p^6$	-	1898
Radônio ^{86}Rn	222,0	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	-	1900

Esses elementos químicos, denominados *gases nobres*, com níveis de energia completos de elétrons, são pouco reativos e ocorrem na natureza na forma *monoatômica*. Suas configurações eletrônicas são utilizadas como referência para as configurações eletrônica dos outros elementos químicos, ou de íons.

• Gases nobre

O Hélio foi descoberto de forma independente pelo francês Pierre Janssen e pelo inglês Norman Lockyer, em 1868 ao analisarem o espectro da luz solar durante um eclipse solar ocorrido naquele ano, encontrando uma linha de emissão de um elemento desconhecido. Eduard Frankland confirmou os resultados de Janssen e propôs o nome *helium* para o novo elemento, em honra ao deus grego do sol (helios) com o sufixo-*ium*, já que se esperava que o novo elemento era metálico.

Em 1895 Sir William Ramsay isolou o hélio descobrindo que não era metálico, entretanto o nome original foi conservado. Os químicos suecos Nils Langlet e Per Theodor Cleve conseguiram também, na mesma época, isolar o elemento.

Em 1907 Ernest Rutherford e Thomas Royds demonstraram que as partículas alfa são núcleos de hélio. Em 1908 o físico alemão Heike Kamerlingh Onnes produziu hélio líquido esfriando o gás até 0,9 K, o que lhe rendeu merecedor de um prêmio Nobel. Em 1926 seu discípulo Willem Hendrik Keesom conseguiu pela primeira vez solidificar o hélio.

Hélio é o elemento químico em que mais se pode aproximar do *zero absoluto de temperaturas* (zero graus K = $-273,15^\circ\text{C}$),. Hélio torna-se líquido a 4,2 K ($-268,95^\circ\text{C}$) e quando se aplica uma pressão de aproximadamente 26 atmosferas e é resfriado abaixo de 2,178 K, obtêm-se uma fase líquida superflúida, conhecida como hélio-II. A 1,1 K torna-se sólido. Por ser leve e muito inerte o gás hélio é utilizado em balões de pesquisas

meteorológicas. Neônio é empregado para a obtenção de letreiros luminosos (*luzes de neônio*). A excitação dos elétrons, pela descarga elétrica no gás, provoca o espectro de emissão cuja cor dependerá da composição do gás no interior da lâmpada, por exemplo: Neônio puro (vermelho); Ne + Hg (azul); Ne + CO₂ (violeta); Ne + H₂ (amarelo-alaranjado).

Argônio, assim como N_{2(gás)} por ser pouco reativo, é utilizado em *atmosfera inerte* para a realização de reações químicas onde não se deseja a presença de oxigênio. Radônio é *radioativo* (se transforma em polônio em 3,8 dias) e é formado a partir do rádio, após 1622 anos.

O elemento químico Neón (do grego neos = novo) foi descoberto por William Ramsay e Morris Travers em 1898. Henry Cavendish, em 1785, expos uma amostra de nitrogênio a descargas elétricas repetidas em presença de oxigênio para formar óxido de nitrogênio que, após eliminado, restava em torno de 1% de um gás original que não podia ser dissolvido afirmando, então, que nem todo o “ar flogisticado” era nitrogênio. Em 1892 Lord Rayleigh descobriu que o nitrogênio atmosférico tinha uma densidade maior que o nitrogênio puro obtido a partir do nitro.

Raleigh e Sir William Ramsay demonstraram que a diferença devia-se a presença de um segundo gás pouco reativo e mais pesado que o nitrogênio, anunciando a descoberta do argônio (do grego ἀργόν, inativo, preguiçoso) em 1894. O anúncio da descoberta foi acolhida com muita desconfiança pela comunidade científica.

Em 1904 Rayleigh recebeu o Prêmio Nobel de Física pelas suas investigações acerca da densidade dos gases mais importantes e pela descoberta da existência do argônio.

O Criptônio (do grego κρυπτόν, oculto) foi descoberto em 1898 por William Ramsay e Morris Travers em resíduos de evaporação do ar líquido. Em 1960, a Oficina Internacional de Pesos e Medidas definiu o metro em função do comprimento de onda da radiação emitida pelo isótopo Kr-86 em substituição à barra padrão. Em 1983 a emissão do criptônio foi substituída pela distância percorrida pela luz em 1/299.792.458 segundos.

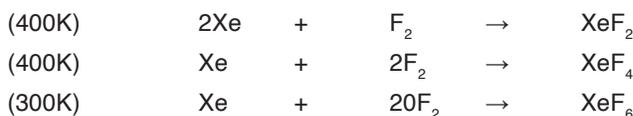
Os gases nobres são obtidos na indústria por fracionamento do ar líquido. Criptônio apresenta ponto de ebulição -151,8°C, enquanto que o ponto de ebulição do Xenônio = -109°C. Esses gases são monoatômicos. Exemplo de compostos de criptônio: Kr(OH)₆, Ba₃KrO₆, KrF₂. KrF₂ pode ser obtido quando se passa uma descarga elétrica através de Kr e F₂ a -183°C. É um sólido branco, volátil que se decompõe lentamente à temperatura ambiente. Sua estrutura linear foi confirmada através de difração de elétrons.

O Xenônio (do grego que significa “estranho”) foi descoberto por William Ramsay e Morris Travers em 1898 nos resíduos resultantes da evaporação dos componentes do ar líquido.

Xenônio apresenta dois isótopos, com as seguintes - meias – vidas: Xe¹³³ (5,25 dias) e Xe¹³⁵ (9,10 horas). Linus Pauling previu, em 1933, a possibilidade da síntese dos compostos dos gases nobres, entretanto apenas em 1962 é que foi possível o preparo do

primeiro composto de Xenônio (XePtF_6). Outros compostos como XeF_4 e XeF_6 também foram sintetizados. A descoberta de compostos estáveis de gases raros, de elevado número atômico, foi publicada em 1963 (C.L. Chernick, Chemical compounds of the noble gases, Record chem. Progr. Kresge-Hooker Sci. Lib., v. 24, p.139), porém a reação direta de F_2 (gás) com $\text{Xe}_{(\text{gás})}$ resulta em uma mistura de XeF_2 , Xe_4 , XeF_6 . Esses compostos são todos incolores.

De certo modo, a obtenção de compostos dos “gases inertes” se constituiu em uma violação da *regra do octeto* que é um conceito central na *teoria de Lewis* para a ligação química. A síntese, quando dirigida para um composto específico exige o controle da estequiometria dos reagentes, da pressão total dos gases e temperaturas acima de 250 K. Em geral, as seguintes condições experimentais atendem o melhor rendimento nas sínteses:



XeF_2 também pode ser obtido em baixa temperatura (-120K) a partir da reação de xenônio com O_2F_2 :

$$\text{Xe} + \text{O}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2 + \text{O}_2$$

O Radônio (do latim *radonium*, «derivado do rádio» ; também conhecido como Radônio no Brasil e, mais raramente, como rádão ou radão em Portugal), é um elemento químico de símbolo Rn e de número atômico igual a 86 (86 prótons e 86 elétrons). À temperatura ambiente, o radônio encontra-se no estado gasoso. É um dos gases nobres da Tabela Periódica dos elementos químicos.

A partir do elemento químico de número atômico 111, a IUPAC decidiu utilizar uma sistemática com um conjunto de três letras que representam palavras de origem no Latin, para representar o símbolo do elemento. Através dessa sistemática, os elementos químicos de números atômicos 113, 114, 115, 116, 117 e 118, por exemplo, que embora não tenham ainda sido isolados, já têm essa simbologia prevista pela IUPAC: Uut, Uuq, Uup, Uuh, Uus e Uuo, respectivamente.

PARTE 2: ESTRUTURA DA MATÉRIA

TEORIA ATÔMICA E ELEMENTOS QUÍMICOS

Temos como meta inicial destacar o caráter dinâmico e evolutivo da Química. Para tanto faremos um breve resgate histórico das principais ideias vinculadas à atuação de cientistas que contribuíram para o desenvolvimento dessa ciência. Em seguida discutiremos a tabela periódica dos elementos químicos, destacando as propriedades periódicas consideradas como as mais importantes e alguns elementos químicos em destaque e seus principais compostos. O estudante terá oportunidade de perceber o caráter multidisciplinar da Química e ao final do capítulo encontrará exercícios para a sua autoavaliação. Com esses exercícios o estudante encontrará mais uma oportunidade de reestudar o capítulo.

1.1 EVIDÊNCIAS PARA A TEORIA ATÔMICA

Leucipo e Demócrito, filósofos da Grécia antiga (século V aC), apresentaram uma hipótese atômica, em que a matéria seria divisível até o átomo. Entretanto, durante a idade média e o renascimento a verdade era atribuída à filosofia de Aristóteles. O filósofo (século IV aC) adotou a ideia de Empédocles dos 4 elementos constituintes da matéria (água, terra, fogo e ar) e acreditava que a matéria seria contínua. Os alquimistas, que atuaram entre 300 anos aC e 1500 anos dC, misturando religião e magia, símbolos e receituários secretos, manipulavam as substâncias para obter o “elixir da longa vida” e a transmutação de metais “inferiores e pouco desenvolvidos” como chumbo e ferro em metais “superiores e desenvolvidos” como prata e ouro.

Eles acreditavam que a “evolução dos metais”, até se transformarem em ouro, poderia ser acelerada através da “pedra filosofal” desde que manipulados por um alquimista “espiritualmente evoluído”. Em 1662, Robert Boyle, químico irlandês, publicou o livro *Sceptical Chemist*, cujo título indica que Boyle aboliu o prefixo na palavra *Alchemy* e introduziu a palavra *Química*. Durante o século XVII dC os químicos estavam interessados no estudo dos gases e Boyle descobriu uma lei que estabelece uma relação inversa entre o volume e a pressão de um gás quando a massa e a temperatura se mantêm constantes. Com o desenvolvimento da Química os fatos experimentais foram se acumulando havendo assim a necessidade de uma teoria científica sobre a constituição da matéria.

Embora as evidências experimentais da existência do átomo, do final do século XIX e início do século XX, sejam do domínio da Física, as evidências anteriores eram do domínio da Química. Por exemplo, em 1776 o químico inglês Cavendish, demonstrou que as massas de ácido nítrico e de ácido sulfúrico, que neutralizam a mesma massa de carbonato de potássio, também reagem completamente com igual massa de carbonato de cálcio. Essa correlação foi reconhecida como lei das proporções múltiplas. Em 1785 o químico francês Antoine Laurent de Lavoisier demonstrou a lei da conservação da massa para as reações químicas, em um sistema isolado, ou seja, a massa dos produtos é igual à soma das massas dos reagentes.

Nessa época, Lavoisier sugeriu a ideia de substância elementar como “o último ponto que a análise química atinge”. Ele desenvolveu a ideia de elemento químico e concebeu uma tabela com 33 “substâncias”. Lavoisier publicou, em 1789, o livro *Tratado Elementar de Química*, considerado um marco para o desenvolvimento da Química moderna. Lavoisier foi o primeiro químico a fazer determinações quantitativas sobre a composição do ar, água, substâncias orgânicas e inorgânicas.

O cientista francês Jacques Charles, em 1787, estabeleceu uma lei para os gases, em que considerando a pressão constante, o volume ocupado por uma massa de gás é diretamente proporcional à temperatura. Charles estudou as variações nos volumes de oxigênio, hidrogênio, dióxido de carbono e ar causados por variações de temperatura. Em 1799 o químico francês J. L. Proust estabeleceu a lei das proporções definidas, pois os compostos químicos, independentemente de como são preparados, apresentam uma composição característica. Segundo Proust “diferentes amostras de uma substância contem idênticas proporções dos elementos que a constituem”. Sabemos hoje que a constância na composição de um composto evidencia a sua pureza, tendo reflexos em suas propriedades físicas como ponto de fusão, ponto de ebulição e densidade. Além do mais, podemos ter isômeros, que são compostos com a mesma fórmula química, mas que apresentam diferentes propriedades físicas e químicas.

William Nicholson e Anthony Carlisle, químicos ingleses, demonstraram por eletrólise em 1800, que na decomposição da água eram liberados oxigênio e hidrogênio. Em 1801 surgiu a lei das pressões parciais de John Dalton, um cientista inglês, em que a pressão total exercida pela mistura de gases é igual à soma das pressões parciais desses gases. Portanto, a pressão parcial corresponde à pressão de um dos gases, independentemente de outros gases na mistura, mas alguns gases reagem. De 1802 a 1808, Joseph Gay-Lussac, cientista francês, demonstrou que outros gases poderiam ser adicionados à lista de Charles, ressaltando que para cada incremento de grau Celsius implica em uma variação de volume que corresponde a $1 / 273$ do volume do gás a 0°C , contanto que a pressão se mantenha constante.

Gay-Lussac demonstrou que, em uma determinada temperatura e pressão, os volumes de gases que reagem guardam entre si uma relação simples e que os volumes dos produtos gasosos na reação também guarda uma relação de números inteiros com o volume dos reagentes. Por exemplo, na reação de hidrogênio com cloro, ativada por radiação ultravioleta, para formar dois litros de cloreto de hidrogênio gasoso é necessário 1 litro de hidrogênio, para cada litro de cloro; Na reação entre hidrogênio e oxigênio, ativados por uma faísca elétrica, para formar vapor de água, são necessários 2 litros de hidrogênio para cada litro de oxigênio, formando um litro de vapor de água.

Em 1808, John Dalton, resgatando a ideia dos filósofos gregos (Leucipo e Demócrito), apresentou argumentos em favor da hipótese atômica da matéria. Dalton aceitava a ideia que átomos seriam partículas fundamentais e indivisíveis. Dalton se

negou a aceitar os estudos de J. Gay-Lussac sobre as regularidades entre os volumes de reagentes e produtos nas reações em estado gasoso, pois não via como conciliar os dados experimentais com os princípios de sua teoria atômica. O cientista italiano, Amadeu Avogadro, em 1811, apresentou um princípio, conhecido atualmente como princípio de Avogadro, em que volumes iguais de qualquer gás, à mesma temperatura e pressão, contem o mesmo número de moléculas. Este princípio explica as observações de Gay-Lussac, pois volumes iguais de hidrogênio e cloro (1 litro de cada gás) se combinam para formar 2 litros de cloreto de hidrogênio.

Na experiência de Gay-Lussac, dois volumes de hidrogênio reagem com um volume de oxigênio, para formar um volume de água. Essas observações levaram Avogadro a propor a fórmula da água como sendo H_2O e não OH como acreditava Dalton. Como um volume de oxigênio produz dois volumes de água, a molécula (um termo introduzido por Avogadro) de oxigênio deveria conter um número par de átomos de oxigênio.

O fato de ser necessário dois volumes de hidrogênio por volume de oxigênio sugeria que as moléculas de água contem duas vezes mais átomos de hidrogênio do que de oxigênio. Avogadro faleceu em 1856. Passaram-se cerca de 50 anos e as ideias de Avogadro, que contrariavam a teoria de Dalton, não foram aceitas até que em 1860 o químico alemão Stanislav Cannizaro demonstrou que Dalton estava correto, ou seja, o seu princípio poderia ser empregado para a determinação de pesos moleculares. Atualmente, átomos não são mais imaginários, nem indivisíveis e nos século dezanove e vinte vários cientistas contribuíram para o conhecimento sobre a estrutura da matéria.

No estágio inicial da evolução da Química moderna as substâncias originadas de animais e de vegetais eram consideradas “orgânicas”, enquanto que aquelas de origem mineral e da atmosfera eram consideradas “inorgânicas”. Algumas leis válidas para as substâncias inorgânicas não se aplicaram às substâncias orgânicas, que eram consideradas complicadas, pois seriam produzidas nos organismos sob a ação da “força vital”. A ideia do vitalismo prevaleceu até 1828, quando Frederick Wöhler, um químico alemão, sintetizou a ureia (NH_2CONH_2). Ureia era considerada um composto orgânico, pois havia sido isolado da urina humana, por Roule em 1780, aquecendo cianato de amônio, ou reagindo cianato de chumbo com hidróxido de amônio. Por outro lado, esses reagentes eram considerados inorgânicos e assim, as substâncias orgânicas passaram a ser consideradas com derivadas do carbono.

Em 1832, os químicos inglês Humphey Davy e seu assistente Michael Faraday estudaram intensamente as relações quantitativas da eletrolise e em 1832 Faraday expressou a visão de que a condução elétrica de soluções estaria relacionada ao movimento de partículas carregadas, que denominou íons, distinguindo entre cátions (íons positivos) e ânions (íons negativos).

As leis de Faraday para a eletrólise proporcionaram à história da ciência uma primeira e excelente demonstração experimental da existência de uma carga elétrica elementar.

Faraday demonstrou, com células eletrolíticas, que a quantidade de substância liberada em um eletrodo era proporcional à quantidade de eletricidade que passava pela célula. Além do mais, quando várias células eram interligadas em série, uma dada quantidade de eletricidade liberava quantidades equivalentes de produtos da eletrólise.

Para interpretar esses resultados Faraday relacionou os pesos equivalentes de substâncias, por exemplo, 1,0g de hidrogênio, 108,0g de prata, etc., com igual quantidade de eletricidade. A partir de experimentos Faraday demonstrou que $100 \times 10^3 \text{C/eqg}$ (Coulomb/ equivalente grama) de eletricidade ao passar por uma solução de nitrato de prata provoca um depósito de 1,11797g de prata.

Em 1871 Stoney sugeriu o termo elétron para essa unidade de eletricidade e previu a quantidade aproximada de 10^{-19}C de eletricidade para o elétron. Atualmente o valor para 1 Faraday = $96,4870 \times 10^3 \text{C/eqg}$. Como prata é univalente, o elétron de Stoney equivale à quantidade de eletricidade necessária para liberar um átomo de prata, ou seja, $e = (100 \times 10^3 / 1,11797 \text{Cg}^{-1}) \times (107,870 \text{ gmol}^{-1}) \times (1 / N_A) \text{ mol}$, onde $N_A =$ número de Avogadro = $6,02252 \times 10^{23}$ átomos por mol, que é o valor atualmente utilizado. Assim, o valor para um mol de elétrons, $N_A e = 9,64870 \times 10^4 \text{Cmol}^{-1}$. Utilizando o valor para $N_A = 10^{23}$, Stoney pode prever o valor da carga do elétron $\approx 10^{-19} \text{C}$ ou em unidades eletrostáticas = $(10^{-19} \text{C}) \times (3,0 \times 10^9 \text{esuC}^{-1}) = 3,0 \times 10^{-10} \text{esu}$. Atualmente, o valor aceito para a carga do elétron = $4,80298 \times 10^{-10} \text{esu}$. Na época de Stoney o número de Avogadro era estimado da ordem de 10^{24} .

A periodicidade química foi reconhecida pela primeira vez em 1864, pelo químico inglês John Newlands, que dispôs os elementos em ordem crescente de seus pesos atômicos. Uma periodicidade semelhante, mas em termos de propriedades físicas, foi proposta em 1872, por Julius Lothar Meyer. Entretanto, a maior contribuição à Química veio do químico russo Dimitri Mendeleiev que classificou os elementos em uma tabela periódica, dispondo os elementos de propriedades semelhantes em colunas, denominadas grupos, e fileiras horizontais (períodos), por ordem crescente de seus pesos atômicos. Outras tabelas surgiram, mas o gênio de Mendeleiev brilhou quando ele deixava um espaço vazio, indicando que faltava um novo elemento, sempre que um elemento caísse no grupo errado.

Isso demonstrou sua confiança na lei periódica. Cerca de 7 novos elementos foram sendo descobertos, conforme a previsão de Mendeleiev, que passou a ser considerado como um profeta! Observe, em uma tabela periódica moderna, que se baseia no número atômico crescente, que iodo ($Z = 53$), cuja massa atômica = 126,9045 g/mol, aparece logo após o telúrio ($Z = 52$), que tem massa atômica maior (127,60 g/mol). Isso acontece, pois os elementos ocorrem naturalmente na terra, como uma mistura de isótopos e os isótopos pesados do telúrio são mais abundantes que os seus isótopos leves. A intuição de Mendeleiev, muito antes de conhecer isótopos, fez com que ele posicionasse corretamente o iodo no mesmo grupo dos outros halogênios, pois apresentavam reatividades semelhantes.

1.2 TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Os elementos químicos são representados por símbolos que contem uma ou duas letras dos nomes desses elementos, sendo que a primeira letra é sempre maiúscula e a segunda letra minúscula. Na tabela periódica moderna dos elementos químicos, eles são ordenados de acordo com o critério do *número atômico crescente* até se completar com elétrons um nível de energia, ou seja, a posição do elemento químico na tabela periódica depende da sua configuração eletrônica, o que resulta em propriedades periódicas. A notação IA, IIA, IIIA,..., VIII, na tabela a seguir, que é considerada antiga, corresponde ao sistema IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sendo hoje substituída pela numeração 1, 2, 3,..., 18.

Os elementos são ordenados em *períodos* (linhas horizontais que correspondem a $n = 1$; $n = 2$; $n = 3...$, sendo $n =$ número quântico principal, de acordo com a abordagem da teoria quântica para o átomo de Hidrogênio), e na vertical formam *grupos*. Existem 18 grupos de elementos químicos na tabela periódica atual sendo que em cada grupo as propriedades são semelhantes, em função do número de elétrons no último nível de energia desses elementos químicos. Por exemplo, os elementos do primeiro grupo, denominados *metais alcalinos*, com um elétron no último nível de energia são muito reativos, reagindo inclusive com água (Ex.: $\text{Na}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{calor}$), entretanto, os elementos químicos do 18º grupo periódico, denominados *gases nobres* que apresentam o último nível de energia completo com oito elétrons (formando um *octeto de elétrons*), são pouco reativos e ocorrem na natureza na forma *monoatômica*.

Observe na tabela a seguir, antiga e atual, a devida correspondência entre as tabelas químicas, ou seja, como os grupos de elementos químicos estão correlacionados aos orbitais atômicos dos subníveis **s**, **p**, **d** e **f**, como você já estudou no capítulo 1 deste livro. A forma geométrica desses orbitais, para o átomo de Hidrogênio, serão demonstradas matematicamente depois, caso você tenha interesse de entender a Matemática embutida na Química, ou seja, caso você queira, acompanhe as demonstrações do autor deste livro em um capítulo posterior a este, mas caso contrário, siga em frente com o estudo deste livro!

• Exercícios de autoavaliação

1. Apresente alguma evidencia experimental para a composição química da água (H_2O).
2. Que são isótopos? Exemplifique os isótopos do elemento hidrogênio.
3. Qual a importância da unidade mol em Química?
4. Qual seria a %C e %H esperadas para o composto benzeno?
5. Faça uma comparação, entre as tabelas periódicas disponíveis, com relação a notação utilizada para designar os grupos periódicos e comente em relação a notação recomendada pela IUPAC.
6. Qual a importância do grupo dos gases nobres em relação a configuração eletrônica dos outros elementos químicos?
7. O que significa o termo eletronegatividade? Porque a escala Pauling é considerada uma escala relativa? Procure na literatura e compare-a outras escalas de eletronegatividade.
8. Apresente a reação química que ocorre por ocasião do funcionamento do maçarico oxidrico.
9. O composto LiCl pode ser utilizado em espetáculos pirotécnicos, pois origina a cor roxa. Descreva a origem dessa cor.
10. Apresente as reações químicas envolvidas no processo de fabricação do sabão comum.
11. Descreva o processo de miscibilidade de óleo, sabão ou detergente em água.
12. Com relação ao composto NaHCO_3 , porque a nomenclatura hidrogeno carbonato de sódio é mais adequada que o termo popular “bicarbonato de sódio”?
13. Porque ao contrario do íon Na^+ , o íon K^+ está pouco presente na água do mar ?
14. Apresente a reação química total envolvida no processo denominado fotossíntese.
15. Qual é a composição química básica do chamado cimento Portland?
16. Descreva os processos químicos envolvidos na formação de estalactites e de estalagmites.
17. Que são elementos transurânicos? Exemplifique.
18. Apresente uma utilização para o metal titânio.
19. Qual é a composição química média do aço e do aço inoxidável?
20. A solução sulfocromica, de cor marrom escura, pode ser utilizada em laboratórios químicos para a limpeza de vidrarias, podendo ser reutilizada até atingir a cor verde que indica a presença de ions $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$. Como se prepara essa solução?
21. Apresente as reações químicas envolvidas no funcionamento das chamadas pilha ácida e pilha alcalina.
22. Em quais processos biológicos estão envolvidas as fosfatases ácidas purpuras e as fosfatases alcalinas?
23. Compare as formulas química dos compostos azul e rosa, dos complexos de

cobalto utilizados como indicadores da umidade atmosférica e comente sobre esse interessante equilíbrio químico.

24. Compare as reações químicas que ocorrem, durante a descarga e durante a recarga, em uma bateria de Pb/PbO e na pilha Ni/Cd.
25. O isômero cis do complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ é ativo contra alguns tipos de câncer, enquanto que o isômero trans não apresenta atividade farmacológica. Procure informações na literatura sobre o modo de ação desse quimioterápico.
26. Apresente algum processo biológico relacionado às enzimas que utilizam o íon Cu^{2+} em seu sítio ativo.
27. Apresente a composição química do bronze e do latão.
28. Apresente as principais reações químicas envolvidas no processo fotográfico, incluindo a revelação, na fotografia em preto e branco.
29. Relacione a unidade quilates a objetos de ouro e a pedras preciosas.
30. Qual a composição química da mistura denominada água régia?
31. Apresente o nome de uma enzima que contém o íon Zn^{2+} em seu sítio catalítico.
32. A que você relaciona o termo amalgama de ouro?
33. Proponha as reações químicas para a preparação do alúmen de potássio a partir de latas vazias de cervejas ou de refrigerantes.
34. Qual a composição química média da liga denominada duralumínio?
35. Compare as unidades básicas da celulose e da amilose e distinga as semelhanças e as diferenças.
36. Porque maltose e sacarose são consideradas dissacarídeos?
37. Identifique as funções químicas no composto conhecido como aspirina.
38. Apresente a reação entre dois aminoácidos distintos, destacando a formação da ligação peptídica.
39. Apresente a fórmula estrutural dos aminoácidos tirosina e histidina.
40. Porque as propriedades físicas do diamante e da grafite são tão diferentes?
41. O que significa o termo efeito estufa?
42. Descreva, incluindo as reações químicas, os processos de gravação fosca e de gravação brilhante em vidros.
43. Qual a composição química média da liga utilizada para a solda comum?
44. Qual a importância biológica do ATP?
45. Qual a importância da camada de ozônio para a vida em nosso planeta e como a concentração de O_3 tem sido afetada?
46. Apresente um glossário com os conceitos deste capítulo, considerados por você mais importantes.

MOLÉCULAS: TEORIAS EM CONFLITO

- A ligação química; Teoria de Lewis para ligações químicas; Exercícios de autoavaliação.

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos sobre as ligações químicas intramoleculares e intermoleculares. No primeiro caso serão utilizados orbitais atômicos puros ou orbitais atômicos híbridos (mistura de orbitais atômicos) para a construção das ligações em moléculas. As ligações químicas entre moléculas (intermoleculares) serão discutidas à partir dos conceitos sobre ligações de hidrogênio e de interações de Van der Waals. Também será apresentado um enfoque intuitivo sobre a ligação química em metais.

Embora o termo molécula tenha sido introduzido por Avogadro, não existia ainda naquela época o suporte experimental, nem teórico, para as possibilidades de ligação entre átomos. Passaremos a seguir a apresentar um breve resgate histórico das principais ideias e experimentos, vinculados à atuação de cientistas que contribuíram para o desenvolvimento dessa área da Química.

2.1 A LIGAÇÃO QUÍMICA

A primeira tentativa de se estabelecer um modelo para a ligação química e assim explicar a formação de um composto remonta ao início do século XIX com Bergman (Suécia) e Bethollet (França) através da teoria da gravitação universal. Segundo os autores a afinidade química (um conceito de origem alquímica) tem origem na gravitação universal que atua entre as partículas. Parece que Bergman e Bethollet tiveram inspiração nas leis de Newton, mas comparando o átomo de mercúrio com o átomo de hidrogênio, seria de se esperar que óxido de mercúrio fosse mais estável que água! Entretanto, ocorre o inverso e a teoria da gravitação não se tornou viável para explicar a ligação química. Segue-se, em 1810, a teoria eletroquímica de Berzélius (Suécia), em que o enlace químico seria motivado pela atração mútua entre corpos de sinais contrários.

De acordo com Berzélius, o átomo de cada elemento teria dois pólos, um positivo e o outro negativo. Para alguns átomos prevaleceria um dos polos e para outros átomos prevaleceria o outro polo. Desse modo, magnésio (eletropositivo) reage com oxigênio (eletronegativo), devido à atração entre polos opostos. Quando ocorre uma compensação parcial de cargas, o produto da reação apresentaria carga residual. Desse modo, moléculas como MgCO_3 seria formada pela afinidade química entre MgO (positivo) e CO_2 (negativo).

A teoria de Berzélius desapareceu do meio científico em 1834 quando Dumas demonstrou a existência de moléculas constituídas de átomos idênticos, ou seja, com iguais polaridades, como H_2 e Cl_2 . Na década de 40 do século XIX, os químicos franceses Dumas e Gerrard apresentaram a teoria dos tipos. De acordo com essa teoria as propriedades

químicas de uma substância não dependem da natureza dos átomos. Esta foi uma tentativa de construção de uma teoria química isolada, sem considerar a Física que até aquela época ainda não podia contribuir com a Química.

De acordo com Dumas e Gerrard C_2H_5OH e $C_2H_5OC_2H_5$ eram referidos como “tipo” H_2O , pois seriam, respectivamente, produtos da substituição de um átomo de hidrogênio em H_2O pelo grupo C_2H_5 no álcool etílico e por dois grupos C_2H_5 para formar o éter etílico. Analogamente CH_3NH_2 e $(CH_3)_2NH$ seriam do “tipo” NH_3 . A situação tornou-se complicada devido ao grande número de tipos, sendo necessário atribuírem diferentes fórmulas à mesma substância, pois o tipo também dependia da reação que originava tal substância!

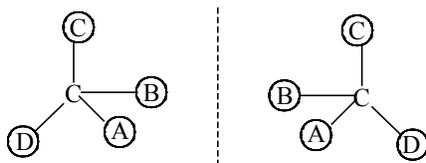
Os autores da teoria dos tipos não estavam interessados em esclarecer a estrutura das moléculas, pois consideravam que o estudo dos processos químicos permitiria conhecer apenas o passado e o futuro das substâncias, não permitindo conhecer o presente, ou seja, não permitiria conhecer a substância em si. Por exemplo, a nitração do benzeno seria o passado do nitrobenzeno enquanto que anilina, obtida a partir do benzeno, seria o seu futuro. Em 1852, Frankland (Inglaterra) estudando a formação de compostos organometálicos como CH_3Na , $(CH_3)_2Hg$, $(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_4Sn$, introduziu o conceito de atomicidade ou valência, que relaciona numericamente a capacidade do átomo de um elemento formar compostos com um determinado número de átomos de outro elemento.

Considerando a valência do hidrogênio = 1, Frankland pode calcular a valência de outro elemento mediante uma reação química, podendo determinar com quantos átomos de hidrogênio, ou de outro elemento monovalente, esse átomo seria capaz de se unir. Frankland concluiu que a valência dependia do estado em que se encontrava o elemento analisado, da natureza do elemento que reagiu com esse elemento e das condições da reação. Os elementos eram divididos em dois grupos, um deles incluía os elementos com valência constante (sódio, por exemplo) e no outro grupo, os elementos com valência variável (fósforo, enxofre, etc.).

Percebe-se a importância do trabalho experimental de Frankland, quando foi ele capaz de obter uma série de compostos organometálicos e assim poder concluir sobre a valência dos outros elementos (Hg = bivalente; Al = trivalente; Sn = tetravalente), em relação sódio (monovalente), pois se deve lembrar que a lei periódica de Mendeleiev surgiria apenas em 1869. Em 1861, houve a participação de Bútlerv que se contrapondo à teoria dos tipos, contribuiu para o desenvolvimento da Química Orgânica, inclusive distinguindo isômeros estruturais através de reações químicas. Por exemplo, Bútlerv, reagindo C_6H_6O com sódio metálico, concluiu sobre a seguinte estequiometria: $2C_6H_6O + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONaO + H_{2(gás)}$.

A partir da estequiometria da reação, Bútlerv pode eliminar a chance de participação do isômero éter etílico na reação com sódio metálico, restando apenas a possibilidade da reação ter ocorrido com o álcool etílico. Portanto a partir da fórmula C_6H_6O foi possível se prever dois isômeros: etanol e éter etílico.

Van't Hoff (Holanda) e Le Bel (França), em 1874, concluíram que as 4 valências do carbono estão dirigidas para os vértices de um tetraedro, com o átomo de carbono no centro da figura. Desse modo o ângulo entre todas as ligações seria de $109^{\circ},5'$. Assim surgiu a representação espacial das moléculas orgânicas e que posteriormente culminou em um campo da Química denominado estereoquímica. Van't Hoff e Le Bel levantaram a hipótese de isomeria especular, para cada centro de carbono, considerados hoje assimétricos, conforme as seguintes representações:



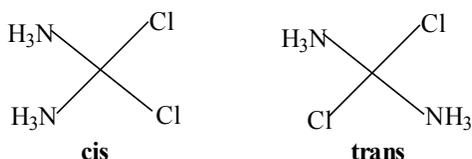
As imagens especulares não seriam sobreponíveis quando os átomos, ou grupos de átomos, ligados ao carbono forem diferentes, ou seja, $A \neq B \neq C \neq D$. A existência de substâncias com diferentes formas de cristais, que não se diferenciavam em suas propriedades químicas já era conhecida antes dos trabalhos de Van't Hoff e Le Bel. Por exemplo, Pasteur (França) em 1848 descobriu que sais do ácido tartárico formam dois tipos de compostos, com idênticas propriedades químicas, pois se diferenciam quanto à sua simetria. Van't Hoff e Le Bel explicaram a origem desses cristais assimétricos considerando a presença de átomos de carbono assimétricos e conseqüentemente, seriam estereoisômeros.

Caso os compostos de carbono viessem a apresentar estruturas quadrado planos não seria possível a isomeria ótica, que se refere à capacidade que um estereoisômero apresenta ao girar, para a direita ou para a esquerda, o plano de polarização da luz plana polarizada. Trocando os átomos de posição, haveria diferença nas distâncias entre os átomos, por exemplo, átomos na diagonal do quadrado estariam em distâncias diferentes em relação a átomos vizinhos, o que seria suficiente para haver uma distinção na reatividade química dos isômeros e assim não existiriam estereoisômeros. Jacobus Henricus Van't Hoff (Holanda), recebeu o prêmio Nobel de Química em 1901, pela descoberta das leis da dinâmica química e da pressão osmótica nas soluções.

Em 1893, Alfred Werner (Suíça), através de sínteses e propostas estruturais para compostos de coordenação, recebeu o prêmio Nobel de Química em 1913, pelos trabalhos desenvolvidos sobre a ligação dos átomos nas moléculas, muito antes do desenvolvimento de métodos físicos para a determinação de estruturas de compostos químicos. Werner propôs e testou a teoria da ligação coordenada para os compostos dos metais de transição, através de métodos químicos de análises. Vamos apresentar alguns dos desafios enfrentados pelos químicos da época de Werner e como esse cientista resolveu esses problemas. i) Muitos elementos químicos apresentavam valências (hoje denominamos

números de oxidação, nox) fixas, como Na = +1; Cl = -1; O = -2; ii) Outros elementos apresentam nox variado, como Cu = +1, +2; Co = +2, +3; Pt = +2, +4 iii) Cloretos desses íons metálicos reagem com amônia o que era surpresa, pois as valências já haviam sido utilizadas, por exemplo, $\text{PtCl}_2 + 4 \text{NH}_3 \rightarrow \text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

Werner foi capaz de isolar dois compostos de Pt (II), de fórmula $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, que apresentavam diferentes reações químicas e assim concluiu que não poderiam apresentar estruturas tetraédricas, devendo ser quadrado plano. De fato, esses dois compostos são isômeros geométricos (cis e trans) de estrutura quadrado planar, conforme a seguinte representação. Sabemos hoje que o isômero cis, que constitui o protótipo da série de compostos “cisplatina”, apresenta atividade como anticancerígeno, podendo se ligar às bases do DNA, enquanto que o isômero trans é inativo contra o câncer.



Os seguintes complexos de cobalto foram sintetizados e constituíam uma surpresa quanto à valência do cobalto e a diversidade de cores. Note que dois dos complexos apresentam a mesma composição química, mas diferem nas cores.

- 1) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (amarelo)
- 2) $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (roxo)
- 3) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (verde)
- 4) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (violeta)

Werner observou que a reatividade destes complexos frente à solução de nitrato de prata era diferente, ou seja, resultava em diferentes quantidades de precipitado de cloreto de prata:

- 1) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + \text{excesso de Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 3\text{AgCl}_{(\text{sólido})}$
- 2) $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{excesso de Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{AgCl}_{(\text{sólido})}$
- 3) $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3 + \text{excesso de Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 1\text{AgCl}_{(\text{sólido})}$
- 4) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{excesso de Ag}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 1\text{AgCl}_{(\text{sólido})}$

Correlacionando o número de moléculas NH_3 no complexo com a quantidade de cloreto de prata precipitado em solução, Werner concluiu que o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ era formado a partir do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ através da perda de uma molécula de amônia. Outro desafio seria propor um modelo para as ligações químicas nos compostos complexos. Werner assumiu que as 6NH_3 estariam ligadas de maneira simétrica em relação ao íon $\text{Co}(\text{III})$. O arranjo poderia ser hexagonal plana (como o benzeno) ou prisma trigonal ou octaédrico. Examinando os arranjos geométricos e relacionando com o número de possíveis isômeros isolados, Werner optou, corretamente, pela estrutura octaédrica dos complexos coloridos de $\text{Co}(\text{III})$.

Demonstramos, incluindo esta breve história da Química até os tempos de Werner, que a estrutura eletrônica e os termos espectroscópicos são decisivos para a manifestação das propriedades químicas e físicas de um átomo. Entretanto, as propriedades químicas somente se manifestam em moléculas. Portanto, o conceito de molécula é do domínio da Química experimental. Um problema central em Química é quanto à utilização de teorias sobre a estrutura do átomo, de domínio da Física, para se entender a natureza de forças e explicar as ligações químicas em uma molécula. Quando se tentou utilizar a teoria de Bohr para a molécula de hidrogênio, o modelo falhou e algum entendimento somente foi possível com o modelo quântico.

Entretanto, considerando a natureza elétrica da ligação química e utilizando o modelo de Bohr, pois era o único disponível na época, surgiram duas teorias independentes em 1916 para a ligação química, a teoria de Kossel (químico alemão), e a teoria de Lewis (químico norte-americano), conhecidas como teoria do elétron de valência. O termo valência era utilizado para expressar a capacidade dos elementos químicos se combinarem. Estas teorias utilizaram o conceito de camada fechada para a ligação química, com 8 elétrons como nos gases inertes, com exceção do hélio, e por esta razão os compostos seriam estáveis. A teoria da valência de Kossel, que reduz as interações na molécula a forças eletrostáticas era aplicada a compostos iônicos ou heteropolares.

De acordo com Gilbert Newton Lewis, um composto atinge a estrutura eletrônica dos gases inertes através do compartilhamento de elétrons entre os átomos. Enquanto que a teoria de Kossel era mais adequada para os compostos de caráter iônico, a teoria de Lewis se aplicou melhor aos compostos não iônicos. Em 1919, Langmuir sugeriu o termo eletrovalência para a ligação baseada na transferência de elétrons (teoria de Kossel) e covalência para a ligação que envolve o compartilhamento de elétrons (teoria de Lewis). A teoria de Lewis representa cada elétron externo por um ponto e assim, devido à covalência uma ligação simples é representada por um par de elétrons entre os átomos. Uma ligação dupla corresponde a dois pares de elétrons entre os átomos e uma ligação tripla corresponde a três pares de elétrons entre os átomos, como exemplificamos a seguir para Cl_2 , O_2 e N_2 . Observem que nas três representações pode-se aplicar à regra do octeto.



Como consequência dessas estruturas eletrônicas, podemos prever, para os três casos, moléculas diamagnéticas, mas a molécula de oxigênio é paramagnética, o que coloca em dúvida a regra do octeto e a respectiva estrutura de Lewis. Demonstraremos, através da teoria do orbital molecular, utilizando argumentos de simetria molecular, que a molécula de oxigênio apresenta dois elétrons desemparelhados, sendo paramagnética. A teoria também falhou em muitos outros casos como, por exemplo, o elemento carbono deveria ser bivalente e o elemento berílio deveria ter valência zero.

Portanto, seria necessário explicar as ligações em BeCl₂ e nos compostos de carbono como em CH₄. Do mesmo modo não seria possível explicar as ligações químicas nos compostos de coordenação, por exemplo [Co(H₂O)₆]²⁺ apresenta 6 ligações simples entre moléculas de água com o íon Co(II), o que resulta em 12 elétrons em volta do centro metálico. Esses problemas foram resolvidos pela química quântica.

Em 1925 Born e Heisenberg apresentaram uma teoria quantitativa para compostos iônicos de acordo com o modelo quântico. Pauling, utilizando-se do conceito quântico de hibridização ou mistura de orbitais atômicos, desenvolveu a teoria da ligação de valência, que é uma teoria adequada para compostos covalentes.

2.2 TEORIA DE LEWIS PARA LIGAÇÕES QUÍMICAS

Para se discutir, em maior profundidade, as reações químicas e as propriedades físicas dos elementos e compostos são necessários dados experimentais e modelos teóricos sobre ligações químicas. Espera-se, portanto, uma correlação entre o(s) modelo(s) e os dados experimentais. Na tabela periódica dos elementos químicos apenas os gases nobres (18º grupo) apresentam o último nível de energia completo com elétrons, sendo pouco reativos. Os demais elementos químicos apresentam a tendência de adquirir a configuração eletrônica dos gases nobres e são reativos, formando compostos através de ligações químicas. As ligações químicas *intramoleculares* (entre átomos para formar moléculas), serão construídas para as seguintes moléculas: H₂, O₂, H₂O, N₂, SO, SO₂, SO₃ e H₂SO₄ e para o *par iônico* Na⁺Cl⁻.

O modelo para ligações químicas intramoleculares tem como princípio o compartilhamento de elétrons (*ligação covalente*) entre orbitais atômicos não hibridizados, ou entre orbitais híbridos, ou através da transferência de elétrons (*ligação iônica*). A ligação covalente admite duas possibilidades: i) Cada átomo participa com um elétron, o que resulta em dois elétrons por ligação química, por exemplo, H₂, O₂, H₂O, N₂, SO, sendo cada ligação denominada covalente normal, ou simplesmente covalente; ii) O átomo mais eletronegativo, ou um cátion, participa com um orbital vazio e o outro átomo envolvido na

ligação participa com um par de elétrons, por exemplo, SO_2 , SO_3 , denominada *ligação covalente dativa*. Nos dois casos espera-se, portanto, 2 elétrons com spins invertidos, por ligação química.

Para avaliar o caráter covalente ou iônico de ligações químicas, Linus Pauling (1932) sugeriu um critério baseado na diferença de eletronegatividade (Delet.) entre os átomos envolvidos na ligação química. De acordo com esse critério quando,

- Δ Eletronegatividade $< 1,7 \Rightarrow$ predomina o caráter covalente (Ex.: H_2 ; O_2 ; H_2O)
- Δ Eletronegatividade $> 1,7 \Rightarrow$ predomina o caráter iônico (Ex.: NaCl ; Na_2O ; CaCl_2)
- Δ Eletronegatividade $\approx 1,7 \Rightarrow \approx 50\%$ de probabilidade de caráter covalente e iônico (Ex.: LiI).

Observe que não seria possível ligação puramente iônica nem puramente covalente, mas existe a possibilidade de descrição da ligação química como sendo iônica ou como sendo covalente. Portanto, adotamos o modelo que apresente uma melhor relação entre teoria e dados experimentais.

2.2.1 Ligações covalentes intramoleculares: orbitais atômicos puros

Dependendo do valor da diferença de eletronegatividade entre os átomos que constituem a molécula, deve-se distinguir, quanto a polaridade da ligação, entre dois tipos de ligações covalentes: ligação covalente apolar (H_2 , O_2 , N_2 = moléculas homonucleares) e ligação covalente polar (H_2O , SO , H_2SO_4 = moléculas heteronucleares). Para representar as ligações químicas covalentes entre os átomos de uma molécula, é necessária procurar a informação que geralmente se encontra na tabela periódica dos elementos químicos, sobre o número atômico e respectiva configuração eletrônica de cada elemento químico no composto.

De acordo com o modelo de Lewis (1916) utiliza-se, para cada átomo da molécula, a configuração do último nível de energia, desprezando-se assim os elétrons das camadas internas. Observe nas representações a seguir, a devida correlação entre um par de elétrons (com spins invertidos), elétrons desemparelhados (com spins paralelos), conforme a situação da configuração e do número de orbitais atômicos em cada caso. Em seguida devem-se emparelhar os elétrons (representados à seguir por setas ou pontos) para formar as ligações químicas. Tenta-se obter, em primeira aproximação, oito elétrons por átomo (*regra do octeto*) ou dois elétrons quando o hidrogênio participar na composição da molécula. Em geral não existe garantia sobre a(s) proposta(s) de ligação química, pois essa(s) deve(m) ser comparadas com as propriedades de cada composto. Devemos também lembrar que a teoria simples de Lewis, embora seja útil para o químico, se baseia no modelo de Bohr para a estrutura do átomo e assim apresentará problemas em muitos casos.

2.2.1.1 Ligações covalentes normais: compartilhamento de elétrons

• H₂

O elemento hidrogênio (¹H), apresenta número atômico 1 e configuração eletrônica 1s¹. Com dois átomos de hidrogênio na molécula de hidrogênio (H₂), devemos emparelhar esses elétrons através da união dos orbitais atômicos.

Interação *entre orbitais s*: σ

¹H: 1s¹

↑

H ↑↓ H ou H : G (ligação simples ⇒ uma interação σ)

Considerando a forma esférica do orbital **s**, portanto, a interação entre dois orbitais será frontal e denominada *interação sigma* (σ).

• O₂

Interação *entre orbitais de subníveis p*: σ e π

⁸O: [He] 2s² 2p⁴

↑↓ ↑↓ ↑↑

Observe que o subnível p, de cada átomo de oxigênio, apresenta um par de elétrons e dois elétrons desemparelhados.

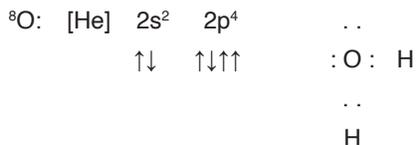
.. ..

:O: :O: (ligação dupla ⇒ uma interação σ e uma *interação pi* (π))

Na molécula O₂, com dois elétrons desemparelhados em orbitais do subnível p de cada átomo de oxigênio, é possível se formar uma *ligação dupla*. Devido à geometria dos orbitais do subnível p, com angulas de 90°, na ligação dupla uma *interação é frontal* (σ) e a outra interação ocorre entre orbitais paralelos (*interação pi*). Sobram dois pares de elétrons, em cada átomo de oxigênio quando a molécula O₂ é descrita por este modelo. Observe que a molécula de oxigênio, conforme representada por esta teoria, apresenta todos os elétrons emparelhados. Espera-se, assim uma molécula com propriedades diamagnética, ou seja, a molécula deveria apresentar uma leve repulsão por um campo magnético, mas essa previsão não está de acordo com os resultados experimentais! De fato, o paramagnetismo experimental da molécula O₂, indica que deve existir elétron(s) desemparelhado(s) e somente poderá ser explicado através da teoria do orbital molecular.

- **H₂O**

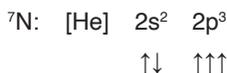
Interação *entre orbitais dos subníveis s e p*: σ (ligação simples \Rightarrow duas interações σ)



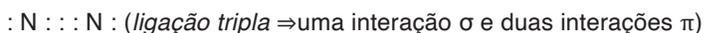
Na molécula H₂O, com dois elétrons desemparelhados em orbitais do subnível **p** do átomo de oxigênio e um elétron em orbital **s** de cada átomo de hidrogênio, podemos propor duas interações sigma entre esses orbitais atômicos.

- **N₂**

Interação *entre orbitais de subníveis p*: σ e π



Observe que o subnível p, de cada átomo de nitrogênio, apresenta três elétrons desemparelhados.

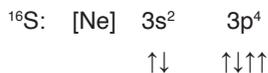


Na molécula N₂, com três elétrons desemparelhados em orbitais do subnível p de cada átomo de nitrogênio, forma-se uma *ligação tripla*. Na ligação tripla uma interação é frontal (σ) e as outras duas interações (π) ocorrem entre orbitais paralelos. Observe que a molécula de nitrogênio, conforme representada por esta teoria, apresenta todos os elétrons emparelhados, permitindo-se se prever diamagnetismo, o que está de acordo com resultados experimentais.

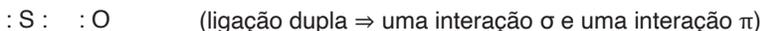
- **SO**

Com dois elétrons desemparelhados em orbitais do subnível p dos átomos de oxigênio e enxofre, forma-se uma ligação dupla na molécula SO, sobrando assim dois pares de elétrons nesses átomos. Para simplificar, serão representados apenas os dois pares de elétrons sobre o átomo de enxofre.

Interação *entre orbitais de subníveis p*: σ e π



..



2.2.1.2 Ligações covalentes dativa

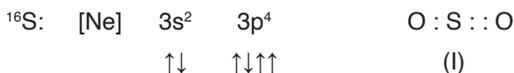
• SO_2

Para este composto, quando comparado a SO e pela falta de elétron desemparelhado em SO, não seria possível a formação de uma outra ligação covalente, via emparelhamento de elétrons, entre o átomo de enxofre ligado ao oxigênio e um outro átomo de oxigênio. Entretanto, redistribuindo os elétrons de um segundo átomo de oxigênio, pois oxigênio é mais eletronegativo que enxofre, obtém-se um orbital vazio no oxigênio, podendo-se assim receber um par de elétrons da molécula SO. Essa ligação s é considerada *covalente dativa*.

Interação *entre orbitais de subníveis* p : σ e π

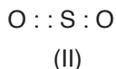


..

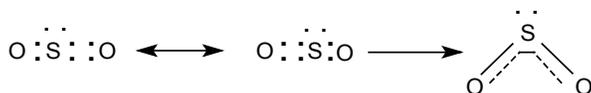


O arranjo de elétrons na estrutura (I) da molécula SO_2 é arbitrário, pois existe outra possibilidade que está representada a seguir na estrutura (II). As duas possibilidades indicariam uma ligação mais curta (dupla) e outra mais longa (simples), entretanto, se constata experimentalmente em SO_2 que estrutura é angular e que as duas ligações são idênticas e iguais a 1,43 Å.

..



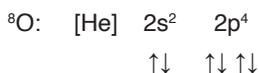
O conceito de *ressonância*, que tem origem na química quântica, relaciona o deslocamento de elétrons π o que tornam equivalentes as estruturas (I) e (II).



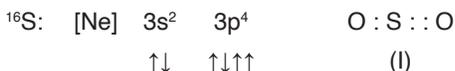
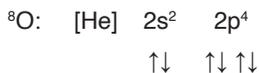
• SO₃

Restando um par de elétrons no átomo de enxofre do composto SO₂ é possível a formação de outra ligação covalente dativa, ou seja, entre SO₂ e outro átomo de oxigênio com orbital vazio.

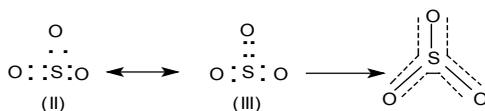
Interação *entre orbitais de subníveis p*: σ



e π

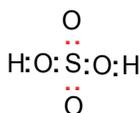


As outras possibilidades de arranjo dos elétrons em SO₃ e a estrutura de ressonância se encontram a seguir.



• H₂SO₄

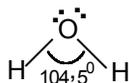
De acordo com o modelo apresentado, para a descrição das ligações químicas intramoleculares, o composto H₂SO₄ é formado por seis ligações σ : duas ligações covalentes (entre os átomos de hidrogênio e oxigênio) e outras quatro ligações (duas covalentes e duas covalentes dativas) unindo os átomos de oxigênio e o átomo de enxofre.



H_2SO_4 quando dissolvido em água sofre ionização com formação de prótons (íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$) e o ânion sulfato ($[\text{SO}_4]^{2-}_{(\text{aq})}$). Observe que não seria possível a formação de SO_4 , mas é de se esperar $[\text{SO}_4]^{2-}$.

De acordo com o modelo de Lewis, na molécula H_2 cada átomo aparentemente dispõe de dois elétrons o que simula a configuração eletrônica do elemento hélio. Nas outras moléculas (O_2 , N_2 , H_2O , SO , SO_2 , SO_3 e H_2SO_4), os átomos adquirem o octeto eletrônico (oito elétrons no último nível de energia de cada átomo envolvido na ligação química) de um gás nobre. Portanto, a “regra do octeto” ou a regra de dois elétrons para o hidrogênio quando esse se encontra envolvido em ligações químicas, são boas referências para se propor as ligações intramoleculares, mas ocorrem exceções como por exemplo PCl_5 (10 elétrons em volta do fósforo), BF_3 (6 elétrons em volta do boro), SF_6 (12 elétrons em volta do enxofre), BeCl_2 (4 elétrons em volta do berílio) etc.. Conforme comentado no início do capítulo, devemos esperar uma correlação entre o modelo e os dados experimentais relacionados à cada composto.

Considerando novamente a molécula H_2O , pelo modelo apresentado poderia se esperar um ângulo de $\approx 90^\circ$ entre as ligações, pois os orbitais do subnível p formam um ângulo reto. Entretanto, o ângulo experimental de $104,5^\circ$ é mais próximo do ângulo tetraédrico ($\approx 109^\circ$) o que sugere uma mistura de orbitais nos subníveis **s** e **p**, no átomo central de oxigênio, conforme será discutido ainda neste capítulo. Estas possibilidades demonstram as dificuldades para se propor um bom modelo que descreva as ligações químicas de um composto.

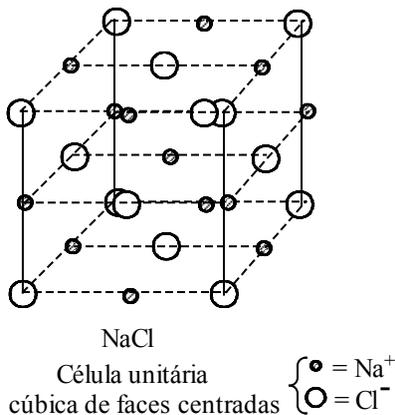


2.2.1.3 Ligações iônicas: atração eletrostática entre íons

De acordo com o critério estabelecido por Linus Pauling a diferença de eletronegatividade entre elementos químicos do 1º e do 17º grupos é superior a 1,7, devendo se propor *ligação iônica* nos compostos formados por esses elementos. Pode-se assim prever combinações na proporção 1:1, entre os elementos desses dois grupos da tabela periódica dos elementos químicos, como por exemplo: NaCl , NaBr , KCl , KBr , etc. Nestes compostos cada íon adquire a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo.

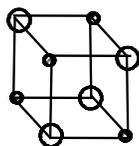
Do mesmo modo, quando um elemento químico do 2º grupo se combina com algum elemento químico do 17º grupo deve-se prever uma relação de 1:2, respectivamente, como por exemplo: CaCl_2 , MgCl_2 , etc., e no composto cada íon adquire a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo. Na representação das ligações químicas de compostos iônicos devem ser evidenciadas as cargas dos íons, como por exemplo Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}_2^-$, o que resulta em forte atração entre os íons.

NaCl (cloreto de sódio) apresenta *célula unitária*, que é o menor volume de um cristal, do tipo *cúbica de faces centradas*.



As partículas de uma célula unitária, em geral, não estão totalmente dentro da célula. Aquelas que estão nos vértices são compartilhadas por 8 células unitárias, aquelas nas arestas por 4 células e aquelas nas faces estão compartilhadas por 2 células unitárias. Desse modo os 14 íons Cl^- e os 13 íons Na^+ , em NaCl, na realidade correspondem a $[8(1/8) + 6(1/2)] = 4$ íons Na^+ e $[12(1/4) + 1] = 4$ íons Cl^- .

A célula unitária reflete a simetria do cristal e as proporções estequiométricas da fórmula química. Na representação a seguir se encontram destacadas as 8 partículas (4 íons Na^+ e 4 íons Cl^-) das células unitárias do cloreto de sódio.



2.2.2 Ligações covalentes intramoleculares: orbitais atômicos híbridos

Conforme foi discutido no item anterior, o critério da diferença de eletronegatividade entre átomos permite uma avaliação do caráter covalente ou iônico da ligação química. Na molécula CH_4 (metano) podemos prever ligações covalentes entre o átomo de carbono e os quatro átomos de hidrogênio, pois a diferença de eletronegatividade entre estes átomos é menor que 1,7. Entretanto, a configuração eletrônica do átomo de carbono, no estado fundamental, não está adequada para a formação dessas ligações!

2.2.2.1 Ligações através de orbitais híbridos

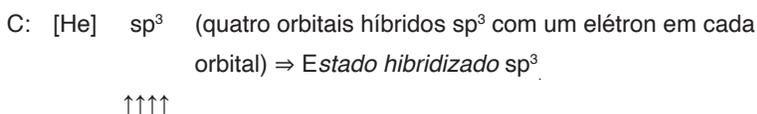
• CH₄



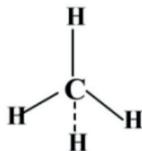
Com esta configuração eletrônica apenas dois átomos de hidrogênio poderiam compartilhar elétrons com o átomo de carbono, sendo assim possível a formação do composto :CH₂, mas não a molécula de metano! Também não seria possível a formação de ligações covalentes dativa neste composto, devendo-se tentar uma adaptação do modelo. Redistribuindo os elétrons do último nível de energia no átomo de carbono, um elétron do orbital s passa a ocupar um dos orbitais do subnível p (p_x ou p_y ou p_z), sendo assim possível a formação de quatro ligações covalentes entre o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio.



Pela configuração eletrônica no estado excitado do átomo de carbono, existiria uma ligação entre os orbitais **s** do carbono e o orbital **s** de um dos átomos de hidrogênio e outras três ligações do tipo **p_C-s_H** e portanto com características tais como comprimento e ângulos de ligação diferentes, o que não está de acordo com os dados experimentais relativos ao composto, pois em CH₄ as quatro ligações são idênticas. Baseado em princípios da química quântica, é possível a mistura de orbitais atômicos, denominada *hibridização de orbitais atômicos*, no átomo de carbono para se igualarem os orbitais no átomo central e com isso as ligações químicas no composto metano. Por esse modelo formam-se quatro *orbitais híbridos sp³* (mistura de um orbital s com três orbitais do subnível p) no átomo de carbono, resultando em quatro ligações s com os átomos de hidrogênio.



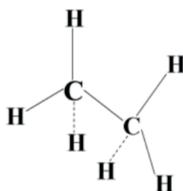
Deste modo as ligações covalentes, entre o elétron em cada orbital sp³ do átomo de carbono e o elétron no orbital s de cada átomo de hidrogênio (sp³_C - s_H) para a molécula CH₄, são de natureza σ, pois as interações são frontais. Para simplificar a representação das ligações intramoleculares será utilizado um traço para cada par de elétrons entre os átomos e desse modo as ligações químicas na molécula de metano estão representadas a seguir.



O ângulo tetraédrico entre as ligações C-H é aproximadamente igual (\approx) a 109° . Três átomos de hidrogênio encontram-se no mesmo plano, enquanto que um quarto átomo de hidrogênio e o átomo de carbono ficam posicionados fora desse plano. Para facilitar a *visualização tridimensional* na representação de moléculas é conveniente a utilização de *modelos moleculares*, comerciais ou construídos com palitos, que representam as ligações químicas e pequenas bolas de isopor, madeira ou de um outro material, que representam os átomos.

- **C_2H_6**

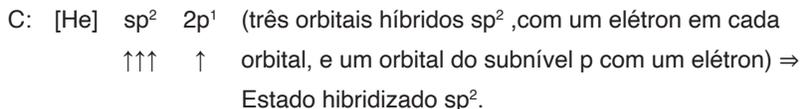
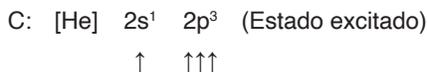
Na composição química da molécula de etano (C_2H_6) tem-se uma relação de um átomo de carbono para três átomos de hidrogênio, enquanto que na molécula de metano (CH_4) essa relação é de 1:4. Portanto, pode-se considerar que na molécula de etano duas ligações C-H, de duas moléculas de metano, seriam substituídas por uma ligação C-C, mantendo-se o ângulo entre as ligações C-H conforme está ilustrado a seguir.



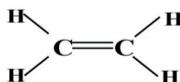
Em etano como no metano o ângulo entre as ligações C-H é $\approx 109^\circ$, o que sugere hibridização do tipo sp^3 e corresponde a 4 ligações σ em volta dos átomos de carbono. Como um todo, o composto etano apresenta seis ligações σ entre os átomos de C e H ($sp^3_C - s_H$) e uma ligação σ entre os átomos de carbono que se encontram hibridizados ($sp^3_C - sp^3_C$).

- **C_2H_4**

Pode-se considerar que no composto eteno (C_2H_4) duas ligações, entre os átomos de carbono e os átomos de hidrogênio, do composto C_2H_6 são substituídas por uma ligação C - C, resultando em uma ligação dupla C = C (uma ligação s e outra p) na molécula. A hibridização de cada átomo de carbono em C_2H_4 é do tipo sp^2 o que corresponde a 3 σ .

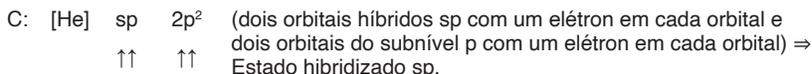


Em cada átomo de carbono, na molécula de eteno, existe um orbital do subnível p que não participa da hibridização e sendo paralelos formam uma ligação π entre os átomos de carbono. Essa molécula apresenta as seguintes ligações químicas: uma ligação $sp^2_C - sp^2_C$ (σ), uma ligação $p_C - p_C$ (π) e quatro ligações $sp^2_C - s_H$ (σ). Com um ângulo de 120° entre as ligações C-H e estrutura representada a seguir, todos os átomos estão posicionados no mesmo plano.



• C_2H_2

Pelo modelo utilizado o composto etino (C_2H_2) apresenta uma ligação tripla (uma ligação σ e duas ligações π), com hibridização **sp** (2σ) nos átomos de carbono.



Sendo todos os átomos posicionados no mesmo plano e com um ângulo entre as ligações C-H de 180° , a estrutura para esta molécula está representada a seguir com duas ligações $sp_C - s_H$ (σ), uma ligação $sp_C - sp_C$ (σ) e duas ligações $p_C - p_C$ (π).



Comparando as hibridizações do carbono (sp , sp^2 ou sp^3) nos compostos CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 , podemos observar que embora, em todos os casos, o carbono disponibilize 4 elétrons no estado excitado, a hibridização dependerá do número de ligações s que o átomo de carbono realize com os outros átomos no composto.

O modelo de hibridização de orbitais atômicos também se aplica em outros compostos, como por exemplo: $BeCl_2$, BF_3 , PCl_5 e SF_6 .

• **BeCl₂**

A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de berílio ([He]2s²) não está apropriada para a formação de ligações químicas covalentes com o elemento cloro ([Ne]3s²3p⁵). A partir da redistribuição de elétrons no átomo de berílio (um elétron do orbital s passa a ocupar um orbital do subnível p) e da hibridização desses orbitais fica possível a combinação do átomo de berílio com dois átomos de cloro, resultando em duas ligações sp_{Be} - p_{Cl} (σ).

Be: [He] 2s¹ 2p¹ (Estado excitado)

↑ ↑

Be: [H] sp 2p (dois orbitais híbridos sp, com um elétron em cada

↑ ↑ orbital, e dois orbitais do subnível p vazios) ⇒ Estado hibridizado sp.



Observe que nas representações das ligações químicas de BeCl₂ e dos compostos apresentados a seguir não existem 8 elétrons em volta do átomo central! Para simplificar as representações, os elétrons que formam o octeto dos átomos dos halogênios foram desconsiderados.

• **BF₃**

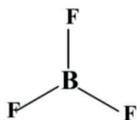
Embora a diferença de eletronegatividade entre os elementos flúor e boro sugira ligações iônicas no composto BF₃, o modelo covalente, via hibridização sp² (3σ) no átomo de boro, pode ser utilizado. O átomo de boro no estado fundamental, apresenta configuração eletrônica [He] 2s²2p¹ que não é adequada para descrever as ligações químicas no composto BF₃. Hibridizando os orbitais s com os orbitais do subnível p desse átomo é possível a formação de ligações covalentes com os átomos de flúor. O composto apresenta estrutura planar, com um ângulo entre as ligações B-F de 120° e três ligações químicas entre boro e flúor, sp²_B - p_F (3σ), que se encontram representadas a seguir.

B: [He] 2s¹ 2p² (Estado excitado)

↑ ↑↑

B: [He] sp² 2p (três orbitais híbridos sp², com um elétron em cada orbital e um orbital do subnível p vazio)

↑↑↑ ⇒ Estado hibridizado sp².



• **PCl₅**

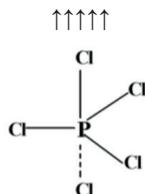
No estado hibridizado sp³d (5σ) a configuração eletrônica do átomo de fósforo fica adequada para a formação de cinco ligações, sp³d_P - p_{Cl} (σ) no composto PCl₅. Na estrutura representada a seguir, o átomo de fósforo e três átomos de cloro encontram-se no mesmo plano e os dois outros átomos de cloro encontram-se acima e abaixo desse plano.

P: [Ne] 3s¹ 3p³ 3d¹ (Estado excitado)

↑ ↑↑ ↑

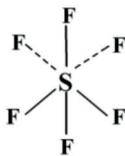
P: [Ne] sp³d 3d (cinco orbitais híbridos sp³d, com um elétron em cada orbital, e quatro orbitais do subnível d vazios)

⇒ Estado hibridizado sp³d.



• **SF₆**

A estrutura deste composto está representada a seguir. No composto SF₆ a configuração eletrônica do átomo de enxofre no estado hibridizado sp³d² (6σ) fica adequada para a formação de seis ligações sp³d²_S - p_F. O átomo de enxofre e quatro átomos de flúor se encontram posicionados no mesmo plano e dois átomos de flúor se encontram acima e abaixo desse plano.



S: [Ne] 3s¹ 3p³ 3d² (Estado excitado)

↑ ↑↑ ↑↑

S: [Ne] sp³d² 3d (seis orbitais híbridos sp³d², com um elétron em cada orbital, e três orbitais do subnível d vazios)

↑↑↑↑↑↑ ⇒ Estado hibridizado sp³d².

Serão apresentados a seguir alguns valores para a energia de dissociação de ligações químicas (em kcal/mol) que ilustram as possibilidades de ligação simples, dupla e tripla.

C-C	83,3	C-H	98,8	O-H	110,8	C=C	163,2	C=O	175,1
N≡N	225,1	N-H	93,5	H-H	104,3	O=O	119,1	C≡C	230,1

Comparando os valores para as entalpias de dissociação da ligação química entre os átomos de carbono em ligações simples (C-C, 83,3 kcal/mol), dupla (C=C, 163,2 kcal/mol) e tripla (C≡C, 230,1 kcal/mol) nota-se, como era de se esperar, um aumento da energia necessária para dissociar essas ligações.

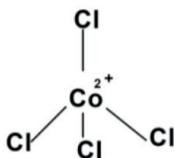
Os compostos utilizados para exemplificar os conceitos apresentados em ligações químicas intramoleculares indicam a necessidade de se fazer uma correlação entre teorias e experimentação em Química. Foram utilizadas duas possibilidades para ligações covalentes:

i) ligações entre orbitais atômicos não hibridizados (ligações covalentes ou covalentes dativas); ii) ligações em que um dos átomos utiliza orbitais híbridos e o(s) outro(s) átomo(s) utiliza(m) orbitais não híbridos. Outros compostos, de íons metálicos da série de transição, com grupos ligantes doadores de par de elétrons tem as suas ligações químicas descritas através de uma adaptação do modelo apresentado.

Pode-se descrever, por exemplo, as ligações químicas no *complexo* $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ ou em outros *compostos de coordenação*, propondo-se *ligações coordenadas* entre os grupos de átomos doadores do par de elétrons e os orbitais *hibridizados e vazios* do tipo sp^3 no íon metálico central (Co^{2+}). Este complexo é paramagnético, apresentando 3 elétrons desemparelhados em orbitais do subnível **d**. O complexo tem estrutura tetraédrica, o que está de acordo com uma hibridização do tipo sp^3 (4 ligações s) no íon Co^{2+} .

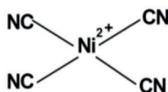
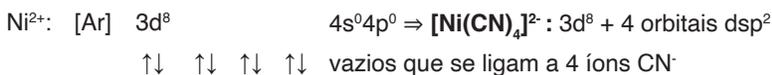
2.2.2.2 Ligações coordenadas

- $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$



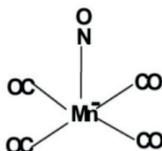
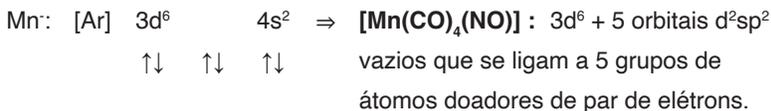
• **[Ni(CN)₄]²⁻**

Medidas magnéticas indicam que todos os elétrons estão emparelhados neste composto e, portanto existe um orbital do subnível 3d vazio em Ni²⁺. Considerando também que o composto apresenta estrutura quadrado planar, as ligações químicas podem ser representadas através da interação entre os 4 orbitais vazios e hibridizados do íon Ni²⁺ e o par de elétrons disponível em cada íon cianeto, para formar 4 ligações σ.



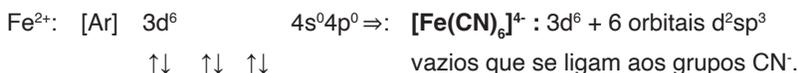
• **[Mn(CO)₄(NO)]**

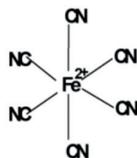
Considerando o grupo NO⁺ e sendo os grupos CO de carga zero, conclui-se que a carga do íon manganês = 1-. O complexo é diamagnético e apresenta estrutura do tipo pirâmide quadrada. Com dois orbitais vazios no subnível 3d, uma proposta de hibridização do tipo d²sp² atende as propriedades no composto, que apresenta 5 ligações σ.



• **[Fe(CN)₆]⁴⁻**

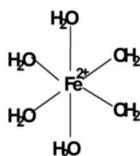
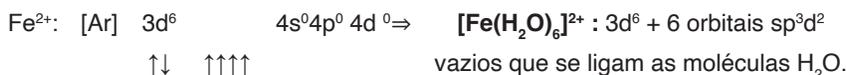
Este composto apresenta estrutura octaédrica (seis ligações σ) e de acordo com medidas magnéticas não devem existir elétrons desemparelhados. Portanto, existem dois orbitais do subnível 3d vazios e disponíveis para ligação química com os 6 íons cianeto, mediante a hibridização envolvendo os orbitais dos subníveis 4s e 4p do íon Fe²⁺.





• **[Fe(H₂O)₆]²⁺**

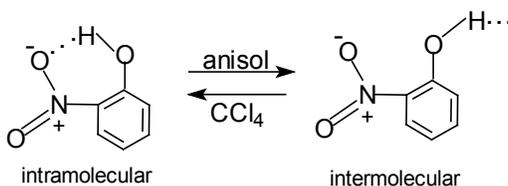
Este composto apresenta estrutura octaédrica (seis ligações σ) e de acordo com as medidas magnéticas existem 4 elétrons desemparelhados. Portanto, com todos os orbitais do subnível 3d preenchidos, existe a possibilidade de hibridização dos orbitais externos e vazios 4s, 4p e 4d do íon Fe²⁺, para a realização das 6 ligações com as moléculas H₂O.



2.3 LIGAÇÕES QUÍMICAS INTERMOLECULARES

2.3.1 Ligações de hidrogênio

O conceito sobre *ligações de hidrogênio*, também denominadas pontes de hidrogênio, foi introduzido em 1919 por Huggins e admite duas possibilidades: *ligações de hidrogênio intramoleculares* e *ligações de hidrogênio intermoleculares*. Ambos os tipos de ligações químicas são encontradas, por exemplo, em solução de 2-nitrofenol e dependem apenas da basicidade do solvente. Em tetracloreto de carbono (CCl₄) o composto apresenta ligação intramolecular de hidrogênio, mas em anisol (C₆H₅OCH₃) a ligação de hidrogênio é do tipo intermolecular.



Líquidos que possuem o grupo OH ou XH (sendo X mais eletronegativo que hidrogênio) são associados por ligações intermoleculares de hidrogênio, por exemplo, em H₂O e em C₂H₅OH (etanol) cada molécula de água tem a possibilidade de realizar ligações de hidrogênio com outras moléculas H₂O, sendo que no etanol essas possibilidades são menores. Isso tem reflexo nas propriedades físicas desses compostos, pois a temperatura de

ebulição do etanol é de 78,15°C e a temperatura de ebulição da água é de 100°C à pressão de uma atmosfera em ambos os casos. Nessas temperaturas rompem-se as ligações de hidrogênio entre as moléculas no estado líquido e o composto passa ao estado gasoso.

A energia para a dissociação de *uma ligação de hidrogênio*, em geral é cerca de 10 kcal / mol. Comparando esse valor com o valor da energia para a dissociação de *uma ligação covalente simples* (≈ 100 kcal / mol), nota-se que a ligação de hidrogênio é cerca de 10 vezes mais fraca, mas em relação às *interações intermoleculares de Van der Waals* a ligação de hidrogênio é cerca de 10 vezes mais forte.

As ligações de hidrogênio são de fundamental importância para a estabilidade da estrutura de moléculas, tais como proteínas e ácidos nucleicos.

2.3.2 Interações de Van der Waals

Algumas *moléculas polares* se tornam associadas, pela existência de *dipolos permanentes*, ou seja, devido a uma distribuição heterogênea de carga na molécula. Esse tipo de interação é denominada forças de Van der Waals ou *interações de Van der Waals*.

Sendo essas interações mais fracas que as ligações de hidrogênio, as *temperaturas de ebulição* de líquidos associados por forças de Van der Waals são mais baixas. Exemplos: HCl (- 85,00°C); HBr (-66,72°C); HI (-35,35°C). HF, que é associado por ligações de hidrogênio, apresenta temperatura de ebulição igual a 19,9°C.

No estado sólido os diferentes tipos de interações intermoleculares também têm reflexos na temperatura de fusão dos compostos. *Naftaleno* (C₁₀H₈) e cloreto de sódio, por exemplo, fundem a aproximadamente 80°C e 810°C respectivamente o que sugerem fracas interações de Van der Waals entre as moléculas do naftaleno (composto covalente) e fortes interações no composto Na⁺Cl⁻, que é iônico. Também ocorrem *ligações intermoleculares* de hidrogênio em sólidos que apresentam grupos OH na molécula, como no *gelo*.

No gelo cada átomo de oxigênio fica rodeado por outros quatro átomos de oxigênio, em uma estrutura tetraédrica. Na estrutura os átomos de hidrogênio ficam situados entre os átomos de oxigênio formando ligações de hidrogênio, e assim mantém a estrutura cristalina no gelo. Um aspecto interessante na estrutura do gelo é a formação de canais hexagonais, como em um favo de mel, o que confere ao gelo uma menor densidade, devido ao maior volume, em relação à água líquida.

Os processos de mudança de estado físico, em compostos iônicos, covalentes ou metálicos, do sólido para o líquido e do líquido para o estado gasoso, estão relacionados a alterações nas ligações intermoleculares. No início do aquecimento de um sólido a energia absorvida aumenta as vibrações entre as partículas (átomos, íons ou moléculas) e quando se atinge a temperatura de fusão ocorre uma maior mobilidade dessas partículas no estado líquido. Continuando-se o aquecimento, a mobilidade das partículas no líquido torna-se cada vez mais acentuada. Na temperatura de ebulição o composto passa ao estado gasoso.

O processo pode ser revertido sem alterar a composição química do composto, o que caracteriza os métodos físicos de análise. Em um método químico de análise (reação química) a composição da amostra é alterada, ou seja, formam-se produtos derivados do(s) reagente(s) o que não acontece em um método físico como a fusão ou a ebulição.

Geralmente a temperatura de fusão e a temperatura de ebulição estão relacionadas com a pureza de uma amostra e uma variação de até 0,5°, em relação ao valor publicado na literatura, indica um elevado grau de pureza para o composto analisado. Entretanto, nem a temperatura de fusão nem a temperatura de ebulição se constituem em dados confiáveis para a caracterização de um composto e outras análises devem ser realizadas com a amostra pura.

Os compostos p-tert-butil fenol ($C_{10}H_{14}O$) e fenantreno ($C_{14}H_{10}$) apresentam a mesma temperatura de fusão (101°C). Por outro lado, a temperatura de fusão é diferente em *isômeros* (compostos de mesma composição química, mas diferem no arranjo das ligações entre os átomos e conseqüentemente apresentam propriedades diferentes), como no fenantreno ($C_{14}H_{10}$) e antraceno ($C_{14}H_{10}$) que apresentam fusão em 101°C e em 216°C respectivamente. Éter metílico (CH_3OCH_3) e etanol (CH_3CH_2OH), que são isômeros entram em ebulição às temperaturas de -24,8°C e +78,15°C respectivamente devido a diferentes tendências nesses dois líquidos para a formação de ligações intermoleculares de hidrogênio.

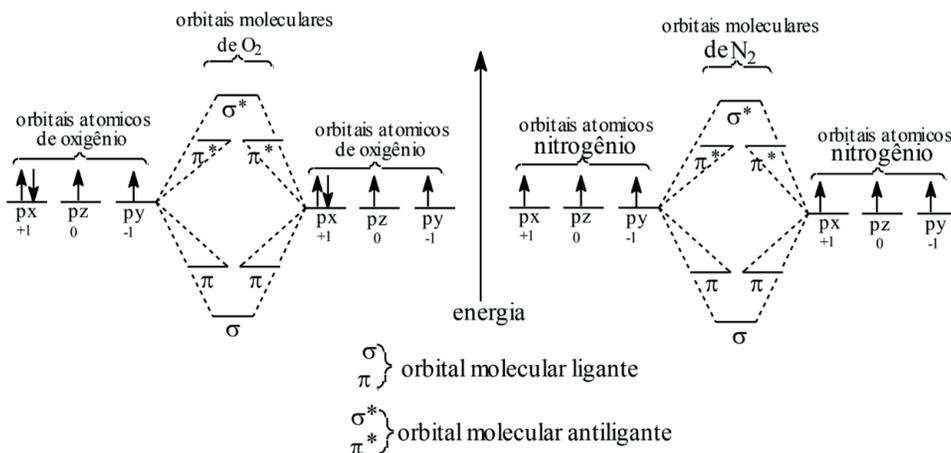
Algumas misturas de líquidos apresentam temperatura de ebulição idêntica a temperatura de ebulição de um dos líquidos puro, como ocorre no etanol 95% (com 5% de água) e etanol 100% (etanol absoluto) cuja temperatura de ebulição é de $\approx 78^\circ C$. Portanto, baseando-se apenas em propriedades como temperatura de fusão e temperatura de ebulição não seria possível a identificação dos compostos químicos.

2.3.3 Ligações em metais

Uma análise detalhada sobre a ligação metálica, através da *teoria de bandas*, é realizada pela química quântica. Entretanto, as interações metálicas podem ser descritas através de um modelo simples e intuitivo. Para se explicar a condução de eletricidade e de calor em metais como ferro, cobre e alumínio, por exemplo, pode-se imaginar que existam cátions (ion de carga positiva) e uma nuvem de elétrons nesses materiais. A condução de eletricidade em um material metálico ocorre para manter a neutralidade de cargas no material e do mesmo modo, devido à presença da nuvem de elétrons, quando se aproxima uma fonte de calor de um material metálico propaga-se uma alteração na movimentação dos elétrons e como conseqüência ocorre a transmissão de calor. Desse modo as interações metálicas podem ser consideradas como *ligações intermetais* sendo muito fortes, se refletindo em suas temperaturas de fusão que geralmente são elevadas.

• **Exercícios de autoavaliação**

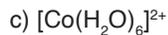
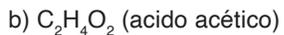
- Diferencie e exemplifique, entre os termos: ligações intermoleculares e ligações intramoleculares.
- Apresente e exemplifique o critério de Linus Pauling para a previsão do caráter covalente ou do caráter iônico de ligações químicas.
- A molécula de oxigênio é paramagnética, o que indica a presença de elétron(s) desemparelhado(s) no composto O_2 . Por outro lado, a molécula de nitrogênio, N_2 , é diamagnética, o que indica a presença de elétron(s) emparelhado(s) no composto. Considerando que o orbital molecular é formado pela combinação linear de orbitais atômicos de mesma simetria, conforme apresentado pelos diagramas a seguir, preencha com elétrons os diagramas de energias para as moléculas O_2 e N_2 e confirme que na molécula O_2 existem 2 elétrons desemparelhados, enquanto que em N_2 todos os elétrons se encontram emparelhados.



- Represente as ligações químicas, de acordo com Lewis, nas seguintes moléculas e íons:

- | | | | | |
|-----------|----------------|-------------|---------------|--------------|
| a) NH_3 | b) $AlCl_3$ | c) MgO | d) $[NH_4]^+$ | e) $NaOH$ |
| f) H_2S | g) SO_4^{2-} | h) NH_4Cl | i) HNO_3 | j) H_2CO_3 |
| k) HCN | l) CO | m) N_2O_4 | n) H_3O^+ | o) N_3^- |

5. Considerando a informação de que o número de ligações sigma que um átomo central apresenta em um composto sugere o estado hibridizado desse átomo, conclua sobre a hibridização dos átomos de carbono e do íon Co^{2+} , nos seguintes compostos:



6. Compare as moléculas H_2O e H_2S . Porque a 25°C , por exemplo, H_2O é um líquido, mas H_2S é um gás?
7. Comente sobre a afirmação: a temperatura de fusão é uma medida confiável sobre a pureza de um composto, mas não garante a identidade desse composto.
8. Apresente um glossário com os conceitos deste capítulo, considerados por você mais importantes.

ÁCIDOS E BASES

- Unidades de concentração de soluções; Definições de ácidos e bases; Ácidos e bases duros e moles; Produto iônico da água e pH; Cálculo do pH de soluções de ácidos e bases fortes; Cálculo do pH de soluções de ácidos e bases fracos; Reações entre ácidos e bases em solução aquosa; Grau de hidrólise e pH de soluções salinas; Soluções tampão; Indicadores ácido – base; Exercícios de autoavaliação.

Ácidos e bases são funções centrais em Química. Considerando que a maioria do trabalho experimental em Química é realizado em solução, inicialmente serão definidas várias unidades de concentração. Em seguida serão apresentadas teorias sobre ácidos e bases e algumas reações entre ácidos e bases em solução aquosa. O assunto sobre reações químicas continuará no próximo capítulo que envolve as reações com transferência de elétrons.

3.1 UNIDADES DE CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

Soluções, ou misturas homogêneas, são classificadas, em função do estado físico: em sólidas, líquidas ou gasosas. Para uma mistura binária, a substância presente em maior quantidade é denominada solvente e aquela em menor quantidade é denominada soluto. Quando uma solução apresenta a capacidade de conduzir a eletricidade é classificada como eletrolítica ou iônica e quando a solução não conduz eletricidade é denominada não eletrolítica ou molecular. Como exemplo do primeiro caso, considere a dissolução de cloreto de sódio em água, em que os íons $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ são os responsáveis pela condução de eletricidade; Por outro lado, quando dissolvemos açúcar de cana em água a solução não é capaz de conduzir eletricidade, pois as moléculas dissolvidas não apresentam cargas.

Quando um soluto é dissolvido em um solvente, a sua solubilidade deve diminuir progressivamente até atingir a saturação. Desse modo uma solução é classificada como diluída (10^{-2} a 10^{-5} mol/L do soluto), concentrada (acima de 1mol/L), ou saturada, se a massa do soluto dissolvido permanecer constante por mais que se adicione soluto. A massa do soluto que se pode dissolver em um solvente, a uma determinada temperatura, para produzir uma solução saturada, é denominada solubilidade do soluto naquele solvente específico.

No processo de dissolução de um soluto, temos uma regra geral em que “semelhante dissolve semelhante” em termos de polaridades soluto-solvente. Por exemplo, um solvente polar como água, dissolve mais facilmente um soluto também polar (cloreto de sódio ou açúcar de cana), enquanto que um solvente apolar (tetracloro de carbono) dissolve bem um soluto também apolar, ou pouco polar (naftaleno, por exemplo). Do mesmo modo, dois líquidos são miscíveis (exemplo, água e álcool etílico), em função da compatibilidade de suas polaridades.

A razão entre a massa do *soluto*, que é a espécie ativa, ou seja, é o reagente em uma reação química e o volume da solução, corresponde a *concentração* da solução. Existem várias unidades de concentração de soluções, sendo que destacamos Molaridade (M), Densidade (d), Título (T) e Normalidade (N). Normalidade, embora não seja mais recomendada pela IUPAC, consideramos importante para o estudo das reações químicas, pois envolve o conceito de *equivalente grama*.

3.1.1 Concentração simples (c)

Concentração é definida como a razão entre a massa do soluto, expressa em grama e o volume da solução, expresso em litro.

$$c = m_{\text{soluto (g)}} / V_{\text{solução (L)}} \quad (1)$$

Exemplos:

1 litro de solução contendo 58,4g de um soluto dissolvido apresenta concentração de 58,4g / L. A mesma quantidade de soluto em 2 litros de solução teria concentração de 29,2g /L. Portanto, esta unidade de concentração não distingue a composição química do soluto.

3.1.2 Molaridade (M)

Molaridade é definida como a razão entre o número de moles (n) do soluto por volume (expresso em dm³ ou em litro) de solução.

$$M = n_{\text{soluto}} / V_{\text{solução (L)}} \quad (2)$$

Exemplos:

58,4g de cloreto de sódio (1 mol de NaCl) dissolvido em água para se obter 1 litro de solução, apresenta molaridade 1 ou solução 1 molar de NaCl. Se a massa de NaCl fosse igual a 29,2g para 1 litro de solução a molaridade dessa solução seria igual a 0,5.

O número de moles do soluto (n) pode ser obtido por uma regra de três:

$$\begin{array}{lll} 58,4\text{g de NaCl} & \dots\dots\dots & 1 \text{ mol de NaCl} & \therefore n = 29,2 / 58,4 \\ 29,2\text{g de NaCl} & \dots\dots\dots & n \text{ mol de NaCl} & \text{ou } n = 0,5 \text{ moles} \end{array}$$

Portanto, o número de mols do soluto é calculado a partir da seguinte formula :

$$n = m_{\text{solute}} / m_{\text{molar}} \quad (3)$$

Onde,

m_{molar} significa a massa molar do soluto.

Substituindo a expressão (3) na definição de molaridade (2), tem-se:

$$M = [m_{\text{solute}} / m_{\text{molar}}] / V_{\text{solução}} \Rightarrow M = m_{\text{solute}} / m_{\text{molar}} \times V_{\text{solução (l)}} \quad (4)$$

Quando se utiliza molaridade é necessário se conhecer a composição química do soluto pois n e m_{molar} se encontram nas expressões para M .

Comparando a expressão (4) com a expressão (1), podem-se relacionar essas duas unidades de concentração de soluções:

$$M = m_{\text{solute}} / m_{\text{molar}} \times V_{\text{solução (l)}} \Rightarrow M = c / m_{\text{molar}} \quad (5)$$

ou $c = m_{\text{solute (g)}} / V_{\text{solução (L)}}$

3.1.3 Densidade (d)

Densidade é definida como a razão entre a massa da solução, expressa em grama e o volume da solução expresso em ml (1 mililitro = 0,001 litro).

$$d = m_{\text{solução (g)}} / V_{\text{solução (mL)}} \quad (6)$$

Exemplo:

10g de uma solução que ocupa o volume de 10 mL apresenta densidade igual a 1,0g / mL. Portanto, esta unidade de concentração não distingue a composição química do soluto.

3.1.4 Título (T)

Algumas soluções aquosas como de ácido clorídrico ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$), de ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$), etc., estão disponíveis na forma concentrada e apresentam título por cento (T% - indicando que em 100g da solução existem x gramas do soluto dissolvido) como unidade de concentração.

Exemplos:

$\text{HCl } 36,5 \% \Rightarrow$ Em 100g de solução existem 36,5g do soluto HCl

$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 95,0 \% \Rightarrow$ Em 100g de solução existem 95,0g do soluto H_2SO_4

Título pode ser relacionado com concentração simples, densidade e molaridade, através da seguinte fórmula:

$$c = T \times d \times 10 \quad (7)$$

Sendo,

$$M = c / m_{\text{molar}} \quad \therefore \quad M = (T \times d \times 10) / m_{\text{molar}} \quad (8)$$

Exemplo:

Uma solução concentrada de ácido clorídrico que apresente as seguintes informações no rótulo do frasco,

$$\begin{array}{ll} 36,5 \% \dots\dots\dots (T\%) & \\ 1,18 \text{ g / mL } \dots (d) & \Rightarrow c = 36,5 \times 1,18 \times 10 \\ 36,5 \text{ g / mol } \dots (M_m) & c = 430,7 \text{ g / L} \\ \text{Ou} & M = 430,7 / 36,5 \Rightarrow \quad M = 11,8 \end{array}$$

Portanto, essa solução concentrada de HCl 36,5 % apresenta molaridade = 11,8.

3.1.5 Normalidade (N)

Normalidade é definida como a razão entre o número de *equivalentes grama* ($n_{\text{eq-g soluto}}$) ou equivalentes em massa do soluto, por volume (expresso em litro) de solução.

$$N = n_{\text{eq-g soluto}} / V_{\text{solução (L)}} \quad (9)$$

Exemplo:

Uma solução aquosa 1 normal de ácido clorídrico, (HCl (líquido ou gás)) é denominado cloreto de hidrogênio e quando o soluto estiver em solução aquosa utiliza-se o termo ácido) apresenta 1 equivalente grama de HCl por litro de solução. Portanto, é necessário se discutir o conceito de equivalente grama.

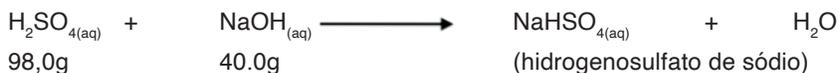
Em uma reação química ocorre a *conservação da massa* e a partir de análises dos produtos da reação se estabelece a fórmula química dos compostos formados. Comparando-se as fórmulas químicas dos produtos com as respectivas composições dos reagentes pode-se calcular o equivalente grama de cada reagente na reação. Portanto, para se calcular o equivalente grama de um soluto deve-se considerar a reação química específica que esse soluto esteja participando.

Equivalente grama expressa a quantidade em gramas de um soluto que se equivale em massa a outro soluto quando reagem. Caso se faça reagir, por exemplo, certo volume de uma solução 1 normal de ácido clorídrico com o mesmo volume de uma solução 1 normal de hidróxido de sódio, as massas de HCl e de NaOH necessárias seriam equivalentes a 36,5 g e 40,0g respectivamente o que correspondem aos equivalentes grama desses reagentes.

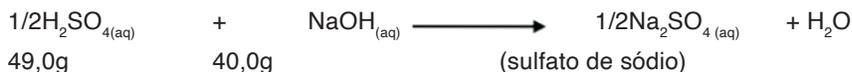


Utilizando ácido sulfúrico em reação com hidróxido de sódio, o equivalente grama de $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$ dependerá da reação química que esse ácido participe.

Exemplos:



Nesta condição o equivalente grama do ácido sulfúrico é igual a 98,0g, pois o produto formado na reação é sulfato ácido de sódio. Entretanto em uma outra *estequiometria*, ou seja, em uma outra relação de massas entre esses reagentes e sendo sulfato de sódio o produto formado na reação, o ácido sulfúrico terá um equivalente grama igual a 49,0g .



Do mesmo modo, na reação entre $\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)}$ (ácido fosfórico), que pode liberar até três íons $\text{H}^+_{(aq)}$ em solução aquosa e hidróxido de sódio o equivalente grama do ácido fosfórico irá depender do produto formado na reação.

Exemplos:



Nestas reações $\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)}$ apresenta equivalentes grama iguais a 97,95g ($97,95 \div 1$), 49,75g ($97,95 \div 2$) e 32,65g ($97,95 \div 3$), que correspondem à participação de 1, 2 e 3 íons $\text{H}^+_{(aq)}$ para reagir com a solução de $\text{NaOH}_{(aq)}$ conforme as estequiometrias apresentadas

acima.

Caso o ânion de um ácido esteja envolvido em uma reação de redução-oxidação (Capítulo 8), deve-se comparar o *número de oxidação* (nox ou carga aparente) dos átomos no ácido e no produto relacionado a esse reagente.

Exemplos:

- **Oxidação de cobre metálico com ácido nítrico diluído** ($[\text{HNO}_{3(\text{aq})}] < 10^{-3}\text{N}$)



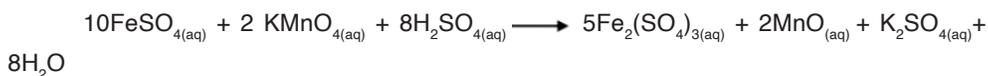
O átomo de nitrogênio no ânion $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ apresenta nox igual a 5+ e no composto $\text{NO}_{(\text{gás})}$ formado, o átomo de nitrogênio apresenta nox igual a 2+. Com um Dnox igual a 3 o equivalente grama do ácido nítrico na reação é igual a 19,66g ($58,99 \div 3$).

- **Oxidação de cobre metálico com ácido nítrico concentrado**



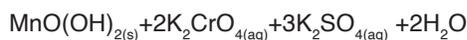
O átomo de nitrogênio no ânion $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ apresenta nox igual a 5+ e no composto $\text{NO}_{2(\text{gás})}$ formado, o átomo de nitrogênio apresenta nox igual a 4+. Com um Dnox igual a 1 o equivalente grama do ácido nítrico na reação é igual a 58,99g ($58,99 \div 1$).

Permanganato de potássio, em solução aquosa ($\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$) se comporta como *agente oxidante* para íons $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ em meio ácido.



O nox do íon manganês no ânion permanganato é igual a 7+ e no produto da reação é igual a 2+. Com um Dnox de 5 o equivalente grama do permanganato de potássio é igual a 31,6g ($158,0 \div 5$).

Em meio básico permanganato de potássio, age como agente oxidante para íons $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$.



O nox do íon manganês no produto desta reação é igual a 4+. Com um Δ nox de 3 o equivalente grama do permanganato de potássio é igual a 52,66g (158,0÷3).

Sendo X, para reações ácido-base, igual ao número de íons H⁺ liberados por um ácido, ou igual ao número de íons OH⁻ liberados por uma base ou igual ao Δ nox em uma reação redox, pode-se calcular o equivalente grama de um soluto através da expressão (10).

$$\text{Equivalente grama} = m_{\text{molar}} / X \quad (10)$$

O número de equivalentes grama do soluto ($n_{\text{eq-g soluto}}$) é igual a razão entre a massa do soluto (m_{soluto}) pelo equivalente grama.

$$n_{\text{eq-g soluto}} = m_{\text{soluto}} / \text{equivalente grama} \quad (11)$$

Substituindo esta expressão na expressão (9) e considerando (10).

$$N = (m_{\text{soluto}}) / (m_{\text{molar}} / X) \times (V_{\text{solução (l)}}) \quad (12)$$

Exemplo:

A massa necessária para preparar 1000 mL de solução 1,0 normal de hidróxido de sódio = 40,0g. A mesma massa seria também utilizada para preparar 1000 mL de solução 1,0 molar de hidróxido de sódio, portanto existe uma relação entre essas duas unidades de concentração.

A relação entre Molaridade e Normalidade pode ser obtida dividindo-se a expressão (4) pela expressão (12).

$$M / N = 1 / X \quad \text{ou} \quad N = (M) \times X \quad (13)$$

Exemplos:

HCl 1 normal = HCl 1 molar

H₂SO₄ 1 normal = H₂SO₄ 0,5 molar

3.1.6 Diluição de soluções

Muitas vezes é necessária a preparação de uma solução de menor concentração a partir de outra solução mais concentrada, devendo-se adicionar solvente o que resulta na *diluição* da solução.

Sendo,

$$M = n_{\text{solute}} / V_{\text{solução (l)}} \quad \square \quad n = M \cdot V \quad (14)$$

Considerando que a adição do solvente não altera n (número de moles do soluto), portanto antes da diluição (i) e depois da diluição (f), tem-se

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f \quad (15)$$

Exemplo:

Qual o volume de solução concentrada de HCl (36,5 %; 1,18g / mL; 36,5g / mol) que é necessário na preparação de 100 ml de uma solução aquosa 1 molar?

Essa solução tem molaridade igual a 11,8 como já foi demonstrado. Utilizando a expressão (15), calcula-se o volume do concentrado (V_i).

$$\begin{aligned} V_i &= (M_f \times V_f) / M_i \Rightarrow & V_i &= (1 \times 0,1) / 11,8 \\ & & V_i &= 0,00847 \text{ l} \\ & & V_i &= 8,47 \text{ mL} \end{aligned}$$

3.1.7 Preparo de solução ácida a partir de soluto líquido concentrado

O cálculo do volume da solução concentrada de ácido clorídrico (8,47mL) necessário para 100 mL, por exemplo, da solução aquosa 1 molar de HCl já foi realizado no item anterior. Deve-se trabalhar na *capela química* e com o exaustor ligado para se evitar o contato com os vapores do ácido concentrado. Retira-se do frasco de ácido clorídrico concentrado aproximadamente 8,5 mL, com uma pipeta adaptada com uma pêra de sucção, ou mediante a utilização de uma proveta, e adiciona-se esse volume a um balão volumétrico de 100 mL que já contenha cerca de 50 mL de água destilada.

Completa-se com água destilada o volume do balão volumétrico até a marca de 100 mL e fecha-se o balão volumétrico com uma rolha apropriada. Agita-se o balão volumétrico para homogeneizar a solução e transfere-se a solução recém preparada para um frasco plástico, pois o ácido pode reagir com os componentes do vidro. Coloca-se um rótulo no frasco com as seguintes informações: HCl \approx 1 molar, nome de quem preparou a solução e data.

Na preparação de uma solução a partir de um soluto líquido concentrado, além da dificuldade experimental na medida do volume, existe também a incerteza quanto ao Título e Densidade do concentrado, pois dependem de fatores tais como tempo de estoque, condições de uso, etc., portanto essa solução terá uma concentração aproximada.

3.1.8 Preparo de solução básica a partir de soluto sólido

Deve-se inicialmente calcular a massa (m) de hidróxido de sódio necessário para o preparo dessa solução. Considerando a expressão (4),

$$M = m_{\text{soluto}} / m_{\text{molar}} \times V_{\text{solução (L)}} \Rightarrow m = M \times m_{\text{m}} \times V_{\text{(L)}}, \text{ ou seja, } m = 1 \times 40,0 \times 0,1$$

$$\therefore m = 4,0\text{g}.$$

Determina-se, em um béquer pequeno, a massa mais próxima possível do valor calculado para o soluto. Em se tratando de NaOH essa pesagem deve ser realizada o mais rápido possível pois hidróxido de sódio absorve água (é higroscópico) do ambiente. Existe outra dificuldade experimental para a pesagem de determinada massa de hidróxido de sódio, pois esse soluto se apresenta na forma de bolinhas irregulares e duras para serem quebradas ou cortadas e, portanto haverá um erro de pesagem em relação ao valor previsto e assim a solução terá uma concentração aproximada. Adiciona-se água destilada ao béquer com NaOH_(s) e com a ajuda de um bastão de vidro dissolve-se o soluto e transfere-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL.

Adiciona-se mais água destilada ao béquer e transfere-se novamente a solução para o balão volumétrico, repetindo-se esta operação outras vezes para que todo o soluto seja transferido para o balão volumétrico. Completa-se o volume do balão volumétrico com água destilada até a marca que indica o volume de 100 mL e fecha-se o balão volumétrico com uma rolha apropriada. Agita-se o balão volumétrico para homogeneizar a solução e transfere-se essa solução para um frasco devidamente rotulado com as informações sobre a solução. Evidentemente as orientações apresentadas quanto ao preparo de soluções admitem variações, pois “Química é uma ciência experimental”, mas após a titulação da solução, pode-se conhecer com precisão a sua concentração.

3.2 DEFINIÇÕES DE ÁCIDOS E BASES

De acordo com o cientista sueco S. Arrhenius (1887), ácidos e bases são compostos que em *solução aquosa* sofrem ionização com liberação de íons H⁺_(aq) (*próton* hidratado) e íons OH⁻_(aq) (ânion *hidróxido* hidratado) respectivamente.

Exemplos de ácidos: HCl_(aq) e CH₃COOH_(aq)



Exemplos de bases: $\text{NaOH}_{(aq)}$ e $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$



As representações com seta nas equações químicas se referem ao *grau de ionização* (α) de ácidos e bases em solução. A seta em sentido único simboliza uma ionização completa e em duplo sentido simboliza uma ionização parcial, o que indica *equilíbrio químico* na reação. Sendo a ligação química muito polar em HCl e em NaOH, o solvente água provoca uma ionização de praticamente 100 % ($\alpha \approx 1$) nesses solutos. HCl é considerado um ácido forte e NaOH uma *base forte* em solução aquosa pois apresentam $\alpha \approx 1$. Por outro lado $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$ (ácido acético) e $\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$ (hidróxido de amônio) apresentam grau de ionização muito pequeno ($\alpha \approx 0,004$) sendo considerados *ácido fraco* e *base fraca* respectivamente, atingindo-se um equilíbrio químico de concentrações iônicas em solução.

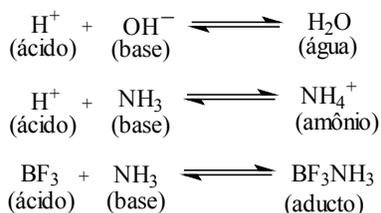
Considera-se que em solução aquosa de ácidos e de bases fortes a concentração de íons $\text{H}^+_{(aq)}$ e de íons $\text{OH}^-_{(aq)}$ respectivamente sejam aproximadamente igual à concentração da solução pois a é elevado. Para ácidos e bases fracos a concentração de íons $\text{H}^+_{(aq)}$ e de íons $\text{OH}^-_{(aq)}$ é bem menor que a concentração da solução pois a é pequeno. Outros compostos, como por exemplo, NH_3 (amônia) e $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (piridina) apresentam propriedades básicas em solução, frente a indicadores, mas não poderiam ser classificadas como base de acordo com a definição de Arrhenius, pois não dispõem do grupo OH^- em suas composições. De acordo com Brønsted e Lowry (1923), base é uma substância que aceita íons H^+ de um ácido. Esta definição é mais geral que a definição de Arrhenius e não restringe o solvente da solução a apenas água.

Exemplo:



HCl reage com a base NH_3 para formar como produtos a base Cl^- (ânion cloreto) e o ácido NH_4^+ (cátion amônio), sendo considerados *pares conjugados ácido - base*, de acordo com a definição de Brønsted e Lowry. Nesta reação HCl está conjugado a Cl^- e NH_3 está conjugada a NH_4^+ . Outra definição, ainda mais geral, foi concebida por Lewis (1916), que define *base* como a espécie química, capaz de *ceder um par de elétrons* a um ácido, que possui orbital vazio, sendo capazes de reagirem através de uma ligação covalente dativa.

Exemplos:



O átomo de boro em BF_3 (com estrutura apresentada no capítulo 3) apresenta hibridização sp^2 (3 ligações σ) e um orbital do subnível p vazio o que torna esse composto um ácido. Após a realização da ligação covalente dativa, através do par de elétrons disponível na molécula de amônia (NH_3) a hibridização do átomo de boro (4 ligações σ) no produto da reação passa a ser sp^3 . Pelas definições apresentadas o cátion H^+ representa um ácido e o ânion OH^- representa uma base e ao reagirem formam H_2O . Água, que dissolve ácidos se comporta como uma base, mas que também dissolve bases e desse modo se comporta como um ácido é considerado um *composto anfótero*.

3.3 ÁCIDOS E BASES DUROS E MOLES

As funções químicas, ácidos e bases foram definidas por Arrhenius, Brønsted, Lowry, e Lewis. De acordo com Lewis, ácidos e bases são espécies capazes de receberem e de doarem respectivamente, pares de elétrons. Pearson sugeriu em 1963 os termos *duro* e *mole* para ácidos e bases, chegando a uma interessante generalização: “ácidos duros preferem ligar-se à bases duras e ácidos moles preferem ligar-se à bases moles”. Em geral, espécies duras tendem a ser pequenas e pouco polarizáveis (a nuvem eletrônica é pouco deformada em contato com um campo elétrico), enquanto que espécies moles tendem a ser maiores e mais polarizáveis. Essas correlações empíricas devem ser levadas em consideração no planejamento do trabalho para a síntese de novos compostos e a seguir são apresentadas algumas características gerais e exemplos de ácidos e bases duros e moles.

Ácido duro: O átomo aceptor é pequeno, com elevada carga positiva e de baixa polarizabilidade. Ex. H^+

Ácido mole: O átomo aceptor é grande, com baixa carga positiva e de elevada polarizabilidade. Ex. M^0 (elementos metálicos)

Base dura: O átomo doador é de baixa polarizabilidade. Ex. OH^-

Base mole: O átomo doador é de elevada polarizabilidade. Ex. H^-

Alguns íons e moléculas são classificados como duros ou moles ou intermediários. As espécies consideradas *intermediárias* não poderiam ser definidas como duras ou moles, pois podem se ligar a centros duros ou moles.

Exemplos de ácidos e bases duros, moles e intermediários:

Ácidos duros: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Ln^{3+} , Th^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO_3^{3+} , WO_4^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , BF_3 , BCl_3 , Al^{3+} , $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , CO_2 , Si^{4+} , Sn^{4+} , As^{3+} , SO_3 .

Ácidos intermediários: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , SO_2 .

Ácidos moles: Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , BH_3 , Te^+ , Br_2 , I_2 , M^0 (átomos metálicos).

Bases duras: OH^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , O^{2-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- .

Bases intermediárias: C_5H_5N , N_3^- , N_2 , Br^- .

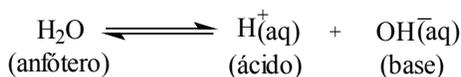
Bases moles: H^- , $C_2H_4^-$, $C_6H_6^-$, CN^- , CO , SCN^- , I^- .

Nas interações do tipo ácido duro - base dura, devido a elevada carga positiva e ao pequeno tamanho no ácido, o caráter iônico das ligações fica favorecido sendo que quanto menores forem os íons, maiores serão as forças de atração entre as espécies. Nas interações do tipo ácido mole - base mole, predomina o caráter covalente da ligação sendo a covalência mais favorecida quanto mais próximos sejam os valores de eletronegatividades dos átomos envolvidos na ligação química.

Os solventes também podem ser classificados como duros ou moles, pois as interações entre soluto - solvente também podem ser consideradas como do tipo ácido-base. Solventes do tipo HF e H_2O , que são polares e próticos, são considerados duros e, portanto irão solvatar de preferência bases duras como OH^- , F^- e outros ânions oxigenados. Por outro lado, solventes como $(CH_3)_2SO$ (dimetilsulfóxido) e CH_3COCH_3 (acetona), que são polares e apróticos, são classificados como moles, pois tem preferência de solvatar ânions grandes que atuam como bases moles.

3.4 PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA E pH

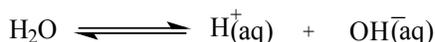
De acordo com Arrhenius (1887),



De acordo com Brønsted e Lowry (1923),



Para simplificar será utilizada a notação $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ representando $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. A ionização da água atinge o equilíbrio químico de concentrações entre os íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$.



O equilíbrio químico é caracterizado pela *constante de equilíbrio* (K) que é determinada experimentalmente. A ionização da água é representada pela seguinte expressão em que [] denota concentração da solução.

$$K_{\text{água}} = [\text{H}^+_{(\text{aq})}] \times [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] / [\text{H}_2\text{O}] \quad (K_{\text{água}} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ molar a } 22^\circ\text{C})$$

O produto $K_{\text{água}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ a 22°C é definido como o *produto iônico da água* e foi calculado a partir de medidas da *condutividade* de soluções aquosas de cloreto de sódio em diferentes concentrações. Utiliza-se esse procedimento, pois não seria possível medir diretamente a condutividade da água pura, devido ao seu baixo valor. Considerando o produto iônico da água ($[\text{H}^+_{(\text{aq})}] \times [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] = 1,0 \times 10^{-14}$ a 22°C), no equilíbrio químico,

$$\begin{aligned} [\text{H}^+_{(\text{aq})}] &= [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ molar} \\ &= 0,0000001 \text{ molar} \end{aligned}$$

Este valor indica que em um litro de água pura, cuja massa é igual a 997g ($\approx 55,4$ moles de moléculas H_2O), 10^{-7} moles de íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e 10^{-7} moles de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ estão presentes em solução aquosa.

A concentração molar de íons $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ e de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ em uma solução aquosa dependerá da natureza química do soluto:

\Rightarrow Em *solução ácida*,

$$[\text{H}^+_{(\text{aq})}] > [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] \Rightarrow [\text{H}^+_{(\text{aq})}] > 10^{-7} \text{ molar}$$

Exemplo:

$$10^{-6} \text{ M}, 10^{-5} \text{ M}, \dots \setminus [\text{OH}^-_{(\text{aq})}] < 10^{-7} \text{ molar} \text{ (exemplo: } 10^{-8} \text{ M}, 10^{-9} \text{ M } \dots)$$

⇒ Em *solução neutra*,

$$[H^+_{(aq)}] = [OH^-_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ molar}$$

⇒ Em *solução básica*,

$$[H^+_{(aq)}] < [OH^-_{(aq)}] \Rightarrow [H^+_{(aq)}] < 10^{-7} \text{ molar}$$

Generalizando para soluções aquosas a 22° C,

10⁰ 10⁻¹ 10⁻² 10⁻³ 10⁻⁴ 10⁻⁵ 10⁻⁶ 10⁻⁷ 10⁻⁸ 10⁻⁹ 10⁻¹⁰ 10⁻¹¹ 10⁻¹² 10⁻¹³ 10⁻¹⁴
 { Solução ácida } ↑ { Solução básica }
 Solução neutra

Outra maneira de se expressar a quantidade de íons H⁺ em solução aquosa é em termos de pH. Definido como **pH = - log[H⁺]** indica que a acidez da solução aumenta à medida que o valor do pH diminui. A 22° C,

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
 { Solução ácida } ↑ { Solução básica }
 Solução neutra

Do mesmo modo, definindo $-\log [OH^-]_{total} = pOH$ e considerando o produto iônico da água ($[H^+_{(aq)}] \times [OH^-_{(aq)}] = 1,0 \cdot 10^{-14}$ a 22° C),

$$-\log \{ [H^+_{(aq)}] \times [OH^-_{(aq)}] \} = -\log \{ 10^{-14} \}$$

$$\begin{aligned} \{-\log [H^+_{(aq)}]\} &+ \{-\log [OH^-_{(aq)}]\} = -\log \{ 10^{-14} \} \\ \{pH\} &+ \{pOH\} = 14 \quad \therefore pH = 14 - pOH \end{aligned}$$

Como demonstrado, as escalas de pH e de pOH são interrelacionadas. Na tabela a seguir se encontram algumas faixas de pH que exemplificam a utilização desta escala.

Suco gástrico (humano)	1,0 a 3,0	Maçã	2,9 a 3,3
Limão	2,2 a 2,4	Vinho	2,8 a 3,8
Vinagre	2,4 a 3,4	Banana	4,5 a 4,7
Cerveja	4,0 a 5,0	Feijão	5,0 a 6,0
Laranja	3,0 a 4,0	Leite (bovino)	6,3 a 6,6
Urina (humana)	4,8 a 8,4	Saliva (humana)	6,5 a 7,5
Queijo	4,8 a 6,4	Milho	6,0 a 6,5
Batata doce	5,6 a 6,0	Bile (humana)	6,8 a 7,0

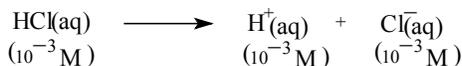
Manteiga	6,0 a 6,4	Leite (humano)	6,6 a 7,6
Plasma sanguíneo (humano)	7,3 a 7,5	Água potável	6,5 a 8,0

3.5 CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FORTES

Como foi definido, ácidos e bases são considerados fortes quando o grau de ionização (α) for praticamente 100 % ($\alpha \approx 1$). Conhecendo-se a composição química do soluto e a concentração da solução aquosa, calcula-se o valor do pH da solução.

Ácido forte

Exemplo:



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+_{(\text{aq})}] \Rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-3} \text{ ou } \text{pH} = 3,0 \text{ (solução ácida).}$$

Sendo $-\log K = y$ ou $\log K = -y \Rightarrow K = 10^{-y}$, pode-se realizar a operação inversa .

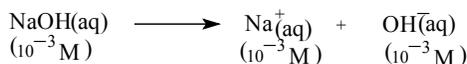
Exemplo:

$$\text{pH} = 3$$

$$-\log [\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 3 \text{ ou } \log [\text{H}^+_{(\text{aq})}] = -3 \Rightarrow [\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 10^{-3} \text{ molar.}$$

Base forte

Exemplo:



$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^+_{(\text{aq})}]$$

$$= -\log 10^{-3} \quad \Rightarrow \text{pOH} = 3$$

$$\text{Sendo, } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 3,0$$

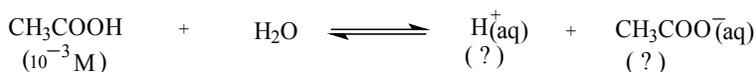
$$\text{pH} = 11 \text{ (solução básica).}$$

3.6 CÁLCULO DO pH DE SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FRACOS

Ácidos e bases são considerados fracos quando o grau de ionização (α) for pequeno, se aproximando de zero, devendo-se calcular a concentração de íons $H^+_{(aq)}$ a partir do valor da constante de equilíbrio e da concentração da solução.

Ácido fraco

Exemplo:



No equilíbrio químico, $[H^+_{(aq)}] = [CH_3COO^-_{(aq)}] = ?$

Considerando a constante de equilíbrio para a ionização do ácido fraco, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ molar a 22°C e sendo $[H^+_{(aq)}] \approx \sqrt{K_a \times \text{molar}}$,

$$K_a = [H^+_{(aq)}] \times [CH_3COO^-_{(aq)}] / [CH_3COOH]$$

$$\therefore [H^+_{(aq)}] \approx \sqrt{(1,8 \times 10^{-5}) \times (10^{-3})}$$

$$\begin{aligned} \text{Ou } [H^+_{(aq)}] \approx 1,3 \times 10^{-4} \text{ molar} &\Rightarrow \text{pH} = -\log 1,3 \times 10^{-4} \\ &\text{pH} \approx 3,87 \text{ (solução ácida)}. \end{aligned}$$

Base fraca

Exemplo:



No equilíbrio químico, $[OH^-_{(aq)}] = [NH_4^+_{(aq)}] = ?$

Considerando a constante de equilíbrio $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$ molar, a 22 °C para a ionização da base fraca e sendo $[OH^-_{(aq)}] \approx \sqrt{K_b \times \text{molar}}$,

$$K_b = [OH^-_{(aq)}] \times [NH_4^+_{(aq)}] / [NH_4OH]$$

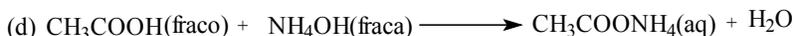
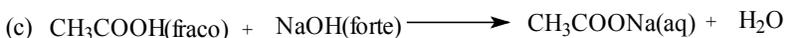
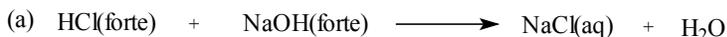
$$\therefore [\text{OH}^-]_{(\text{aq})} \approx \sqrt{(1,8 \times 10^{-5}) \times (10^{-3})} \text{ ou } [\text{OH}^-]_{(\text{aq})} \approx 1,3 \times 10^{-4} \text{ molar}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log 1,3 \times 10^{-4} \quad \therefore \quad \text{pOH} \approx 3,87.$$

Como $\text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 - 3,87 \therefore \text{pH} = 10,13$ (solução básica).

3.7 REAÇÕES ENTRE ÁCIDOS E BASES EM SOLUÇÃO AQUOSA

As reações químicas entre ácidos e bases típicos de Arrhenius em solução aquosa, tem como produto sal e água conforme exemplificadas a seguir.

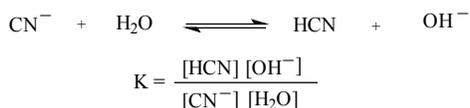


Com a dissolução desses sais em água, reações inversas às apresentadas, o pH da solução salina dependerá do grau de ionização (α) do ácido e da base formados na solução aquosa. Desse modo o pH da solução salina, para os sais dos exemplos apresentados acima, seria:

- neutro
- ácido
- básico
- Aproximadamente neutro, pois depende dos valores das constantes de equilíbrio K_a e K_b .

3.8 GRAU DE HIDRÓLISE E pH DE SOLUÇÕES SALINAS

Grau de hidrólise corresponde à fração hidrolisada do sal, presente em solução salina, devido à formação de ácido e base pela ação da água. Demonstramos, no seguinte exemplo, o cálculo para a hidrólise do KCN em água.



Água, como solvente, está presente em grande excesso, portanto, sendo $[\text{H}_2\text{O}] =$ constante, a equação para a constante de hidrólise pode ser reescrita:

$$\underbrace{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{constante de hidrólise}}}_{K_h} = K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (1)$$

O valor para K_h pode ser calculado à partir do produto iônico da água ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) e da constante de equilíbrio (K) para o ácido fraco (HCN), formado na reação de hidrólise.

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

Substituindo $[\text{OH}^-]$ em (1), obtemos a equação (2).

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} \quad \text{ou} \quad K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ácido}}} \quad (2)$$

O grau de hidrólise (h) pode ser calculado, a partir da equação (2). Considere a concentração do sal = c mol/L, portanto ch mols do sal devem ser hidrolisados para formar ch mols de ácido fraco (HCN) e ch mols de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Podemos reescrever a equação (2) e sendo h normalmente muito pequeno em comparação com 1, podemos aproximar para obter a equação (3).

$$\frac{c^2 h^2}{c - ch} = \frac{c h^2}{(1 - h)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ácido}}} \implies ch^2 \approx \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ácido}}}$$

$$\text{ou} \quad h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c K_{\text{ácido}}}} \quad (3)$$

A equação (3) indica as seguintes dependências, por exemplo, quanto ao grau de hidrólise:

- I. Aumentando $K_{\text{H}_2\text{O}}$, com o aumento da temperatura, aumenta h ;
- II. Diminuindo $K_{\text{ácido}}$, ou seja, para ácido mais fraco, aumenta h ;
- III. Diminuindo c , ou seja, aumentando a diluição da solução, aumenta h ;

Exemplos: 1) Solução 1 M de KCN ($K_{\text{KCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$) $\Rightarrow h \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$ ou 1,2%.

2) Solução 1M de CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1,86 \cdot 10^{-5}$) $\Rightarrow h \approx 0,007\%$.

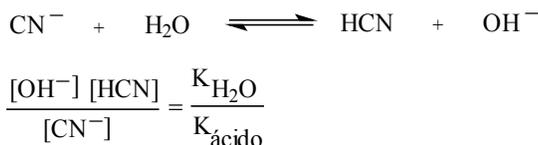
De maneira semelhante, podemos derivar a equação para o grau de hidrólise de um sal formado de um ácido forte e uma base fraca, por exemplo, NH_4Cl , de acordo com equação (4).

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{cK_{\text{base}}}} \quad (4)$$

Exemplo: Uma solução 1M de NH_4Cl ($K_{\text{NH}_4\text{Cl}} \approx 1,86 \cdot 10^{-5}$) $\Rightarrow h \approx 0,007\%$. Existe uma coincidência numérica entre a constante de dissociação do ácido acético com a constante de dissociação do hidróxido de amônio.

Devemos chamar a sua atenção que cometemos uma aproximação ao passar da equação (2) para a equação (3), que somente pode ser utilizada quando o grau de hidrólise for baixo. Quando o grau de hidrólise for elevado, por exemplo, na hidrólise de Na_3PO_4 , devemos resolver uma equação de segundo, para o cálculo do grau de hidrólise. Em outras situações, quando o sal é formado a partir de ácido fraco e de uma base fraca, por exemplo, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, também sofrerá hidrólise em água, mas não será estudada neste curso.

Considere, novamente, a hidrólise do KCN:



Sendo $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$, de acordo com a estequiometria da reação de hidrólise, e considerando que apenas uma pequena quantidade de CN^- sofrerá hidrólise, podemos assumir que $[\text{CN}^-] = c_{\text{sal}}$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{sal}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ácido}}} \implies [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{sal}}}{K_{\text{ácido}}}}$$

$$\text{Portanto, } \text{pOH} = 7 - 1/2 \text{p}K_{\text{ácido}} - \log c_{\text{sal}} \implies \text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_{\text{ácido}} + 1/2 \log c_{\text{sal}}$$

Analogamente, a seguinte fórmula se aplica à hidrólise do NH_4Cl , que formado de um ácido forte e uma base fraca.

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_{\text{base}} - \log c_{\text{sal}}$$

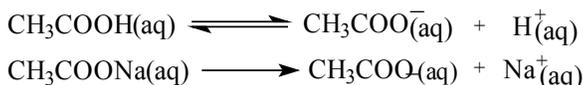
Apresentamos, na seguinte tabela, alguns exemplos de hidrólise de sais e o respectivo pH de soluções 0,1M às temperaturas de 18 – 25°C.

Sal	Ácido ou base fraco	K_A ou K_B	h, %	pH da solução
CH_3COONa	CH_3COOH	$\approx 1.8 \times 10^{-5}$	0,007	8,8
NH_4Cl	NH_4OH	$\approx 1.8 \times 10^{-5}$	0,007	5,2
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$	Ver acima	0,6	7,0
KCN	HCN	$7,0 \times 10^{-10}$	1,2	11,1
NH_4CN	$\text{HCN} + \text{NH}_4\text{OH}$	Ver acima	46,8	9,2
Na_2CO_3	HCO_3^-	$5,6 \times 10^{-11}$	4,2	11,6
NaHCO_3	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	0,05	8,3
Na_3PO_4	HPO_4^{2-}	$2,2 \times 10^{-13}$	48,3	12,8
Na_2HPO_4	H_2PO_4^-	$6,2 \times 10^{-8}$	0,13	9,9
NaH_2PO_4	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	0,0004	4,6
NaClO	HClO	$3,0 \times 10^{-8}$	0,18	10,3

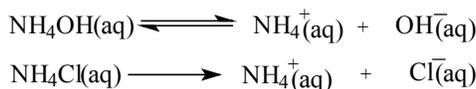
3.9 SOLUÇÕES TAMPÃO

Uma solução é considerada tampão ou regulado do pH, pois resiste a variação do pH quando se adiciona um ácido ou uma base. Para efeito de comparação considere o caso da adição de 10^{-2} mols de HCl a um litro de água pura resultará no pH da solução = 2,0, portanto havendo uma variação de 5 unidades de pH. Do mesmo modo caso se adicione 10^{-2} mols de NaOH a um litro de água o pH que inicialmente = 7,0 na água pura atingirá o valor 12, portanto nos dois casos houve um ΔpH de 5 unidades.

O mesmo ocorreria caso se adicionasse um ácido forte ou uma base forte a uma solução salina de um sal que não sofre hidrólise, como $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$, $\text{KNO}_{3(\text{aq})}$, etc.. Por outro lado, quando temos uma solução de um ácido fraco misturada a um sal desse ácido ou uma solução de uma base fraca, misturada a um sal dessa base, formam-se soluções que resistem à variação de pH quando se adicionam um ácido ou uma base. Considere dois exemplos de soluções tampão: i) solução de ácido acético e acetato de sódio; ii) solução de hidróxido de amônio e cloreto de amônio.



- Pela adição de $H^+_{(aq)}$ esse íon é neutralizado pelo ânion acetato, deslocando o equilíbrio para a esquerda;
- Pela adição de $OH^-_{(aq)}$ esse íon é neutralizado pelo próton, deslocando o equilíbrio para a direita;



- Pela adição de $H^+_{(aq)}$ esse íon é neutralizado pelo hidróxido, deslocando o equilíbrio para a direita;
- Pela adição de $OH^-_{(aq)}$ esse íon é neutralizado pelo amônio, deslocando o equilíbrio para a esquerda;

Em termos quantitativos, podemos prever o pH de soluções tampão. Considere novamente as duas possibilidades de soluções reguladoras de pH.

i) solução de ácido acético e acetato de sódio

$$K_A = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \longrightarrow [H^+] = K_A \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Sendo um ácido fraco, $[CH_3COOH] \approx [\text{ácido}]$. Com o sal completamente dissociado, $[CH_3COO^-] \approx [\text{sal}]$, portanto,

$$[H^+] = K_A \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \longrightarrow \underbrace{-\log[H^+] = \text{pH}}_{\text{pH}} = \underbrace{-\log K_A = \text{p}K_A}_{\text{p}K_A} - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

Exemplo 1. Calcule o pH de uma solução tampão de ácido acético + acetato de sódio, contendo 0,1 mols de cada. Determine a variação de pH da solução tampão, pela adição de: a) 10^{-2} mols de HCl; b) 10^{-2} mols de NaOH; c) pela diluição da solução tampão em 100 vezes.

$$\text{p}K_{CH_3COOH} = 4,73 = -\log 1,82 * 10^{-5}$$

$$\text{Portanto, pH} = 4,73 - \log \frac{0,1}{0,1} = 4,73 = \text{pH da solução tampão}$$

Pela adição de 10^{-2} moles de HCl, em um, litro de tampão, serão convertidos 10^{-2} moles de acetato de sódio em 10^{-2} moles de ácido acético, portanto, o pH da solução diminuirá em 0,09 unidades de pH.

$$(a) \text{ pH} = 4,73 - \log \frac{0,11}{0,09} = 4,64 \implies \Delta \text{ pH} = 4,73 - 4,64 = 0,09$$

Atenção! Eu utilizei, por descuido neste livro, o símbolo \times = multiplicação = $*$, então os considere equivalentes.

b) Quando 10^{-2} moles de NaOH são adicionados a um litro do tampão, 10^{-2} moles de ácido acético são convertidos em acetato de sódio, elevando o pH da solução tampão em 0,09 unidades de pH.

$$\text{pH} = 4,73 - \log \frac{0,09}{0,11} = 4,82 \implies \Delta \text{ pH} = 4,82 - 4,73 = 0,09$$

(c) Pela diluição em 100 vezes da solução tampão, acrescentam-se iguais quantidades de íons $\text{H}^+_{(aq)}$ e $\text{OH}^-_{(aq)}$, portanto não devendo alterar o pH da solução tampão.

$$\text{pH} = 4,73 - \log \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 4,73 \implies \Delta \text{ pH} = 0,00$$

Solução de hidróxido de amônio e cloreto de amônio

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \implies [\text{OH}^-] = K_B \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_B \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

$$\text{Portanto, } \text{pOH} = \text{p}K_B - \log \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_B + \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

Exemplo 2. Calcule o pH de uma solução de hidróxido de amônio + cloreto de amônio contendo 0,1 moles de cada. Determine a variação de pH da solução tampão, pela adição de: a) 10^{-2} moles de HCl; b) 10^{-2} moles de NaOH; c) pela diluição da solução tampão em 100 vezes.

$$(a) \text{ pH} = 14 - 4,75 + \log \frac{0,1}{0,1} = 9,25$$

Pela adição de 10^{-2} moles de HCl,

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \log \frac{0,09}{0,11} = 9,16 \implies \Delta \text{ pH} = 0,09$$

Pela adição de 10^{-2} moles de NaOH,

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \log \frac{0,11}{0,09} = 9,34 \implies \Delta \text{ pH} = 0,09$$

(c) Pela diluição da solução tampão em 100 vezes,

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \log \frac{10^{-3}}{10^{-3}} = 9,25 \implies \Delta \text{ pH} = 0,00$$

Exemplo 3. Calcule o pH de uma solução de ácido acético + acetato de sódio, resultante do aumento em 10 vezes na concentração de: a) CH_3COOH ; b) CH_3COONa .

Observamos no exemplo 1, que sendo $[\text{ácido}] = [\text{sal}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 4,73$.

a. Neste exemplo temos a $[\text{ácido}] = 1\text{M}$ e $[\text{sal}] = 0,1\text{M}$.

$$\text{pH} = 4,73 - \log \frac{1}{0,1} = 3,73$$

b. Sendo $[\text{ácido}] = 0,1\text{M}$ e $[\text{sal}] = 1\text{M}$,

$$\text{pH} = 4,73 - \log \frac{0,1}{1} = 5,73$$

Portanto, podemos ajustar o pH de uma solução tampão, variando a relação entre $[\text{ácido}]$ e $[\text{sal}]$. O mesmo vale para um tampão que fixe o pH na faixa básica, como no caso da mistura de NH_4OH e NH_4Cl . O pH de soluções tampão começa a variar, de acordo com determinações experimentais, à medida que se adiciona um ácido ou uma base, chegando-se a um limite do tampão, em que a capacidade do tampão em regular o pH está de acordo com a seguinte relação empírica, $\text{DpH} \approx \text{pK} \pm 1$.

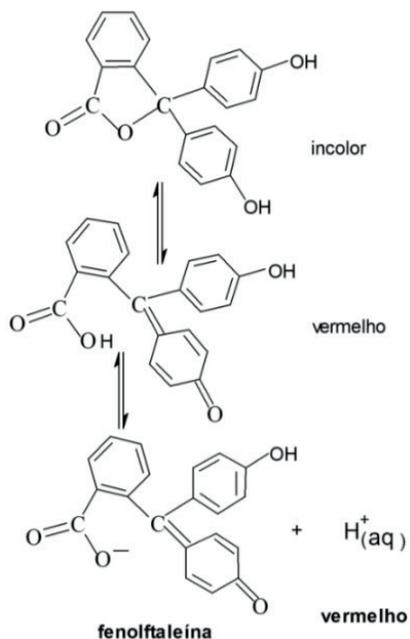
3.10 INDICADORES ÁCIDO – BASE

A adição do composto fenolftaleína, que é um *indicador ácido-base*, a uma solução aquosa de hidróxido de sódio ou de outro soluto básico, resulta em coloração vermelha, mas quando esse indicador for adicionado a uma solução aquosa de ácido clorídrico ou de outro soluto ácido a solução fica incolor. Portanto, esse composto pode ser utilizado para indicar o caráter ácido ou básico de soluções. Indicadores são ácidos fracos ou bases fracas, coloridos ou incolores, que reagem com bases e com ácidos respectivamente, apresentando cores diferentes em função do pH da solução que se encontrem. A seguir estão apresentados os nomes comuns de alguns indicadores, que normalmente são utilizados para a determinação da faixa de pH de soluções aquosas.

O indicador alaranjado de metila, por exemplo, em solução aquosa com pH inferior a 3,1 apresenta coloração vermelha e em pH superior a 4,4 a cor da solução é amarela. Caso o pH da solução se encontre entre 3,1 e 4,4 a cor da solução seria alaranjada.

Indicador	Mudança de cor na solução	Faixa do pH
Ácido pícrico	Incolor - amarelo	0,1 a 0,8
Vermelho de metacresol	Vermelho - amarelo	1,2 a 2,8
Alaranjado de metila	Vermelho - amarelo	3,1 a 4,4
Azul de bromofenol	Amarelo - azul	3,0 a 4,6
Vermelho de metila	Vermelho - amarelo	4,4 a 6,2
Vermelho de clorofenol	Amarelo - vermelho	5,2 a 6,8
Azul de bromotimol	Amarelo - azul	6,2 a 7,6
Vermelho de fenol	Amarelo - vermelho	6,9 a 8,0
Roxo de metacresol	Amarelo - roxo	7,6 a 9,2
Fenolftaleína	Incolor - vermelho	8,3 a 10,0
Timolftaleína	Incolor - azul	9,4 a 10,6
Amarelo de alizarina	Amarelo - violeta	10,0 a 12,0

A solução do indicador *fenolftaleína* é preparada dissolvendo-se 0,1g do composto em 100 ml de álcool etílico. A adição de uma a três gotas dessa solução de fenolftaleína, dependendo do pH da solução aquosa, pode resultar *incolor* em pH < 8,3, ou *rosa* em pH entre 8,3 e 10,0 ou *vermelho* em pH > 10,0. Como a fenolftaleína é incolor em pH < 8,3, quando se utiliza este indicador não é possível se distinguir se a solução aquosa apresenta pH levemente básico ou neutro ou ácido. Quando a solução contendo fenolftaleína apresentar coloração rosa indica que o pH da solução encontra-se na faixa entre 8,3 a 10,0 e quando se observar uma cor vermelha na solução, indica que o pH > 10,0. A cor rosa deste indicador sugere baixas concentrações de íons $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ na solução aquosa o que é importante para titulações ácido-base (item 7.2). A cor na solução está relacionada com um *rearranjo intramolecular na estrutura do indicador*. Os equilíbrios entre as formas do indicador fenolftaleína em soluções aquosa se encontram representados a seguir.



O *indicador universal Kolthoff* é composto de uma mistura de indicadores nas seguintes proporções de soluções 0,1% de:

Dimetilaminoazobenzeno	= 15ml
Vermelho de metila	= 5ml
Azul de bromotimol	= 20ml
Fenolftaleína	= 20ml
Timolftaleína	= 20ml

Este indicador apresenta a seguinte variação de cor em função do pH da solução aquosa:

Cor da solução	pH da solução
Rosa	≤ 2
Laranja avermelhado	≈ 3
Laranja	≈ 4
Laranja amarelado	≈ 5
Amarelo esverdeado	≈ 6
Verde amarelado	≈ 7
Verde	≈ 8
Verde azulado	≈ 9
Violeta	≥ 10

Para se determinar a faixa do pH de uma solução aquosa, utilizando um indicador universal ácido-base, seria necessária a realização de *ensaios com a solução aquosa*. Inicialmente devem-se preparar *padrões de cores*, em tubos de ensaio com volumes iguais, de *soluções aquosas de tampões* ácidos, neutro e básico, de concentrações conhecidas com precisão na presença do indicador universal.

Tampões são *soluções reguladoras de pH* e são preparados mediante a dissolução em água de um ácido fraco e seu sal ou de uma base fraca e o seu sal. Uma solução 1 molar de ácido acético e acetato de sódio apresenta $\text{pH} \approx 4,7$ e uma solução 1 molar de hidróxido de amônio e cloreto de amônio apresenta $\text{pH} \approx 9,3$. Adiciona-se uma gota da solução do indicador universal aos tubos de ensaio com as soluções aquosas, cuja faixa de pH se deseja determinar e observa-se a cor de cada solução.

Comparando com os padrões de cores, decide-se a natureza da solução (ácida, básica ou neutra) e a faixa de pH de cada solução aquosa. Para facilitar o trabalho experimental, a determinação do pH de soluções aquosas torna-se mais rápida e precisa mediante a utilização de indicadores impregnados em fita plástica ou em papel. Esses indicadores são adquiridos no comércio de produtos para o laboratório e apresentam um gabarito de cores na embalagem do produto. Com um bastão de vidro, ou uma pipeta, umedecido na solução aquosa que se deseja determinar o pH faz-se o ensaio com esse indicador. Comparando a cor observada com as cores apresentadas no gabarito de cores em função do pH da solução, determina-se o pH da solução aquosa.

• Exercícios de autoavaliação

1. Qual a massa necessária no preparo de 250 mL de uma solução 0,5M de acetato de sódio anidro? Qual seria a massa para o preparo da mesma solução, a partir de acetato de sódio tri hidratado?
2. Qual seria o pH de uma solução 10^{-8}M de HCl? Comente sobre o resultado calculado.
3. Qual seria a faixa de pH (ácida, básica ou neutra) esperada para uma solução aquosa de KCN?
4. Porque na titulação de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ é comum se adicionar a solução básica sobre a solução ácida/fenolftaleína, e não ao contrário?
5. Calcule a para o ácido fórmico em solução 0,5 n, dado que $[\text{H}^+] = 0,01\text{g/L}$.
6. Calcule o pH de uma mistura tampão, contendo: a) 0,01M CH_3COOH e 0,01M CH_3COOK ; b) 0,01M CH_3COOH e 0,5M CH_3COOK ; c) 0,5M CH_3COOH e 0,01M CH_3COOK .
7. Determine o volume, em mL, de uma solução 0,5N CH_3COONa que deve ser adicionada a 100 mL de uma solução 2n CH_3COOH para resultar em uma mistura tampão de $\text{pH} = 4.0$.
8. A solubilidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é 2×10^{-8} g/L. Calcule o seu produto de solubilidade.

9. O produto de solubilidade de $\text{MgCO}_3 = 4 \times 10^{-5}$. Qual a sua solubilidade, em grama por 100 mL?
10. Exemplifique reações químicas do tipo ácido-base, comuns em sua vivência.
11. Apresente um glossário com os conceitos deste capítulo, considerados por você mais importantes.

ELETROQUÍMICA: REAÇÕES DE REDUÇÃO - OXIDAÇÃO

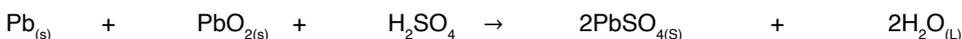
- Introdução; Potenciais de eletrodo; Diferença de potencial e fluxo de elétrons; Diferença de potencial e energia livre; A equação de Nernst; Exercícios de autoavaliação.

As reações químicas podem ser classificadas como ácido – base e/ou reações redox. As reações de interesse da eletroquímica, que envolvem transferência de elétrons (do redutor - em maior potencial, para o oxidante - em menor potencial), são reações consideradas respectivamente, de oxidação – redução. Este será mais um capítulo de apresentação de conceitos e de utilização de modelos para o estudo da Química.

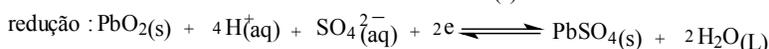
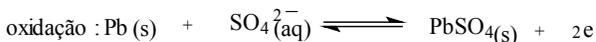
4.1 INTRODUÇÃO

Eletroquímica é a parte da ciência em que se estudam as transformações de energia química em elétrica e vice versa. Essas transformações podem ser evidenciadas, por exemplo, em uma bateria durante a descarga em que temos a transformação de energia química em elétrica, ou durante a recarga em que temos a transformação de energia elétrica em energia química.

Em uma bateria de chumbo duas placas, uma de chumbo e outra placa de óxido de chumbo, são imersas em uma solução aquosa de ácido sulfúrico. Cada pilha, ou célula eletroquímica, $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, desenvolve uma diferença de potencial de 2,0 volts, conforme a seguinte reação química:



Esta reação total consiste de duas semi-reações:



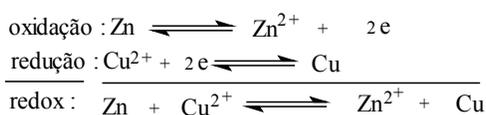
Os elétrons envolvidos nas reações de eletrodos, passam do eletrodo de maior potencial para o outro eletrodo, de menor potencial, através de um circuito externo gerando uma corrente elétrica. A energia elétrica é produzida no acumulador, à custa dos reagentes chumbo e dióxido de chumbo, gerando sulfato de chumbo que se acumula nos terminais da bateria.

Para a recarga do acumulador, impõe-se a passagem de corrente elétrica de uma fonte externa, para reverter as reações, ou seja, sulfato de chumbo é convertido em chumbo metálico mais $\text{PbO}_{2(\text{s})}$, portanto energia elétrica é transformada em energia química. Ao

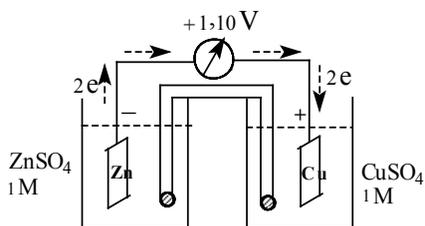
processo de transformação de energia elétrica em energia química denominamos eletrólise. Neste curso estaremos mais interessados na parte da eletroquímica que estuda as reações de transferência de elétrons, entre o redutor, sendo a espécie que sofre oxidação (através da perda de elétrons) e o oxidante, como sendo a espécie que sofre redução (através do ganho de elétrons).

Os cientistas D. Gibbs (1878) e H. Helmholtz (1882), estabeleceram uma relação entre o trabalho máximo realizado por um sistema químico, com o efeito térmico de reações químicas, em confronto com outras teorias da época, que acreditavam que o trabalho eletroquímico seria igual ao calor da reação química. Em 1889, outro importante cientista alemão W. Nernst, desenvolveu uma teoria, representada por uma equação (item 4.5) que leva o seu nome, que relaciona a fem (força eletromotriz) de uma célula eletroquímica com a concentração da solução.

Adicionando-se a um tubo de ensaio zinco metálico a uma solução azul claro de $\text{CuSO}_{4(aq)}$ 1M, podemos observar o descolorimento da solução e a simultânea formação de um depósito de cobre metálico. As seguintes reações representam o processo eletroquímico de transferência de elétrons de zinco metálico para íons $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$.

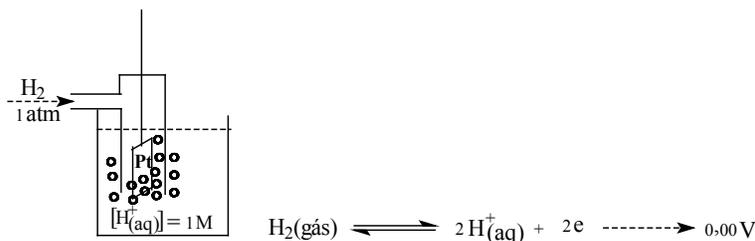


Quando se separam as duas soluções, de acordo com a seguinte representação da pilha de Daniel, pode-se observar no voltímetro o valor de +1,10 volts para a voltagem da pilha. Essa pilha é uma das montagens mais antigas para se produzir energia elétrica por meios químicos e foi inventada em 1841 por J. F. Daniel, professor de Física no King`s College, em Londres. O fluxo de elétrons ocorre do eletrodo de zinco para o eletrodo de cobre. Um tubo de vidro, na forma de “U” invertido, contendo uma solução aquosa geralmente saturada de KCl, tem a finalidade de fechar o circuito eletroquímico.



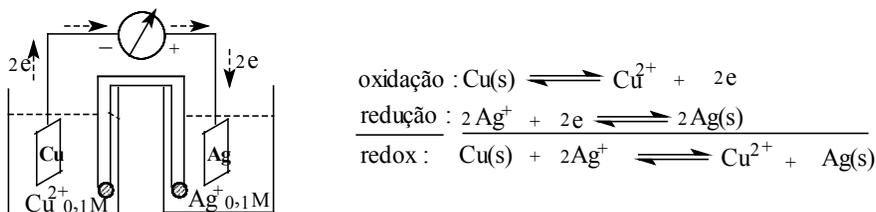
4.2 POTENCIAIS DE ELETRODO

A voltagem da pilha de Daniel demonstra um valor igual a + 1,10 volts, mas como se determinar a participação de cada eletrodo? Considerando que é impossível se medir o valor absoluto do potencial de um eletrodo, é necessário um eletrodo de referência de potenciais. Escolheu-se como eletrodo de referência, o ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio), cujo potencial foi arbitrariamente fixado em 0,00V. Este eletrodo consiste em uma lâmina de platina, recoberta com platina finamente dividida para aumentar a área superficial, imersa em uma solução ácida, cuja $[H^+_{(aq)}] = 1\text{ M}$, a 25°C. Borbulha-se $H_{2(gás)}$, à pressão de uma atmosfera, sobre a superfície do eletrodo, conforme a seguinte representação.



O sinal do potencial de um eletrodo, acoplado ao ENH, é convencionalmente positivo quando os elétrons tendem a fluir espontaneamente do seu eletrodo metálico, através de um fio condutor externo, para o ENH. No caso contrário, ou seja, o sinal do potencial será negativo quando os elétrons tendem espontaneamente a fluir do ENH para o outro eletrodo que está sendo medido. Um eletrodo de zinco tem potencial + 0,76 V versus ENH e um eletrodo de cobre tem sinal - 0,34 V versus o ENH. Portanto, a pilha de Daniel apresenta um potencial de + 1,10 V.

Em outro exemplo, apresentamos a representação de uma pilha de cobre-prata, com as respectivas reações de oxidação e redução:

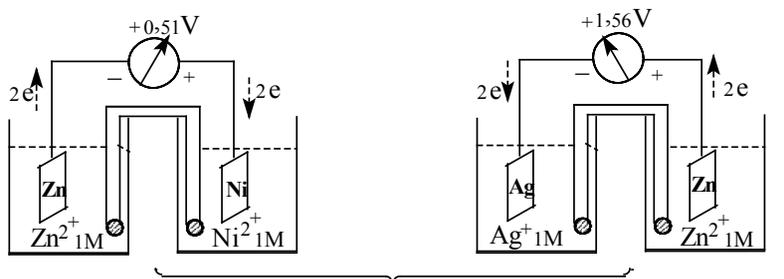


Pesando-se as lâminas de cobre e de prata, no início e no final do experimento, ou seja, quando se estabelece o equilíbrio eletroquímico, cessa a passagem de corrente e o potencial se torna igual a zero volt, teríamos os seguintes resultados: O eletrodo de cobre perdeu 0,635g $\Rightarrow 0,635g \div 63,5g/mol = 0,01$ mols; O eletrodo de prata ganhou 2,16g $\Rightarrow 2,16g \div 108,0g/mol = 0,02$ mols. Portanto, existe uma equivalência entre a massa do cobre dissolvido e a massa de prata depositada, ou seja, para cada mol de cobre dissolvido do eletrodo de cobre, depositam-se 2 mols de prata no eletrodo de prata. Observe que

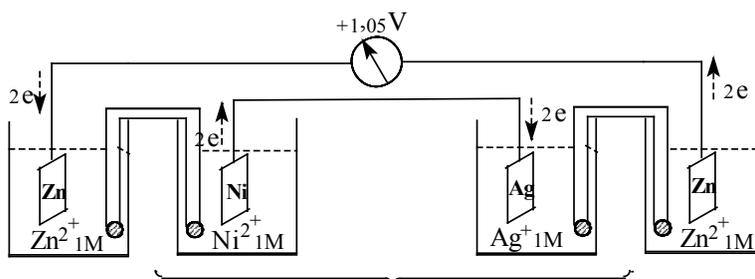
no balanço estequiométrico da reação de oxidação-redução, foi necessário se igualar o número de elétrons perdidos, pela oxidação de cobre metálico (agente redutor), com o número de elétrons ganhos na redução de íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ (agente oxidante) e a correspondente formação de prata metálica.

4.3 DIFERENÇA DE POTENCIAL E FLUXO DE ELÉTRONS

Para destacar a importância da diferença de potencial de eletrodos (ϵ^0), em relação ao fluxo de elétrons, considere a seguinte representação para duas pilhas, de concentração 1M, em oposição. Qual será o sentido do fluxo de elétrons? Considere, inicialmente, as duas pilhas separadas (a) e depois (b), uma ligação entre as duas pilhas.

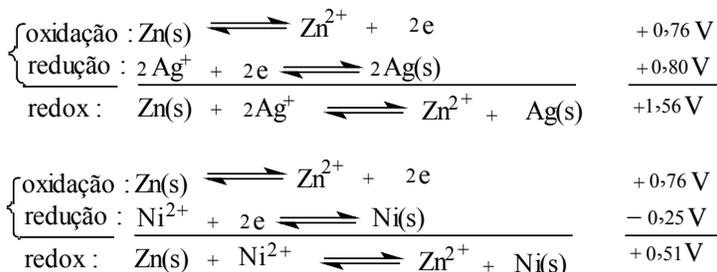


(a) Pilhas separadas

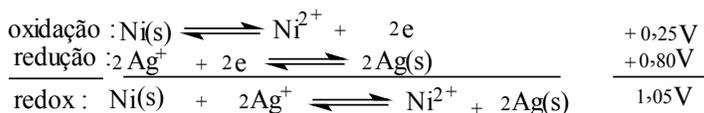


(b) Pilhas ligadas

Temos as seguintes semi-reações para as pilhas separadas:



Interligando as duas pilhas, que funcionam em oposição, podemos observar no voltímetro o valor +1,05V, que corresponde a $\varepsilon^0 (\text{Zn} - \text{Ag}^+) - \varepsilon^0 (\text{Zn} - \text{Ni}^{2+}) = +1,56\text{V} - 0,51\text{V}$. Portanto, essa diferença de potencial corresponde à reação efetiva entre as duas pilhas em oposição que é a oxidação de níquel metálico e a correspondente redução de íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$, conforme a seguinte reação redox:



4.4 DIFERENÇA DE POTENCIAL E ENERGIA LIVRE

Uma pilha eletroquímica apresenta uma diferença de potencial entre os eletrodos que depende, entre outros fatores, da natureza química das semipilhas. A diferença de potencial, expressa em volts, é uma medida da energia que se pode obter da pilha quando se transfere um Coulomb de carga de um eletrodo ao outro eletrodo. A unidade eletroquímica de carga é o Faraday, sendo $1\text{F} \approx 96.500$ Coulombs, que corresponde a carga de um mol de elétrons. Portanto, a diferença de potencial, em Volts, representa a energia liberada por uma pilha quando se transporta 1F de carga entre os eletrodos.

Em Química, costuma-se utilizar a unidade Kcal (1 Kilocalorias = 1000 calorias), como unidade de energia, sendo que 23,05 Kcal / Faraday de carga corresponde a diferença de potencial igual a um Volt. Na pilha de Daniel, cuja diferença de potencial = + 1,10V, a transferência de 2F de carga, que equivale a reação entre um mol de zinco metálico com um mol de íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, conduz a transferência de energia igual a $2 \cdot 1,10 \cdot 23,05 = 50,7$ Kcal. Portanto, quando se utiliza a pilha de Daniel como fonte de energia elétrica a quantidade máxima de energia que se pode obter é 50,7 Kcal/mol de zinco.

Por outro lado, quando se misturam um mol de zinco metálico, com um mol de íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, são liberados 52,1 Kcal de calor. Considerando que todas as formas de energia, liberadas por um sistema podem ser convertidas em energia térmica, mantendo-se o sistema em temperatura constante, além das 50,7 Kcal de energia elétrica, são transferidos 1,4 Kcal de calor na reação entre zinco metálico e íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$. Em eletroquímica, define-se como *energia livre* (G), a capacidade de um sistema em produzir energia elétrica, de modo que uma mudança espontânea é acompanhada da diminuição da energia livre do sistema. Desse modo, na reação entre $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$, $\Delta G < 0$.

A diferença de potencial entre os dois eletrodos separados em uma pilha eletroquímica, não representa apenas a separação de carga, mas também DG, entre os estados inicial e final da pilha. A variação da energia livre padrão (ΔG^0), que é a variação da energia livre no estado padrão ou normal, é dada pela seguinte expressão: $\Delta G^0 = -nF\varepsilon$.

Observe, na expressão de ΔG que a espontaneidade de uma reação redox depende do sinal positivo de ε .

n = número de elétrons transferidos (+);

$F \approx 96.500$ Coulombs/mol (+);

ε = diferença de potencial da pilha.

ΔG^0 , expresso pela fórmula anterior tem unidades Joules/mol e para se obter ΔG^0 em Kcal/mol, devemos utilizar a seguinte expressão: $\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0 \div 4,86 \text{ J/mol} = -23,05 n \varepsilon^0$. Apresentamos na tabela seguinte, alguns potenciais normais de eletrodo (ε^0) e ΔG^0 para semi-reações a 25°C.

Semi- reação de redução	E^0 (volts)	ΔG^0
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba(s)}$	-2,90	+133,7
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na(s)}$	-2,71	+ 62,6
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg(s)}$	-2,37	+109,3
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al(s)}$	-1,66	+114,9
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn(s)}$	-1,18	+ 54,4
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0,76	+35,2
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0,44	+20,3
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni(s)}$	-0,25	+11,3
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn(s)}$	-0,14	+ 6,3
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb(s)}$	-0,13	+ 5,8
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0,04	+2,5
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00	0,00
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15	- 6,9
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	+0,34	-15,5
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	+0,52	-12,0
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53	-24,7
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77	-17,8
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag(s)}$	+0,80	-18,4
$\text{Br}_2(\text{L}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08	-50,1
$\text{Cl}_2(\text{gás}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36	- 62,7
$\text{O}_2(\text{gás}) + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{L})$	+1,23	-113,3
$\text{F}_2(\text{gás}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87	-132,3

Observe que nas semi-reações, conforme apresentadas na tabela, com valores positivos de ε^0 e negativos de ΔG^0 , são espontâneas. Essas reações representam agentes oxidantes, enquanto que as reações, no início da tabela, com sinais negativos de ε^0 e positivos de ΔG^0 não são espontâneas, sendo agentes redutores. Uma reação não espontânea, conforme apresentada na tabela, torna-se espontânea no sentido inverso, ou seja, a oxidação de $\text{Ba}_{(\text{s})}$, $\text{Na}_{(\text{s})}$, ou $\text{Mg}_{(\text{s})}$, são exemplos de fortes agentes redutores.

4.5 A EQUAÇÃO DE NERNST

Os potenciais listados para as semireações de redução foram determinados em condições padrão, ou seja, todas as espécies se apresentam inicialmente em concentração de 1 mol/L, a 25°C e 1 atm. A equação de Nernst prever a diferença de potencial eletroquímico com a concentração, conforme se apresenta a seguir:

$$a\text{Ox} + ne \rightleftharpoons b\text{Red}$$
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

ou

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

- Onde, ε = potencial de redução na concentração de trabalho;
 ε^0 = potencial de redução nas condições padrão (ver a tabela de potenciais de redução);
 R = constante universal dos gases = 8,3144 J.mol⁻¹.K⁻¹;
 T = temperatura absoluta, em kelvin;
 n = número de elétrons transferidos;
 F = constante de Faraday = 96.485 C.mol⁻¹.

Na temperatura de 25°C (298,16K), temos para a equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

A concentração de substâncias puras, na forma de ppts (precipitados) e solventes, é considerada unitária.

4.5.1 Exemplos de aplicação da equação de Nernst

1. Na seguinte reação redox uma solução 10⁻³ mol/L de íons dicromato reagem em meio ácido (pH = 2) para formar uma solução 10⁻² mol/L de íons Cr³⁺_(aq), sendo $\varepsilon^0 = 1,33\text{V}$. Calcule o potencial da pilha.



$$E = 1,33 - \frac{0,059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}} = 1,06\text{V}$$

2. Determine a constante de equilíbrio para a reação eletroquímica na pilha de Daniel.



$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}$$

No equilíbrio eletroquímico, $E = 0,00 \implies E^0 = \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}$ $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]$

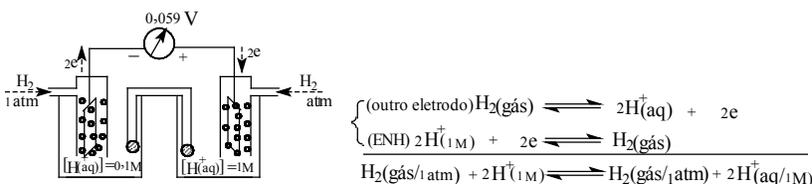
Portanto, $\log \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]} = \frac{nE^0}{0,059}$
 $= \frac{2 * 1,10}{0,059} \approx 37,3$

$$K = 10^{37,3}$$

$$K \approx 2,0 * 10^{37}$$

Ou, $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] \approx \frac{[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]}{2,0 * 10^{37}}$

Quando dois ENH, sendo um deles padrão ($[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 1\text{M}$) e o outro com $[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 0,1\text{M}$, são conectados, observa-se no voltímetro o valor 0,059V, conforme a seguinte representação e respectivas semireações de eletrodos:



Utilizando a equação de Nernst e generalizando para o caso da concentração do outro eletrodo, por exemplo, $[\text{H}^+_{(\text{aq})} < 1\text{M}] = x$ e $p =$ pressão do gás hidrogênio = 1 atm,

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{p\text{H}_2 [\text{X}]^2}{p\text{H}_2 [\text{H}^+]^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1 * [X]^2}{1 * 1^2}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log [X]^2$$

$$E = E^0 - \frac{0,059 * 2}{2} \log [X]$$

$$\text{Sendo, } E^0 = 0,00 \text{ V (por convenção)} \implies E = - 0,059 \log [X]$$

No outro eletrodo, $[H^+] = X = 0,1 \text{ M}$, portanto, $E = 0,059 \text{ V}$, que corresponde ao valor observado no experimento.

Sendo no outro eletrodo $[H^+_{(aq)}] = x = 0,1 \text{ M}$, podemos expressar o pH de uma solução aquosa, determinado eletroquimicamente, através da seguinte expressão:

$$\text{pH}_{\text{solução}} = \frac{E}{0,059}$$

A seguinte tabela apresenta valores para o pH de soluções e potenciais, considerando $[H^+] = 1 \text{ M}$ no ENH e variando a $[H^+]_M$, no outro eletrodo.

$[H^+_{(aq)}]_M$, no ENH	$[H^+_{(aq)}]_M$, no outro eletrodo	ε_v	pH da solução
1,0	1,0	0,00	0,0
1,0	$1,0 \times 10^{-1}$	0,059	1,0
1,0	$1,0 \times 10^{-2}$	0,118	2,0
1,0	$1,0 \times 10^{-3}$	0,177	3,0
1,0	$1,0 \times 10^{-4}$	0,236	4,0
.....
1,0	$1,0 \times 10^{-7}$	0,413	7,0

Por uma questão de conveniências, no trabalho experimental, utilizam-se outros eletrodos de referências, que são calibrados em relação ao ENH. Por exemplo, podemos utilizar o eletrodo Ag/AgCl, em substituição ao ENH, em solução aquosa de KCl 0,1 M. O valor do potencial eletroquímico, medido com esse eletrodo, deve ser corrigido, subtraindo-se 0,22V, e desse modo, $\text{pH} = [(\varepsilon_{\text{Ag/AgCl}}) - 0,22] / 0,059$.

• Exercícios de autoavaliação

1. Considere o equilíbrio químico em solução aquosa, entre os íons cromato ($[\text{CrO}_4]^{2-}_{(aq)}$), de cor amarela e dicromato ($[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}_{(aq)}$), de cor laranja, conforme representado a seguir. a) qual a cor da solução quando se adiciona um ácido? b) qual a cor da solução quando se adiciona uma base? c) faça o balanceamento da equação adicionando íons $H^+_{(aq)}$ ou íons $OH^-_{(aq)}$ e moléculas de água no lado apropriado;



- Consulte a tabela de potenciais redox e proponha as reações químicas, de redução, de oxidação e a reação total, para várias pilhas espontâneas.
- Calcule a constante de equilíbrio para a reação entre Sn^{2+} e Fe^{3+} .



Para tanto, considere as semi-reações:



- Exemplifique reações químicas do tipo redox, comuns em sua vivência.
- Apresente um glossário com os conceitos deste capítulo, considerados por você mais importantes.

APÊNDICES

- Evidências para o átomo: a transição entre a Física clássica e a Mecânica quântica
- Previsão da estrutura de moléculas: modelo da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência
- Proposta de experimentos sobre ácidos e bases: titulações e equilíbrio químico
- Reações de redução-oxidação e eletrolise
- Proposta de experimentos: efeitos térmicos.
- Proposta de experimentos: síntese do alúmen de alumínio e potássio
- Proposta de experimentos: complexos de cobre (II)
- Proposta de experimentos: complexos de cobalto (II)
- Proposta de experimentos: complexos de cobalto (III)
- Determinação da fórmula química de um composto
- Tratamento de resíduos no laboratório de Química

APÊNDICE 1- EVIDÊNCIAS PARA O ÁTOMO: A TRANSIÇÃO ENTRE A FÍSICA CLÁSSICA E A MECÂNICA QUÂNTICA

A Transição entre a Física Clássica e a Mecânica quântica; A experiência de Balmer; A experiência de Millikan e a carga do elétron; A estrutura do núcleo atômico; A descoberta do nêutron; Antipartículas e a fissão nuclear; De volta à estrutura do átomo: as experiências de Frank e Hertz; O átomo de hidrogênio e a teoria de Bohr; Fundamentos da teoria quântica; O átomo de hidrogênio e o modelo de Schrödinger; O efeito túnel; Spin do elétron; O efeito Zeeman; O princípio de exclusão de Pauli; Átomos multieletrônicos e o princípio de Pauli; Métodos aproximados para a solução da equação de Schrödinger em sistemas multieletrônicos; Configuração eletrônica e o princípio aufbau; Termos espectroscópicos e as regras de Hund; O efeito Stark; Exercícios de autoavaliação.

Considerando que os conceitos de Física moderna serão discutidos em profundidade, em disciplinas avançadas de um Curso de Física, serão apresentados aqui um breve resgate histórico de experimentos e teorias que contribuíram para o desenvolvimento da Física e da Química modernas. Portanto, trata-se de uma introdução à estrutura da matéria, para ser possível um estudo mais sistemático da evolução da Química como uma ciência moderna e de ponta. Esses conceitos devem ser bem estudados pois servem de suporte ao conteúdo apresentado neste livro. Os exercícios de autoavaliação ficarão por conta do interesse de cada estudante. Este capítulo irá apresentar as bases da Química teórica, isto é quântica moderna, para o átomo e conseqüentemente para a tabela periódica dos elementos químicos, que interessam para a Química.

1.1 A TRANSIÇÃO ENTRE A FÍSICA CLÁSSICA E A MECÂNICA QUÂNTICA

Apresentamos neste capítulo as contribuições da Física para a estrutura do átomo. Como ocorreu no capítulo anterior, em que as novas descobertas foram surgindo conforme apresentadas em uma cronologia histórica, neste capítulo também será mantida essa historicidade, conforme a sua cronologia. Você notará durante o estudo do capítulo que alguns cientistas realizavam experimentos e tentavam buscar um modelo para explicar os dados experimentais, enquanto que outros como Albert Einstein, que era professor de Matemática e de Física teórica, contribuíram com a ciência desenvolvendo teorias. Ambos os enfoques são igualmente importantes e são complementares, pois assim como são necessários os dados experimentais para testar as teorias, também são necessárias teorias para explicar e prever os resultados experimentais. Portanto, em Química, em Física e na ciência em geral é necessária uma estreita relação entre teoria e experimentos e foi nesse sentido que encaminhamos as discussões, neste capítulo e em todo o livro.

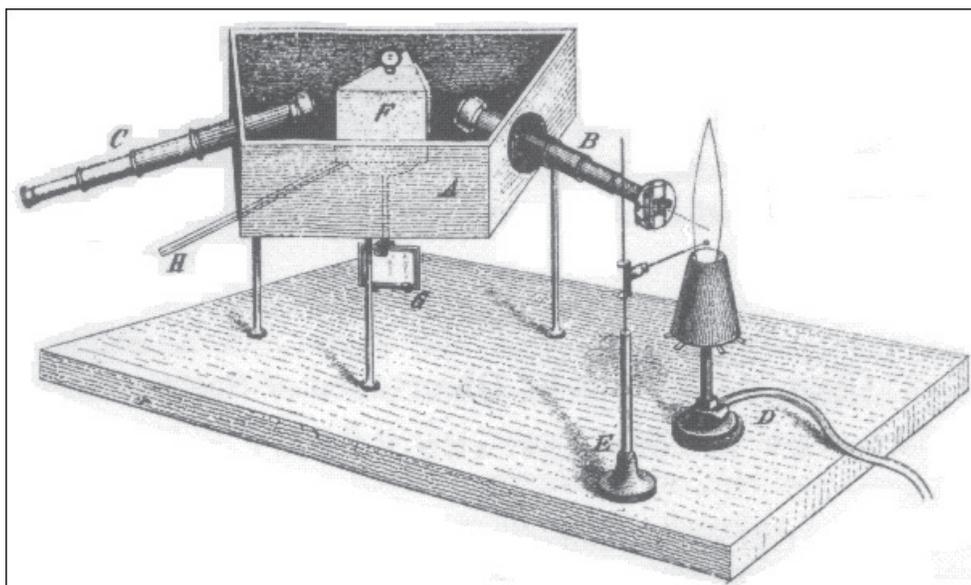
1.2 INTRODUÇÃO

Até o final do século XIX a ciência era impulsionada principalmente por experimentos, pois faltava o conhecimento da estrutura atômica, mas a partir do início do século XX surgiram novas ideias para interpretar os dados experimentais o que resultou em um novo enfoque denominado Física moderna. A espectroscopia, como será apresentada a seguir, contribuiu para o surgimento da teoria quântica, pois os resultados experimentais obtidos com átomos não eram explicados pela Física clássica. Para ilustrar o progresso da ciência no final do século XIX e início do século XX, apresentamos a seguir alguns experimentos e teorias que foram fundamentais para o entendimento da estrutura atômica.

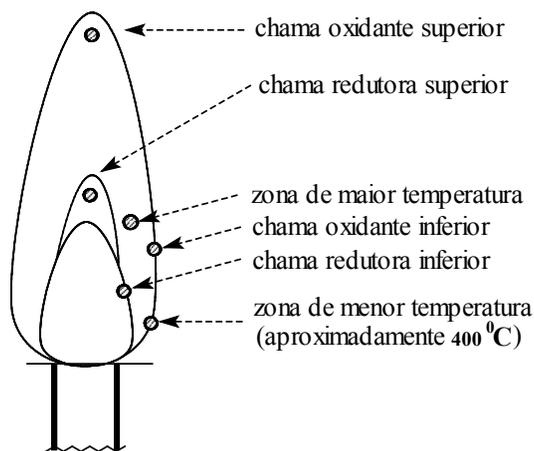
1.3 O DESENVOLVIMENTO DA ESPECTROSCOPIA

A partir do desenvolvimento durante o século XIX de técnicas de análises do espectro luminoso emitido por gases aquecidos, surgiram novas evidências experimentais para o átomo. Em 1859 o químico R. W. Bunsen e o físico G. R. Kirchhoff desenvolveram o *espectroscópio*.

Apresentamos a seguir, o espectroscópio desenvolvido por Gustav Kirchhoff e Robert Bunsen (*Annalen der Physik und der Chemie*, Vol. 110, p. 161-189, 1860), para a observação de raios espectrais. As letras A, B, C, etc., são indicações das partes do equipamento, descritas pelos autores.



Baseados na constatação de que um gás incandescente emite luz de cor característica e através da utilização do espectroscópio, novos elementos químicos foram descobertos. O próprio Bunsen caracterizou o rubídio e o céσιο. Bunsen desenvolveu um queimador especial de gás, denominado Bico de Bunsen, representado a seguir, cuja chama pode ser utilizada para o *ensaio de chama*. No ensaio de chama no Bico de Bunsen as cores são características para alguns elementos químicos e utilizado em disciplinas de Química Geral e de Química Analítica.

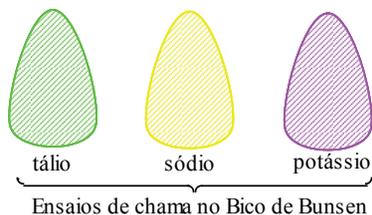


Representação das regiões na chama no Bico de Bunsen.

A chama luminosa do Bico de Bunsen se compõe de 3 partes: uma região interna azul, constituída em sua maior parte por gás não queimado; uma região média, que somente é observada quando a entrada de ar se encontra fechada e uma região externa, onde a combustão do gás é completa. Enquanto que a zona de menor temperatura é utilizada para o *ensaio de chama* de substâncias voláteis, a zona de maior temperatura é empregada quando queremos fazer ensaios de temperatura de fusão de substâncias. A chama oxidante inferior é utilizada para oxidações.

Na chama oxidante superior, com excesso de oxigênio, a temperatura não é tão elevada, pois a reação de combustão torna-se incompleta. Esta zona é utilizada em todas as operações de oxidação em que não são necessárias altas temperaturas. A chama redutora superior é rica em carbono incandescente, podendo ser utilizada para reduzir óxidos metálicos a metais. Na chama redutora inferior os gases redutores da reação se misturam ao oxigênio do ar sendo assim de menor poder redutor.

Utilizando um Bico de Bunsen, com chama incolor, podemos observar, para alguns elementos químicos, o surgimento de cores durante o ensaio de chama, por exemplo: tálio (chama verde), sódio (chama amarela), potássio (chama roxa-violeta), conforme a seguinte representação.



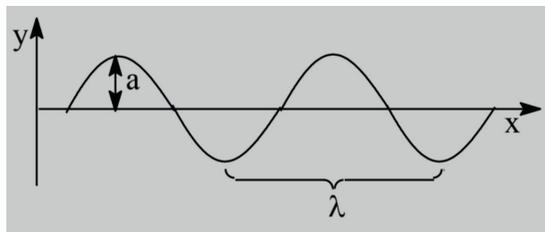
Representação das cores no ensaio de chama de tálio, sódio e potássio.

Quando se introduz um composto de sódio na chama do Bico de Bunsen a cor observada é amarela, mas quando a radiação liberada do sódio é examinada através de um espectroscópio se observam duas linhas amarelas, que são denominadas as “linhas D” do sódio. Do mesmo modo, potássio apresenta duas cores: roxa, com duas linhas (7665 Å e 7669 Å) e violeta, com duas linhas (4044 Å e 4047 Å), perfazendo 4 linhas no espectro de emissão desse elemento químico. $1\text{Å} = 10^{-8}\text{ cm}$, sendo Ångstrom uma unidade de comprimento de onda (λ) em homenagem ao físico sueco A. J. Ångstrom (1814-1874).

A análise espectroscópica apresenta detalhes que não são revelados pelo ensaio de chama no Bico de Bunsen. Apresentamos na seguinte tabela os valores para os comprimentos de onda (λ), relacionados com as linhas no espectro de emissão de alguns elementos químicos. Você deve está curioso, pois como o átomo poderia emitir radiação? A resposta a esta questão surgirá a partir da abordagem da estrutura do átomo pela teoria de Niels Bohr (1913) e pela Mecânica quântica (1926), que ocorrerá ainda neste capítulo.

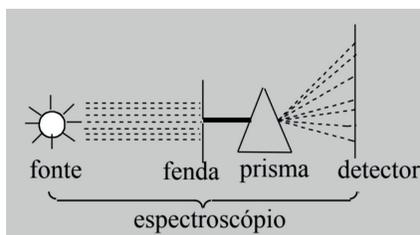
Elemento químico	Cor da chama	Linhas no espectro, Å
Sódio	Amarela	5890; 5896
Potássio	Roxa violeta	7665; 7669 4044; 4047
Lítio	Roxa Alaranjada	6708 6103
Tálio	Verde	5351
Cálcio	Roxa Verde Violeta	6162 5559 4227
Estrôncio	Roxa Alaranjada Azul Violeta	6870 6060 4607 4078
Bário	Verde Azul	5778; 5536; 5519; 5425; 5137 4874

Ondas eletromagnéticas, como serão estudadas adiante, são caracterizadas pelos parâmetros, a = amplitude e λ = comprimento de onda, conforme a representação a seguir de uma onda monocromática (de mesmo comprimento de onda) se propagando na direção x . Ondas podem ser monocromáticas, conforme a seguinte representação, ou policromáticas (com diferentes λ), dependendo da fonte que as emitem.



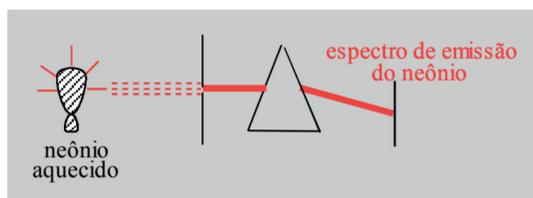
Representação de uma onda monocromática.

Um espectroscópio ótico consiste basicamente de 4 componentes: uma fonte de radiação, uma fenda para colimar a radiação, um prisma ou grade de difração, que separa a radiação conforme os comprimentos de onda, e um detector onde é registrado o espectro. A luz branca do sol, por exemplo, que é policromática, seria decomposta por um prisma nas várias cores que compõem o espectro visível, conforme a representação a seguir. Nesse caso o espectro seria contínuo, pois os comprimentos de onda (λ) da radiação emitida estão variando continuamente, o que causa a separação das cores ao passar pelo prisma.



Representação de um espectroscópio ótico.

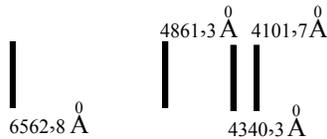
Um gás aquecido emite luz que ao passar pelo prisma ou grade de difração é separada em seus componentes, conforme os exemplos apresentados na tabela anterior. O espectro nesse caso é considerado discreto. O espectro discreto de uma mistura de elementos consiste de linhas características, como se fossem a impressão digital para cada elemento químico. Por outro lado, uma lâmpada de vapor de neônio puro emite luz vermelha, conforme a seguinte representação. Note que a luz vermelha do neônio, ao passar pelo prisma, apenas sofre um desvio o que indica se tratar de um espectro de linha, típico para este elemento químico.



Representação do espectro de emissão do neônio.

1.4 A EXPERIÊNCIA DE BALMER

Em 1885 Johann Jakob Balmer, matemático e físico suíço, realizando descargas de potencial elétrico sobre $H_{2(gás)}$, observou uma série de 4 linhas discretas (vermelho, em 4.562,8Å, verde, azul e violeta, em 4.101,7 Å), conforme a seguinte representação. Note que $1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$, sendo Ångstron uma unidade de comprimento de onda (λ) em homenagem ao físico sueco A. J. Ångstron (1814-1874).



Nas condições experimentais da experiência de Balmer, $1H_{2(gás)} \rightarrow 2$ átomos de hidrogênio. Balmer notou que o espaçamento dessa série de linhas (posteriormente denominada série de Balmer) pode ser expressa em uma forma algébrica simples, ou seja, se cada linha do espectro for relacionada a um número inteiro (n), então a frequência (γ) seria dada pela seguinte fórmula: $\gamma = \text{constante} (1 / 2^2 - 1 / n^2)$. A constante estimada por Balmer = $1,09 \times 10^5$ e $n = 3, 4, 5, \dots$.

Qualitativamente, de acordo com a fórmula de Balmer, pode-se prever que o espaçamento entre as linhas deve diminuir em função do aumento de n , entretanto, na prática as medidas são realizadas em comprimento de onda ($\lambda = c / \gamma$), sendo $\gamma / c = 1 / \lambda =$ número de onda por unidade de comprimento, que normalmente é expresso em cm^{-1} .

$$1 / \lambda = 1,09 \times 10^5 (1 / 2^2 - 1 / n^2) \text{ cm}^{-1}$$

O espectro do átomo de hidrogênio apresenta outras linhas, além das 4 linhas observadas por Balmer. Em 1889, Rydberg realizando outros experimentos com o átomo de hidrogênio obteve uma fórmula geral para a descrição do espectro do hidrogênio, onde $R =$ constante estimada por Rydberg = $1.09678 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

$$1 / \lambda = R (1 / n_1^2 - 1 / n_2^2) \text{ cm}^{-1} \quad (n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots)$$

Atualmente a constante de Rydberg = $1.0967758 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Cada valor para n_1 corresponde a uma série de linhas, enquanto que os valores para n_2 estão associados com as linhas individuais em cada série.

Exemplos: $n_1 = 1 \Rightarrow n_2 = 2, 3, 4, \dots$ (Série de Lyman que ocorre no ultravioleta)

$n_1 = 2 \Rightarrow n_2 = 3, 4, 5, \dots$ (Série de Balmer que ocorre no visível)

$n_1 = 3 \Rightarrow n_2 = 4, 5, 6, \dots$ (Série de Paschen que ocorre no infravermelho).

No início do século XX o átomo deixou de ser indivisível e a partir das experiências de Thomson, Millikan e Rutherford, iniciou-se a investigação da estrutura atômica. A partir do conhecimento da estrutura eletrônica do átomo os fenômenos químicos passaram a ser relacionados com as ligações químicas e assim, a Química passou a ser uma ciência mais previsível.

O primeiro experimento que resultou em informações diretas sobre a natureza do elétron foi realizado em 1897 pelo físico inglês J. J. Thomson. Thomson demonstrou que a eletricidade também é conduzida em gases através de íons, ou seja, basicamente através do mesmo mecanismo utilizado nas soluções eletrolíticas de Faraday. De acordo com Faraday para o desprendimento, por eletrólise, de um equivalente-grama de substância é necessário deixar passar 96.491 C de eletricidade através da solução. Por exemplo, é necessário 1 Faraday de eletricidade para desprender 1,008 g de hidrogênio e 35,453 g de cloro de uma solução de HCl.

Utilizando um tubo catódico, para produzir um feixe de íons negativos e defletindo esse feixe iônico em campos elétrico e magnético, Thomson demonstrou a relação e/m para o elétron como $\approx 3 \times 10^{17} \text{ esug}^{-1}$. Isto sugere que a magnitude da relação entre carga e massa, dos íons negativos gerados pelo tubo catódico de Thomson, é cerca de 1840 vezes maior que o valor determinado por eletrólise (1,0g de hidrogênio) para o átomo de hidrogênio, que é o mais leve entre os elementos químicos. Os dados dos experimentos de Thomson indicavam o mesmo valor para a relação carga/massa para o elétron, ou seja, os dados eram independentes do metal utilizado (platina, alumínio ou ferro) para o catodo e do tipo de gás (vapor de água, dióxido de carbono ou ar) utilizado nos experimentos. Portanto, o elétron poderia ser imaginado como sendo uma partícula subatômica e assim Thomson propôs o primeiro modelo moderno para o átomo, que seria compacto e com uma dispersão de partículas positivas e negativas, pois o átomo é eletricamente neutro.

Após o sucesso do experimento de Thomson, que demonstrou uma relação e/m menor que essa relação para o íon H^+ , o próprio Thomson tentou determinar, sem sucesso, especificamente a carga do elétron. Posteriormente, no século vinte, raios catódicos foram utilizados em tubos de imagem do televisor.

1.5 A EXPERIÊNCIA DE MILLIKAN E A CARGA DO ELÉTRON

Foram realizadas várias experiências para determinar a carga do elétron, com valores aproximados, mas somente em 1909, Robert A. Millikan, trabalhando na universidade de Chicago e realizando com seus estudantes um experimento com gotas de óleo, determinou o valor para a carga do elétron, $e = 4,77 \times 10^{-10} \text{ esu}$. O valor aceito atualmente para a carga do elétron $= 4,80298 \times 10^{-10} \text{ esu}$. Considerando esse valor, e o valor para a relação e/m , pode-se calcular o valor para a massa do elétron $= 9,1091 \times 10^{-28} \text{ g}$, indicando que o elétron é uma partícula subatômica. A partir da determinação experimental da carga do elétron, Millikan pode calcular de maneira mais precisa o valor para o número de Avogadro.

Durante a eletrólise da solução de HCl, ocorre a descarga de íons H^+ e Cl^- , ou seja, cada íon tem carga unitária, portanto, dividindo-se o valor de um Faraday de corrente pela carga do elétron indica quantos átomos existem em 35,453 g da cloro ou em 1,008g de hidrogênio, podendo-se calcular o número de Avogadro (N). $N = 96491 C / 1,602 \times 10^{-19} C = 6,023 \times 10^{23}$. O valor, atualmente utilizado, para $N = 6,02296 \times 10^{23}$.

O número de Avogadro, que é uma constante física universal, é imenso! Para se ter uma idéia mais realística do valor dessa constante, considere, por exemplo, um grão de areia de volume = $0,3 \text{ cm}^3$, portanto trata-se de uma partícula macroscópica! O número de Avogadro de grãos de areia seria $0,3 \times 6,023 \times 10^{23} = 1,8 \times 10^{23} \text{ cm}^3 = 1,8 \times 10^8 \text{ Km}^3$, ou seja, imagine uma caixa cúbica de dimensão = 565 Km de lado, com o número de Avogadro de grãos de areia, com $0,3 \text{ cm}^3$ por grão, no interior dessa caixa.

Mesmo considerando a dimensão do número de Avogadro, também denominado um mol de espécies químicas, ou seja, $6,02 \times 10^{23}$ átomos, ou íons, ou moléculas, a matéria nos parece contínua, pois não podemos enxergar elétrons, nem átomos, nem moléculas. Como consequência da grandeza física do número de Avogadro, é previsível a impossibilidade experimental de se obter um composto 100% puro, pois mesmo em um mol de moléculas, podemos admitir muitas moléculas diferentes daquelas que compõem o produto do nosso interesse. Assim, para o trabalho experimental em Química, em síntese e em análises, devemos sempre utilizar reagentes e solventes de elevado grau de pureza.

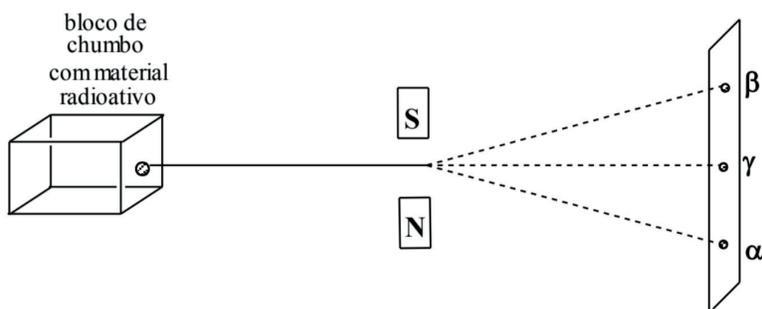
1.6 A CONTRIBUIÇÃO DE RUTHERFORD E UM NOVO MODELO PARA O ÁTOMO

A radioatividade foi descoberta em 1896 por Antoine Henri Becquerel, físico francês, a partir de sais de urânio que emitem raios de grande poder de penetração, sendo capazes de impressionar uma chapa fotográfica. No mesmo ano Maria Sklodwska Curie estudando, para o seu trabalho de doutorado, a radiação emitida pelo urânio descoberta por Becquerel, isolou uma fração de sulfeto de bismuto a partir da picheblenda (uraninita, $UO_2 \cdot U_3O_8$), que é um mineral natural do urânio. Essa fração de sulfeto de bismuto demonstrou ser 400 vezes mais ativa do que o urânio.

Uma vez que sulfeto de bismuto não é radioativo, ela imaginou que um novo elemento, fortemente radioativo e com propriedades químicas semelhantes às do bismuto, deveria está presente como impureza no mineral de urânio. Assim foi descoberto o polônio e no mesmo ano, os Curie (Maria e Pierre Curie, professor e marido de Maria Sklodwska), isolaram uma fração ativa de cloreto de bário contendo um novo elemento que chamaram de rádio. Marie Curie (França) recebeu o prêmio Nobel de Química em 1911, pela descoberta dos elementos rádio e polônio bem como pelo isolamento do rádio.

Ernerst Rutherford, cientista neozelandês, naturalizado inglês, recebeu o prêmio Nobel de Química em 1908 pelos trabalhos desenvolvidos no âmbito da desintegração

dos átomos, pela radiação α e pelas investigações no domínio das substâncias radiativas. Rutherford, trabalhando na Universidade de McGill, em Montreal, demonstrou em 1900 que a radiação do urânio é composta de partículas α e β , por ele assim denominadas. Depois um investigador francês, P. Villard, demonstrou um terceiro tipo de radiação (γ), juntamente com α e β , emitida por materiais radioativos. A seguir se encontra a representação da decomposição da radiação de Becquerel, a partir da desintegração do núcleo de urânio, em partículas α , β e radiação γ .



- Raios ou partículas alfa (α), de carga positiva. Rutherford demonstrou que são núcleos de hélio, de carga $2+$, se movendo em alta velocidade, são pouco penetrantes podendo ser absorvidas por uma lâmina de alumínio ou ouro ou mesmo por uma folha de papel;
- Raios ou partículas beta (β), de carga negativa (elétrons), são semelhantes a raios catódicos;
- Raios gama (γ), são semelhantes aos raios X, mas de maior energia.

Raios X foram descobertos pelo físico Wilhelm. C. Röntgen, na Universidade de Würzburg, em 1896. 17 anos após a descoberta dos raios X, Max Von Lue, demonstrou na Universidade de Monique que esses raios sofrem difração em cristais e são semelhantes à luz comum, porém de alta energia.

Röntgen estava investigando os raios catódicos em tubos de descarga elétrica em gases, quando observou que durante a descarga ocorria fluorescência em uma substância (platinocianeto de bário) que guardava no laboratório. Somente ocorria a fluorescência e era visível, quando o tubo de descarga estava ligado mesmo quando o composto era coberto com um papel preto ou mesmo quando o sal era colocado a metros de distância da fonte de raios catódicos. Em poucas semanas os raios X já tinham aplicações inclusive para o diagnóstico médico. Röntgen ganhou o primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901, pela sua descoberta.

A técnica da difração de raios X em monocristais tem sido muito utilizada para a determinação da estrutura cristalina de molecular. Um raio X é emitido quando falta um

elétron interno em um átomo e nesse caso um elétron externo descerá para ocupar esse buraco, havendo grande liberação de energia, da ordem de centenas ou de milhares de eletrôn-volt. Bombardeando um metal com um feixe de elétrons, acelerados por alguns milhares de volts, são produzidos buracos, pela retirada de elétrons, no interior do átomo, o que provoca a descida de elétrons da camada externa e a correspondente liberação de raios X.

Por exemplo, caso um elétron seja arrancado, devido ao impacto do feixe de elétrons, na camada K (terminologia da espectroscopia de raios X), que corresponde a $N = 1$, irá descer um elétron externo, com grande liberação de energia. A radiação K_α liberada pelo cobre (número atômico, $Z = 29$) e urânio ($Z = 92$) apresenta $\lambda = 1,12 \text{ \AA}$ e $\lambda = 0,11 \text{ \AA}$, respectivamente. Bombardeando uma amostra desconhecida com um feixe de elétrons de alta energia e medindo-se o comprimento de onda dos raios X emitidos, calcula-se Z , que representa o número atômico do elemento químico e indica o número de prótons no núcleo do átomo.

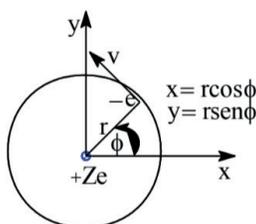
A partir de dados experimentais Rutherford pode concluir, em 1911, sobre a existência do núcleo do átomo, com prótons e nêutrons e estimou os números atômicos dos elementos químicos, como sendo inteiros ($Z = 1, 2, 3 \dots$). O nêutron, partícula sugerida por Rutherford, como sem carga e com massa \approx (aproximadamente igual) a massa do próton, foi confirmada experimentalmente por Chadwick, na Inglaterra, em 1932. A teoria inicial de Rutherford sobre a estrutura do átomo considerava apenas a existência de elétrons e de prótons. Em 1920 Rutherford sugeriu o termo próton para a espécie H^+ , ou seja, o átomo de hidrogênio sem o seu elétron e massa cerca de 1840 vezes maior que a massa do elétron, a partir da determinação de raios positivos produzidos em tubos de descarga. Até 1932 admitia-se que o núcleo era constituído de prótons, que revelava a massa do átomo e de elétrons nucleares, para neutralizar a carga do núcleo.

Em 1932 o modelo nuclear próton-elétron foi substituído pelo modelo próton-nêutron. Surgiu o conceito de número de massa, pois átomos poderiam apresentar o mesmo número atômico, mas com diferentes números de nêutrons, o que levou ao reconhecimento de isótopos. Em 1961, físicos e químicos adotaram um acordo internacional para definir uma (unidade de massa atômica), baseada no isótopo 12 do átomo de carbono (J. Chem. Ed., v. 39, p. 282, 1962). Antes de 1961, físicos e químicos utilizavam diferentes escalas para expressar massa atômica. Físicos utilizavam uma escala de massas atômicas com base no isótopo ^{16}O , enquanto que os químicos utilizavam uma escala de massas atômicas como sendo a média dos três isótopos do oxigênio ($^{16}\text{O} = 99,76\%$; $^{17}\text{O} = 0,04\%$; $^{18}\text{O} = 0,20\%$) de acordo com as porcentagens naturais desse elemento.

O modelo de Thomson, do tipo “pudim com passas”, para o átomo foi testado experimentalmente em 1911 por Rutherford e seus estudantes H. Geiger e E. Masden, através do bombardeamento de finas lâminas de metais pesados como ouro ou platina, com partículas α , obtidas da desintegração do rádio. Essas partículas já eram conhecidas

como portadoras de carga $2+$. A partir dos dados experimentais e de considerações teóricas, Rutherford e Geiger invalidaram o modelo atômico de Thomson, pois concluíram que o átomo seria essencialmente vazio, com um núcleo pesado e positivo, tipo um ponto cujo raio seria $= 10^{-12}\text{cm}$, no centro do átomo.

Os elétrons, com carga negativa, estariam se movendo em volta do núcleo e completando um espaço de raio $\approx 10^{-8}\text{cm}$. Desse modo, Rutherford sugeriu que o átomo seria essencialmente a miniatura do sistema solar. Os elétrons estariam se movendo em um plano, com órbitas circulares em volta do núcleo, do mesmo modo que os planetas giram em volta do sol. Na seguinte figura é utilizado o sistema de coordenadas polares plano para o modelo planetário de um elétron no átomo de hidrogênio, com órbita r e ângulo ϕ .



Neste modelo devemos fazer as seguintes considerações: para uma órbita estável, a força centrípeta, de atração entre os dois corpos, ou seja, gravitacional no sistema solar e eletrostática no átomo, deve ser balanceada pela força centrífuga, que corresponde ao movimento dos planetas ou do elétron. No átomo de hidrogênio, a atração eletrostática entre o núcleo de carga $+Ze$ e o elétron, de carga $-e$, proporciona a energia potencial para a interação entre as duas cargas $= -Ze^2/r$. A força radial, que evita o elétron cair no núcleo $= -Ze^2/r^2$. Portanto, temos a seguinte relação para um elétron se movendo em uma órbita circular com velocidade linear, v :

$$mv^2/r = Ze^2/r^2 \tag{a}$$

Sendo a energia total do sistema igual à soma da energia cinética e da energia potencial,

$$E_t = 1/2mv^2 - Ze^2/r \tag{b}$$

Resolvendo a equação (a), para r ou para mv^2 , e substituindo em (b)→(c)

$$E_t = - 1/2mv^2 = - Ze^2/2r \tag{c}$$

O fato da energia, equação (c), ser negativa é devido à escolha do referencial zero de energia ficar a uma distância infinita do núcleo do átomo, ou seja, onde não existe interação entre o elétron e o núcleo. Portanto, as energias cinética e potencial são constantes para uma dada órbita, ou seja, dependem de r , mas não dependem do ângulo polar (ϕ). Além da energia total para o elétron em uma órbita, o momento angular do elétron é outro parâmetro importante para se desenvolver uma teoria sobre estrutura atômica. Sendo W a velocidade angular do elétron, o seu momento angular é dado pela equação (d).

$$p_{\phi} = mr^2w \quad (d)$$

Como $v = rw$, para uma órbita circular, a equação (d) pode ser utilizada para a expressão da energia cinética do elétron, de acordo com a equação (e)

$$E_c = 1/2mv^2 = p_{\phi}^2/2mr^2 \quad (e)$$

Considerando as equações (c) e (e), podemos deduzir a equação para o raio de um elétron no átomo de hidrogênio, que é dado pela equação (f)

$$R = p_{\phi}^2/mZe^2 \quad (f)$$

Reescrevendo a equação (c), que é a expressão para a energia do elétron, em termos de p_{ϕ} , obtém-se a equação (g)

$$E = - mZ^2e^4/ 2 p_{\phi} \quad (g)$$

Portanto, de acordo com Rutherford, a energia do elétron no átomo de hidrogênio pode ser calculada a partir do valor do raio de órbita (c) ou a partir do valor do momento angular (g).

Embora o modelo atômico de Rutherford possa parecer razoável, devemos reconhecer que aceitamos uma analogia entre o átomo e um sistema macroscópico, o que não parece adequado! Ao nível teórico, o modelo planetário para o átomo é inconsistente, pois sendo o elétron uma partícula que se move em órbita circular deveria experimentar uma aceleração constante, devido a uma contínua mudança na direção de sua velocidade. Para partículas carregadas e aceleradas pode-se prever, através da eletrodinâmica clássica, a emissão de radiação eletromagnética, ou seja, o átomo estaria continuamente perdendo energia, o raio de órbita estaria diminuindo, até finalmente o elétron, caindo em espiral, deveria se chocar com o núcleo.

Com um raio inicial de 10^{-8} cm, seria suficiente 10^{-10} segundos para o elétron colapsar no núcleo. Portanto, considerando a validade dos experimentos de Rutherford e Geiger,

seria necessário um outro enfoque teórico para se tentar um modelo consistente com as propriedades do átomo.

As partículas α sendo iguais a núcleos de He^{2+} , em contato com a matéria captam 2 elétrons, e assim são transformadas em átomos de hélio. Monitorando a quantidade de hélio formado, Rutherford calculou o valor para o número de Avogadro. A partir de um grama de rádio, que libera partículas α , eram formados 159 mm^3 de hélio por ano, ou $5,03 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 / \text{segundo}$.

Rutherford e Geiger puderam detectar e contar as partículas α , através de um contador de partículas α desenvolvido por Geiger. Como cada partícula α se transforma em um átomo de hélio, portanto, contando o número dessas partículas e medindo o volume do gás hélio formado a partir de 1g do material radioativo, eles puderam calcular quantos átomos de hélio foram formados na experiência. Considerando o volume de Avogadro (22,4 litros, nas condições normais de temperatura e pressão) e sendo hélio um gás monoatômico, a quantidade de átomos em 22,4 litros se iguala ao número de Avogadro. Essas medidas foram inicialmente realizadas por Rutherford e Geiger, em 1911, que calcularam o valor para $N = 6,1 \times 10^{23}$.

1.7 A ESTRUTURA DO NÚCLEO ATÔMICO

Quando partículas α atingem uma substância, sofrem espalhamento e desaceleração provocando a ionização de átomos. Rutherford, além de sua experiência clássica em 1911, realizou outras experiências junto com Chadwick de espalhamento de partículas α em átomos pesados. Esses cientistas concluíram que na maioria dos casos a matéria é transparente, ou seja, essas partículas mantêm sua trajetória linear e apenas uma pequena porção, aquelas que atingem o núcleo do átomo, é espalhada. Eles puderam calcular que o tamanho do núcleo do átomo de ouro é menor que o tamanho desse átomo por um fator de 6000.

Por outro lado, quando utilizaram átomos leves ($Z < 29$), como hidrogênio e hélio, ocorrem espalhamento anômalo, pois o campo no núcleo difere de um campo coulômbico. A discordância entre a previsão de Rutherford e os dados experimentais se deve à influência da força de atração, como uma perturbação no potencial repulsivo de Coulomb, para átomos leves. Os estudos de espalhamentos anômalos de partículas α levaram à seguinte fórmula empírica em que o raio (a) do núcleo ($\approx 10^{-13} - 10^{-12} \text{ cm}$), depende do número atômico (Z) ou do número de massa (A).

$$a = 2,0 \times 10^{-13} (Z)^{1/3} \text{ ou } a = 1,45 \times 10^{-13} (A)^{1/3}$$

A descoberta da radioatividade natural, por Becquerel em 1896, demonstrou que o núcleo tem uma estrutura complexa. A tendência para uma desintegração espontânea,

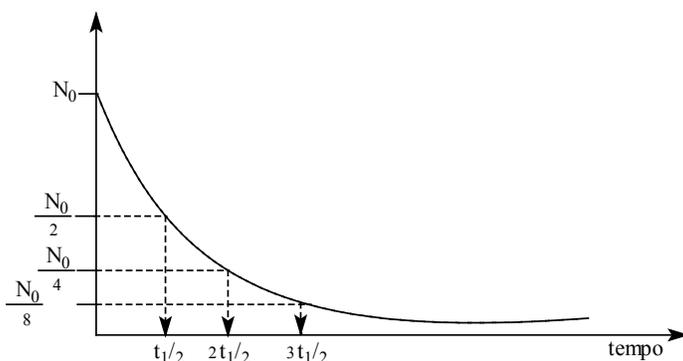
principalmente em elementos pesados, aponta para a instabilidade do núcleo. O grau de estabilidade de um núcleo é dado pelo seu tempo de meia vida ($t_{1/2}$), que é o tempo no qual a metade da quantidade inicial do material radioativo sofre desintegração (decai) obedecendo a uma lei de velocidade de primeira ordem (ver no segundo volume, um capítulo sobre cinética).

1.7.1 Desintegração ou decaimento radioativo

Considerando a natureza ondulatória da matéria (veja, ainda neste capítulo, a hipótese de de Broglie sobre o elétron como uma partícula-onda), um núcleo como U^{238} decai de acordo com as leis da probabilidade. De acordo com essas leis, se um núcleo sobreviver a muitas meias-vidas sem desintegrar, a história anterior não influenciará em sua futura probabilidade de decair. É como um jogo de cara e coroa, ou seja, após se obter, seguidamente, cara ou coroa a próxima tentativa não dependerá das anteriores, de 50% ser a chance de se obter cara ou coroa.

Do mesmo modo não podemos prever quando um determinado núcleo irá se desintegrar e por isso consideramos a sua meia-vida ($t_{1/2}$). Por exemplo, considere que a metade dos núcleos de um isótopo radioativo, cujo $t_{1/2}$ seja um ano, terão decaído no primeiro ano. Para um núcleo individual, que não tenha sofrido desintegração no primeiro ano, ainda existem 50% de probabilidade de decair no segundo ano; Se sobreviver no segundo ano, sua probabilidade de decair no terceiro ano, ainda será de 50%.

Desse modo, a curva de decaimento radioativo será exponencial, conforme representada a seguir, onde N_0 = número de átomos restantes ao longo de 3 meias-vidas. Exemplos de tempo de meia-vida: $U^{238} = 4,47 \times 10^9$ de anos; $U^{235} = 7,04 \times 10^8$ anos; $C^{14} = 5,57$ anos; $Po^{214} = 1,5 \times 10^{-4}$ segundos. Portanto, cada isótopo sofre desintegração, à velocidade constante, sendo caracterizado pela sua meia-vida. A concentração de C^{14} na matéria viva, por exemplo, é constante e decai em velocidade conhecida após a morte. Podemos, assim, determinar a idade de um fóssil, até 30.000 anos, medindo-se a radioatividade do C^{14} remanescente na amostra.



A observação de processos de desintegração nuclear, natural ou induzido artificialmente em reatores, evidencia uma estrutura interna no núcleo do átomo. Núcleos instáveis tendem a adquirir, por decaimento radioativo, uma estrutura mais estável por emissão de partículas α e/ou β . Núcleos de estabilidade intermediária, chamados metaestáveis, se encontram em um estado excitado e na transição para o estado fundamental emitem radiação γ .

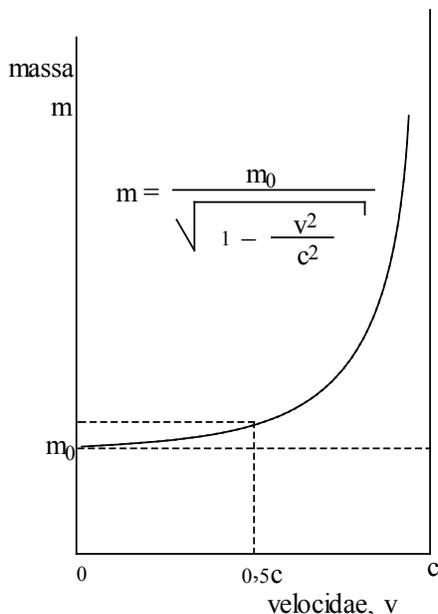
1.7.1.1 Decaimento α

$^{92}\text{U}^{238}$ emite partículas α de 4,18 e 4,13 MeV, para a transição ao estado fundamental e ao primeiro estado excitado, respectivamente, do $^{90}\text{Th}^{234}$. Portanto, quando um núcleo emite partícula α , que é o núcleo de He^{2+} , seu número atômico diminui de 2 unidades e seu número de massa diminui de 4 unidades.

1.7.1.2 Decaimento β

As partículas β são subdivididas em dois tipos: β^- , que são elétrons e β^+ , denominadas pósitrons ou elétrons de carga positiva. Quando um núcleo emite uma partícula β^- o número atômico aumenta de uma unidade, mas o número de massa não muda, por exemplo, $^{90}\text{Th}^{234} - \beta^- \rightarrow ^{91}\text{Pa}^{234}$. Alguns núcleos emitem β^+ . Seu número atômico diminui de uma unidade, mas seu número de massa não muda, por exemplo, $^{7}\text{N}^{13} - \beta^+ \rightarrow ^{6}\text{C}^{13}$. A emissão de partículas β^\pm é acompanhada de neutrino (quando emitem β^+) ou de antineutrino (quando emitem β^-), mais radiação gama, conforme a seguinte representação para uma transformação de um elemento X em outro elemento Y: $X \rightarrow Y + \beta^\pm + \gamma$. Neutrinos são partículas de carga zero e de massas menores que a massa do elétron.

A relação entre a massa (m) de uma partícula e a sua massa de repouso (m_0) é dada pela equação de Einstein, conforme representado a seguir. Portanto, massa depende da velocidade da partícula. Quando a velocidade da partícula atinge, por exemplo, $0,5c$, onde c = velocidade da luz ($3,0 \times 10^{10}$ cm / seg.), sua massa tem um aumento de 15,5%.

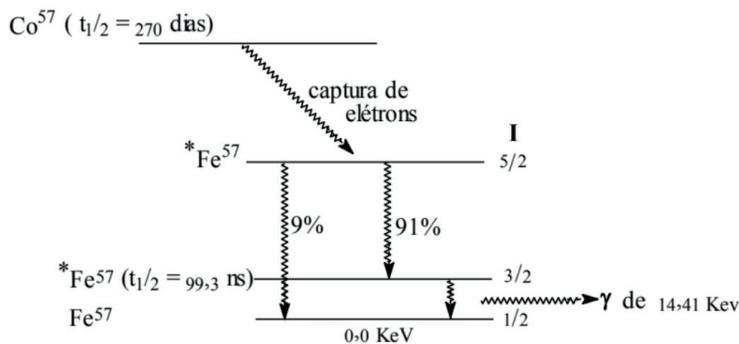


De acordo com a clássica equação de Einstein, $E = mc^2$, existe uma relação entre a energia cinética e a massa de repouso de uma partícula e vice-versa. Para haver a transformação de massa de repouso em energia o núcleo deve ser instável, havendo desintegração natural ou através da fusão nuclear. Nas reações químicas normais, em que apenas o exterior do átomo participa da transformação, vale a lei da conservação da massa, pois a energia envolvida tem relação com a quebra e a formação de ligações químicas. Para efeito de comparação, considere a energia liberada na explosão de uma tonelada de TNT (trinitrotolueno), (4×10^{16} ergs) com a energia liberada da reação de 1Kg de plutônio 239 ou urânio 235 (8×10^{20} ergs) em que massa de repouso nesses materiais radiativos é transformada em energia.

1.7.1.3 Decaimento γ

Enquanto que o decaimento de partículas α e β provoca transmutação nuclear, devido à mudança de número atômico ou de número de massa a radiação γ , de natureza eletromagnética, emitida por uma transição nuclear não provoca transmutação. Essa radiação é emitida na radioatividade natural ou artificial, através de reações nucleares, para liberar o excesso de energia de alguns núcleos, geralmente após algum tipo de decaimento α ou β . $^{27}\text{Co}^{57}$ e $^{55}\text{Cs}^{137}$ são elementos que emitem raios γ . Não é possível se distinguir raios X de raios γ com energia semelhante. Em termos conceituais, raios X são emitidos pelo decaimento de elétrons, da eletrosfera do átomo e raios γ são emitidos de transições entre níveis de energia no núcleo. A possibilidade de emissão γ por um núcleo depende da diferença de energia entre os níveis no núcleo, do número de massa e do estado de spin dos níveis envolvidos na transição nuclear.

O seguinte diagrama representa uma transição γ , que é utilizada na espectroscopia Mössbauer, com energia de 14,4 KeV, sendo originada de uma fonte radioativa de Co^{57} . Na representação, o processo de captura de elétrons (captura K) foi descoberto por Alvarez em 1938. A captura de elétrons consiste de uma transição espontânea de um dos elétrons da camada K do átomo para dentro do núcleo ($\text{Co}^{57} \rightarrow {}^*\text{Fe}^{57}$), que depois decai com a formação do raio γ , eliminando o excesso de energia.



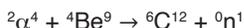
Foi previsto que um núcleo radioativo, em um estado excitado, poderia excitar outros núcleos estáveis do mesmo isótopo, mediante radiação γ . As tentativas iniciais de detectar o processo ressonante no núcleo estável, por exemplo, Fe^{57} sendo excitado por radiação γ proveniente de uma fonte radioativa de Co^{57} , não tiveram sucesso devido ao recuo nuclear, simultâneo ao processo de emissão e de absorção da radiação em núcleos livres. Como resultado do recuo nuclear a energia do raio γ emitido é menor que a diferença de energia entre os dois níveis nucleares do isótopo estável e por isso não havia absorção.

Em 1957 Rudolf L. Mössbauer descobriu que alguns núcleos em uma matriz sólida podem emitir ou absorver radiação γ , sem recuo e em geral a absorção fica otimizada com raios γ de menor energia associado a um núcleo preso em uma matriz cristalina e a baixa temperatura. O primeiro exemplo de absorção ressonante de raios γ foi publicado por Mössbauer em 1958 (Z. Physik, v. 151, p. 124), utilizando ${}^{77}\text{Ir}^{191}$ e após essa data o efeito Mössbauer foi detectado para muitos núcleos. Entretanto, o isótopo de Fe^{57} apresenta a mais vantajosa combinação de propriedades para a utilização da espectroscopia Mössbauer. Através dessa espectroscopia é possível determinar o número de oxidação, por exemplo, Fe^{2+} e Fe^{3+} , ou valência mista, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, o estado de spin (spin alto, spin baixo, ou spin intermediário) e se ter informações sobre as ligações químicas e a simetria do composto.

1.8 A DESCOBERTA DO NÊUTRON

A partir do estudo da interação de partículas α com átomos leves, Chadwick descobriu o nêutron em 1932, como uma partícula com massa um pouco superior à massa do próton e de carga zero. Átomos de Li, Be, B, F e Ne e de outros elementos, liberam nêutrons quando bombardeados por partículas α . Uma fonte comum e natural de nêutrons

é um composto de rádio - berílio, que irradiado com partículas α liberam nêutrons. Utilizou-se a seguinte reação em que uma mistura de um sal de rádio (RaBr_2) e berílio metálico, selada em uma ampola de cobre ou de vidro, libera nêutrons mais átomos de carbono.



A partir de um grama de rádio, que é gerador de partículas α , na reação anterior são produzidos 10^7 nêutrons (${}^0\text{n}^1$) por segundo e este é praticamente o limite de produção natural de nêutrons. Considerando essa limitação e também o elevado custo de elementos radioativos, Cockroft e Wolton investigaram, em 1932, a obtenção artificial de partículas α , como por exemplo, a partir da seguinte reação em que os núcleos de ${}^3\text{Li}^7$ são acerados com uma energia de 10 KeV: ${}^1\text{H}^1 + {}^3\text{Li}^7 \rightarrow 2 {}^2\text{He}^4$. As mesmas partículas α também podem ser obtidas a partir da reação entre deutério com ${}^3\text{Li}^6$: ${}^1\text{D}^2 + {}^3\text{Li}^6 \rightarrow 2 {}^2\text{He}^4$.

Muitas outras reações foram realizadas para gerar partículas α de alta energia, inclusive utilizando radiação γ : ${}^4\text{Be}^9 + \gamma \rightarrow {}^4\text{Be}^8 + {}^0\text{n}^1$. Este tipo de reação é denominado fotonuclear. Determinou-se que a energia mínima da radiação γ , para ocorrer a reação com ${}^4\text{Be}^9$, é igual a $1.662 \pm 0,003$ MeV, portanto essa energia foi relacionada com a energia de ligação de um nêutron no núcleo de Be^9 . Para a reação fotonuclear do deutério, ${}^1\text{D}^2 + \gamma \rightarrow {}^1\text{H}^1 + {}^0\text{n}^1$, em que a energia de ligação = $2.227 \pm 0,003$ MeV.

Em janeiro de 1934 o físico italiano Enrico Fermi e seu grupo de pesquisas em Roma iniciaram uma série de experiências para produzir radioatividade artificial bombardeando núcleos com nêutrons. Eles bombardearam todos os elementos disponíveis, em número atômico crescente e em maio de 1934 tinham chegado ao urânio. Ficaram surpresos com a complicada mistura de meias-vidas das espécies originadas do processo de desintegração desse núcleo e em dezembro de 1938 Fermi recebeu o prêmio Nobel de Física pela descoberta de novos isótopos.

O cientista aproveitou a oportunidade e levou sua família até a Suécia e em seguida se dirigiu aos Estados Unidos, para trabalhar na universidade de Chicago. Com a intervenção do grande cientista Albert Einstein, que através de sua clássica carta ao presidente Roosevelt de 02 de Agosto de 1939, Fermi pode realizar o trabalho pioneiro que resultou na bomba atômica e no fim da segunda guerra mundial, em 1945. A seguir se encontram as reações básicas para a desintegração do U^{238} , induzidas por impacto de nêutrons.



O núcleo excitado de U^{239} decai por emissão γ ao estado fundamental.



O novo radioisótopo, que não ocorre naturalmente, libera raios β , com $t_{1/2} = 24$ minutos, formando um núcleo residual com $Z = 93$ (neptúnio).



O núcleo de Np^{239} também é instável e se desintegra, por emissão β com $t_{1/2} = 2,3$ dias, para formar o plutônio (Pu), com $Z = 94$.



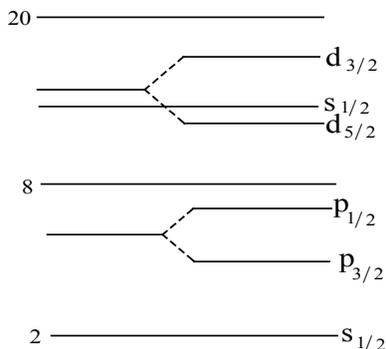
1.9 ESTRUTURA EM CAMADAS PARA O NÚCLEO

Os fatos experimentais indicavam uma grande complexidade na estrutura do núcleo atômico, entretanto, a mecânica quântica apresenta possibilidades de tratar o núcleo de forma análoga como serão tratados neste capítulo os elétrons no átomo, sendo possível se considerar um campo médio e uma interação residual no núcleo do átomo. O princípio de exclusão de Pauli, quando aplicado à estrutura do núcleo, pois assim como elétrons, também prótons e nêutrons são partículas de $\text{spin} = \frac{1}{2} \hbar$, permite tratar o núcleo como um conjunto de partículas independentes que irão ocupar níveis de energia, gerados por um campo radial médio.

Considerando que raios α são monocromáticos, Condon e Gurney (1928) e Gamov no mesmo ano, idealizaram uma estrutura em camadas para os níveis de energia no núcleo do átomo. Essa estrutura em camadas é evidenciada por uma maior estabilidade de alguns núcleos, em analogia ao grupo dos gases inertes, quando se atinge uma estrutura nuclear de acordo com os “números mágicos” 2, 8, 20, 28, 50 e 82.

Conforme a seguinte representação em níveis e subníveis de energia os elementos com Z igual a um desses números mágicos tem vários isótopos estáveis.

Neste modelo os níveis de energia para prótons e nêutrons são semelhantes e independentes. Em um nível $s_{1/2}$ para prótons cabem 2 prótons, pois $m_j = +\frac{1}{2}$ e $m_j = -\frac{1}{2}$. Do mesmo modo, para nêutrons em um nível $s_{1/2}$ cabem 2 nêutrons, pois $m_j = +\frac{1}{2}$ e $m_j = -\frac{1}{2}$. Em um nível $p_{3/2}$ para prótons cabem 4 prótons, pois $m_j = +3/2; +1/2; -3/2; -1/2$ e em um nível $p_{1/2}$ cabem 2 prótons, pois $m_j = +\frac{1}{2}$ e $m_j = -\frac{1}{2}$. O mesmo ocorre para nêutrons. Como no caso do elétron no átomo, cada estado de energia no núcleo é simbolizado pelas letras s, p, d, f, O subscrito $1/2, 3/2, 5/2, \dots$, representa o momento angular total (j). Como o acoplamento, ou interação spin - órbita no núcleo é muito forte, isso provoca uma grande separação entre os níveis de energia.



A energia de ligação no núcleo é muito maior que a energia das ligações químicas. Por exemplo, considerando o deutério, a energia de ligação entre um próton e um nêutron = 2,33 MeV enquanto que a energia da ligação química de um próton em um átomo de hidrogênio, para formar o íon molecular $H_2^+ = 2,65$ eV.

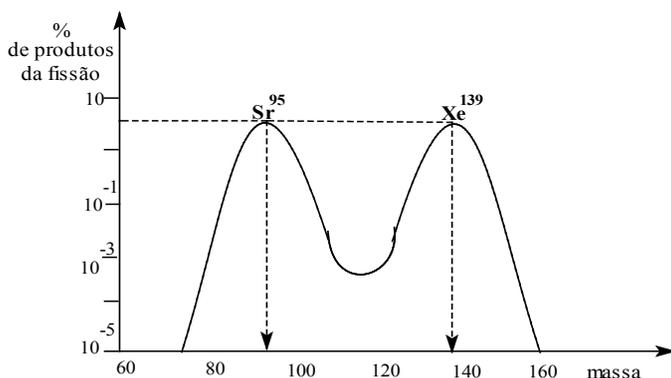
1.10 ANTIPARTÍCULAS E A FISSÃO NUCLEAR

Com base em uma equação da teoria quântica relativística para o movimento de elétrons super-rápidos, derivada por Dirac 1928, foi prevista a existência de antipartículas, por exemplo, o antielétron (pósitron), uma espécie de elétron positivo. Essa partícula foi descoberta por Anderson (1932) quando estudava os raios cósmicos submetidos à um campo magnético; antipróton, com mesma massa do próton, mas de carga negativa. Essa antipartícula foi descoberta por Chamberlain, Segré, Wiegand e Ypsiland em 1955; Antinêutron, com a mesma massa do nêutron, mas de spin = $\frac{1}{2}\hbar$, foi descoberto em 1956. Outras partículas subnucleares são, por exemplo, mésons π (π^0 ; π^+), com maiores massas em relação à massa de prótons, nêutron e de antipartículas.

O méson π havia sido prevista em 1935 pelo físico japonês Hideki Yukawa (1907-1981), mas foi o físico brasileiro César Lattes (1924-2005), em 1947, que demonstrou a sua existência. O fóton, que tem massa de repouso zero, é considerada estável, assim como o próton, elétrons e neutrino. A partir de considerações sobre a natureza e a participação dessas partículas e antipartículas nucleares, com cerca de centenas já conhecidas, os físicos teóricos tentam explicar a estabilidade nuclear. Em 1944, Otto Hahn (Alemanha), ganhou o prêmio Nobel de Química pela descoberta da fissão nuclear.

Como já foi comentado Fermi demonstrou em 1934, que $^{92}\text{U}^{238}$ sendo irradiado por nêutrons fazia surgir um grande número de partículas devido à fissão nuclear. Para explicar o mecanismo da fissão nuclear, em átomos pesados, Frenkel (1939) e Bohr e Wheeler (1939) desenvolveram o “modelo da gota líquida” para o núcleo. De acordo com esse modelo, um fator externo como a captura de um nêutron, provoca um estado excitado no núcleo.

Esse excesso de energia é distribuído estatisticamente, podendo ocorrer oscilações, similares à de uma gota esférica de líquido, devido à repulsão coulômbica entre prótons, tornando as oscilações instáveis e causando a desintegração do núcleo (fissão) em núcleos menores e mais estáveis. Esse modelo apresenta um formalismo matemático em relação ao balanço de energia. O isótopo ^{235}U do urânio, por exemplo, sofre fissão nuclear quando bombardeado por nêutrons de alta energia: $^{92}\text{U}^{235} + \text{nêutrons} \rightarrow ^{39}\text{Sr}^{95} + ^{54}\text{Xe}^{139}$. O processo continua, resultando em cerca de 40 fragmentos, com massas variando entre 70 e 160, conforme se encontra representado a seguir. A captura de um nêutron pelo núcleo de U^{235} libera cerca de 6.0 Mev.



De acordo com cálculos, utilizando o modelo da gota líquida, um núcleo com $Z = 100$ deve tornar-se instável devido ao predomínio da repulsão coulômbica em relação à força de atração. Núcleos de elementos pesados (Z até 92) são capazes de fissão espontânea, sem a necessidade de irradiação com nêutrons ou fótons, mas em um menor grau. Por outro lado, quando núcleos como Bi^{83} , Pb^{82} , Te^{81} , Hg^{80} , Au^{79} , Pt^{78} e outros, além de U^{238} ou U^{239} , são irradiados com partículas super-rápidas tais como nêutrons, prótons, partículas α , etc., aceleradas com energias da ordem de MeV, apresentam diferentes produtos, em relação aos produtos da fissão nuclear desses núcleos bombardeados com partículas lentas. Portanto, a estrutura do núcleo é complexa e continua sendo investigada.

1.11 DE VOLTA À ESTRUTURA DO ÁTOMO: AS EXPERIÊNCIAS DE FRANK E HERTZ

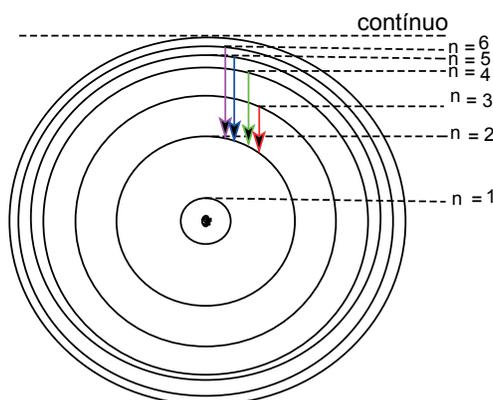
Frank e Hertz demonstraram, em 1912, a presença de níveis excitados no átomo. Bombardeando átomos com elétrons acelerados, com uma velocidade controlada, eles puderam medir a perda de energia dos elétrons devido a colisões com átomos no estado gasoso e assim observaram o espectro de emissão do átomo. O primeiro experimento com

vapor de mercúrio demonstrou que os elétrons acelerados por um campo elétrico e com uma diferença de potencial menor que 4,9 V e, portanto, com uma energia cinética $< 4,9$ eV, sofriam colisões elásticas não havendo emissão de radiação; Quando a energia dos elétrons acelerados era $\geq 4,9$ eV, apareceram elétrons lentos. Isto demonstrou que elétrons com energia de 4,9 eV transferem a sua energia para os átomos de mercúrio, iniciando o processo de emissão. eV (eletronvolt) é definido como a energia que o elétron adquire, acelerado por uma diferença de potencial igual a um volte. $1\text{eV} = 1,6021 \times 10^{-12}$ erg.

No espectro luminescente do mercúrio, observa-se apenas a linha com $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Multiplicando a frequência dessa linha pela constante de Planck se obtém o valor para a energia = 4,87 eV, ou seja, \approx a energia do elétron de 4,9 eV. Esse resultado foi interpretado admitindo-se que os átomos de mercúrio sendo excitados pela colisão com os elétrons de energia igual a 4,9 eV, iniciam a transição reversa, ou seja, do estado excitado para o estado fundamental o que explica a emissão observada em $\lambda = 2537 \text{ \AA}$.

1.12 O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO E A TEORIA DE BOHR

Para tentar resolver as inconsistências do modelo de Rutherford (1911) e levando em consideração o espectro de emissão do hidrogênio, realizadas por Balmer (1885) e as experiências de Frank e Hertz (1912), Niels Bohr (1913), físico dinamarquês, propôs uma nova teoria para a estrutura atômica. Bohr levantou a hipótese de que as linhas do espectro atômico são originadas de transições do elétron entre níveis discretos de energia no átomo de hidrogênio. Bohr ganhou o prêmio Nobel de Física em 1922 por seu trabalho sobre a estrutura atômica.



Utilizando o modelo planetário de Rutherford, Bohr introduziu alguns postulados para garantir a estabilidade do átomo e ao mesmo tempo ser capaz de explicar a experiência de Balmer com o átomo de hidrogênio.

• Postulados:

1. $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \Rightarrow$ se as energias de dois estados discretos do elétron no átomo de hidrogênio são E_2 e E_1 , a frequência da linha espectral tem origem na transição do elétron entre o estado 1 e 2 (absorção de energia) ou entre os estados 2 e 1 (emissão de energia);
2. O elétron gira em órbita circular e estacionária em volta do núcleo;
3. Em um estado discreto, o momento angular do elétron, $L = n (h / 2\pi) = p\theta$, sendo $n =$ inteiro e diferente de zero ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Para se prever as órbitas permitidas para o elétron no átomo de hidrogênio, utiliza-se a segunda lei de Newton, $F = ma$. Existindo uma força coulômbica entre o núcleo e o elétron,

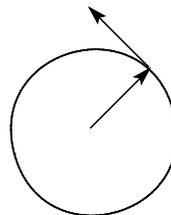
$$F = -\frac{Ze^2}{R^2} \vec{u}_r$$

Sendo o vetor unitário na direção entre o núcleo e o elétron, $v =$ velocidade do elétron e $R =$ raio de órbita, resulta:

$$a = \frac{V^2}{R} \vec{u}_r$$

Desse modo,

$$\begin{aligned} -\frac{Ze^2}{R^2} \vec{u}_r &= -m \frac{V^2}{R} \vec{u}_r \\ \text{ou} \\ -\frac{Ze^2}{R^2} &= -m \frac{V}{R} \end{aligned}$$



Sendo $L = pq = mvr = n (h / 2\pi)$, resulta:

$$R = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2 z}$$

Para $Z = 1$ (número atômico do hidrogênio)

$$R_0 = a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \text{ (primeira órbita do elétron no átomo de Bohr)}$$

Sendo $E_T = E_C + V$ e considerando as expressões para E_C (energia cinética) e V (energia potencial), pode-se deduzir a expressão para E_T (energia total) no átomo de hidrogênio:

$$E_C = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{R}$$

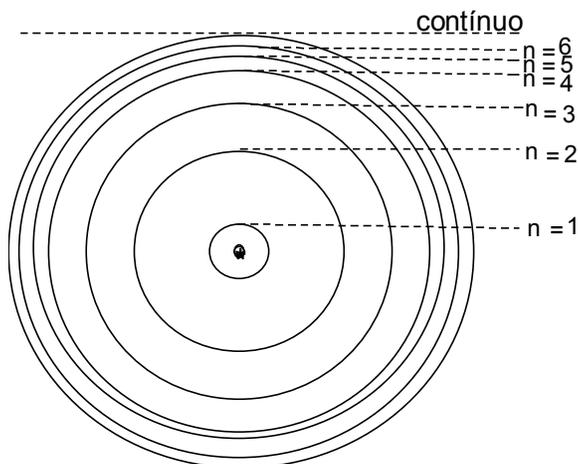
$$V = -\frac{Ze^2}{R}$$

$$E_T = \left(\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{R}\right) - \left(\frac{Ze^2}{R}\right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{R}\right)$$

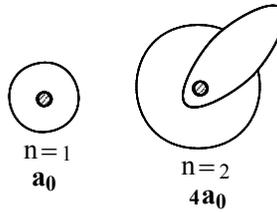
ou

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{mZ^2e^4}{n^2\hbar^2}$$

Portanto, os níveis de energia, no átomo de hidrogênio, são discretos e dependem de n^2 , mas a expressão de Bohr para E_T funciona apenas para este átomo.



Entre 1913 e 1924 Niels Bohr fez parceria com Arnold Sommerfeld, físico alemão, quando admitiram a ideia de órbitas elípticas, conforme a seguinte representação, para átomos multieletrônicos, mas surgiram muitas dificuldades e a teoria se tornou sem utilidade.



1.13 FUNDAMENTOS DA TEORIA QUÂNTICA

1.13.1 Planck e a radiação de um corpo negro

Em 1900, Max Planck, físico alemão, estabeleceu a versão inicial da teoria quântica a partir de considerações sobre a natureza da radiação emitida por um corpo sólido incandescente, um fenômeno conhecido como radiação do corpo negro. Planck concluiu que poderia formular uma teoria satisfatória admitindo que um corpo incandescente não pudesse emitir ou absorver luz em um comprimento de onda arbitrário, ou seja, deveria emitir ou absorver um determinado *quantum* de energia, em um comprimento de onda específico. Desse modo Planck estabeleceu a seguinte relação para a energia, emitida ou absorvida, de um quantum (denominado por Einstein como *fóton*) da luz:

$$E = h \gamma$$

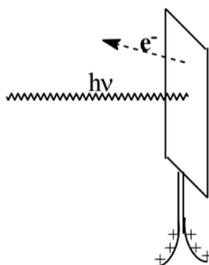
$$h = 6,6252 \times 10^{-27} \text{ erg. seg.}$$

1.13.2 Einstein e o efeito fotoelétrico

Albert Einstein, genial cientista - físico e matemático alemão, demonstrou em 1905, que outras evidências, como através do efeito fotoelétrico, suportam o modelo de Planck, indicando que a energia também deve ser quantizada. O efeito consiste na emissão de elétrons, principalmente por metais (nos estados sólido e líquido), sob vácuo, quando são irradiados por luz na faixa do ultravioleta. Sendo liberados elétrons do metal e assim podendo-se medir a corrente elétrica, alguns resultados experimentais não poderiam ser explicados pela teoria ondulatória. Einstein interpretou o efeito fotoelétrico utilizando a ideia da radiação como partícula.

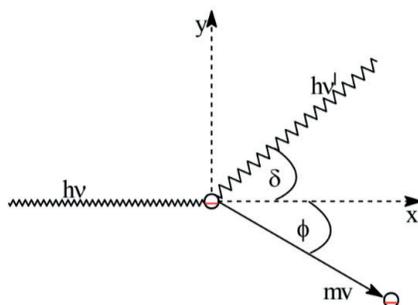
Utilizando o conceito de luz como um feixe de fótons, cada fóton com energia $h\nu$, em que cada fóton interage com apenas um elétron, Einstein demonstrou que o efeito fotoelétrico está relacionado com a seguinte equação: $h\nu = h\nu_0 + 1/2mv^2$, em que h é a constante de Planck e ν_0 corresponde ao mínimo de energia do fóton para ocorrer o efeito fotoelétrico e $1/2mv^2$ é a energia cinética do fotoelétron liberado do material. Não metais (nos estados sólido e líquido) e gases também apresentam o efeito fotoelétrico. A seguinte representação simula como o efeito fotoelétrico foi observado pela primeira vez.

Um eletroscópio neutro foi ligado a uma lâmina metálica. Quando a luz incide na lâmina, são emitidos fotoelétrons e a folha, em baixo, se torna carregada positivamente, se repelindo. Algumas aplicações modernas desse princípio são abridores de portas, alarmes contra ladrões, câmeras de televisão e fotômetros. Einstein ganhou o prêmio Nobel de Física em 1921 por suas contribuições para a Física e Matemática e especialmente pelo descobrimento da lei do efeito fotoelétrico.



1.13.3 O efeito Compton

Compton estudando o espalhamento de raios X, demonstrou nos EUA em 1923, a possibilidade do quantum ou fóton de luz. Compton observou que além da radiação espalhada sem mudança em λ , outra parte da radiação apresentava comprimentos de onda maiores que λ , com relação à radiação inicial, conforme a representação a seguir. Este fenômeno foi explicado por Compton com base na teoria de fótons de Einstein.



Esse efeito também foi observado por Compton, quando se utilizava raios γ . Para a luz visível, em que hn é menor que o potencial de ionização dos átomos, não é possível o efeito Compton.

O efeito fotoelétrico e o efeito Compton são evidências para a natureza corpuscular da radiação, entretanto como será demonstrada em seguida, para se explicar a difração de elétrons, a ideia de fótons não é adequada e sim a ideia ondulatória. Parece, portanto, que a radiação eletromagnética tem caráter dual simultâneo, de partícula-onda.

Entre as considerações e postulados utilizados na teoria quântica destacaremos a hipótese de de Broglie, o princípio de incerteza de Heisenberg, o princípio de exclusão de Pauli e a quantização dos níveis ou estados de energia, como fundamentais para a ciência moderna.

1.13.4 Dualidade partícula-onda para o elétron: a hipótese de de Broglie

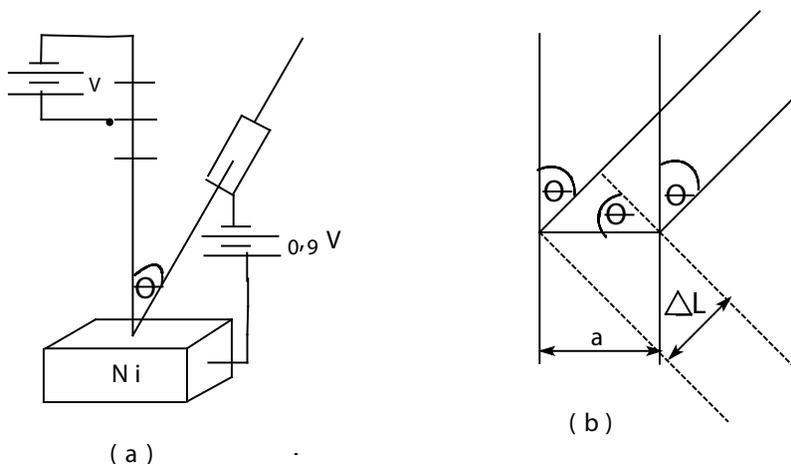
Em 1924, o físico francês Louis de Broglie unindo as ideias de Planck em 1900 ($E = h\nu$) e de Einstein em 1905 ($E = mc^2$), propôs que um elétron com momento p deveria apresentar um comprimento de onda $\lambda = h/p$. Para um fóton de radiação, $E = mc^2$ e $E = h\nu \Rightarrow mc^2 = h\nu$, ou seja, $mc = h\nu/c = h/\lambda \Rightarrow \lambda = h/p$, onde $h =$ constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js).

1.13.5 A experiência de Davison e Germer e a difração de elétrons

A natureza ondulatória do elétron, conforme prevista em 1924 por de Broglie, foi estabelecida por metodologias diferentes entre 1927 e 1928, através dos experimentos realizados nos Estados Unidos por Davison e Germer e na Grã-Bretanha, por G. P. Thomson. Esses experimentos revelaram um padrão de difração semelhante ao produzido por difração de raios X. O poder de penetração de elétrons na matéria é muito menor do que de raios X, de mesmo comprimento de onda.

É necessário refletir elétrons em um cristal, como foi realizado nos experimentos de Davison e Germer, que utilizaram um cristal de níquel, ou fazer com que o feixe de elétrons de alta velocidade atravessasse uma lâmina de ouro, como foi realizado por G. P. Thomson. A difração de elétrons, como também a difração de raios X, pode ser utilizada para a determinação da estrutura cristalina e molecular, o que é muito importante em Química. A difração de elétrons é mais útil para a determinação da estrutura de moléculas no estado gasoso. Moléculas de um gás têm diversas orientações, sendo o padrão de difração um tanto difuso, mas consiste em uma série de anéis. Conhecendo-se o comprimento de onda dos elétrons e medindo-se os diâmetros desses anéis, é possível o cálculo das distâncias interatômicas nas moléculas.

Passaremos a descrever, para efeito de ilustração, a experiência de Davison e Germer, que testou a hipótese de de Broglie, para a difração de elétrons em cristais de níquel, conforme representada a seguir. Para que a equação $\lambda = h/p$ seja correta deveria ser possível preverem-se as condições para se verificar o caráter ondulatório do elétron, ou seja, deveria ser possível calcular λ para um elétron acelerado através de um potencial V .



Difração de elétrons em um cristal de níquel. (a) Aceleração de um feixe de elétrons através de uma diferença de potencial, V ; (b) Ondas difratadas em um ângulo θ .

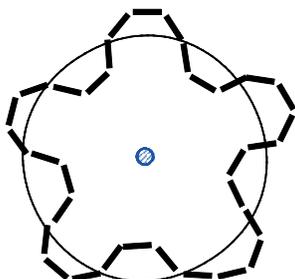
Foi lançada uma diferença de potencial V , perpendicular à superfície de um cristal de níquel. Os elétrons difratados foram detectados através de um coletor móvel, para medir a corrente de elétrons em função do ângulo θ . Uma queda de potencial de $0,9\text{ V}$, entre o receptor do feixe de elétrons e o coletor do feixe difratado, foi utilizada para frear os elétrons que perdiam mais de 10% de sua energia cinética e assim restringiam as medidas dos elétrons difratados elasticamente. No cristal de níquel, em um arranjo regular de átomos, cada átomo pode difratar os elétrons incidentes em todas as direções.

Pela teoria ondulatória, se λ é o componente de uma onda que representa o comprimento de onda associado com o feixe de elétrons, deve ocorrer interferência construtiva para ângulos em que as ondas difratadas por diferentes átomos apresentem uma diferença de caminho de $n\lambda$ ($n=1, 2, 3\dots$); Se a diferença de caminho for igual a $n\lambda/2$ ($n=$ ímpar), deve ocorrer interferência destrutiva. Na figura (b) se indica que a diferença de caminho (ΔL), para ondas difratadas em um ângulo θ , por átomos espaçados por uma distância a , é igual à $a\text{sen}\theta$. Se essa distância corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$) essas ondas estarão em fase e a sua intensidade será máxima, quando observadas através do ângulo θ . Estas relações estão representadas pela seguinte equação $n\lambda = a\text{sen}\theta$

Utilizando um potencial, $V=0,18$ statvolt (statvolt = unidade eletrostática de diferença de potencial, onde $1\text{ Volt} = 1 / 300$ statvolts), Davison e Germer observaram no ângulo $\theta = 50^\circ$ o máximo de difração. Conhecendo o espaçamento entre os átomos no cristal de níquel, determinado por difração de raios X, $a = 2,15\text{ \AA}$ pode-se calcular $\lambda = 1.65\text{ \AA}$. Comparando com o previsto, para elétrons acelerados por $0,18$ statvolts, $\lambda = 7.083 \times 10^{-9}\text{cm} / (0,18)^{1/2} = 1,67\text{ \AA}$, indica que esse valor está de acordo com o valor experimental e torna válida a hipótese de de Broglie.

Considerando o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e o experimento de Davison e Germer, assim como a radiação eletromagnética tem caráter dual simultâneo, o elétron também tem características simultâneas de partícula-onda.

Sendo válida a hipótese de de Broglie, podemos aplicá-la com relação à estrutura do átomo de hidrogênio. Para que uma órbita circular se torne estacionária o comprimento de onda do elétron deve se ajustar ao comprimento da órbita, portanto, l deve ser um múltiplo da circunferência, ou seja, $n\lambda = n(h / 2\pi) = 2\pi R$ ou $nh / p = 2\pi R \Rightarrow 2\pi R = n(h / 2\pi) = pR$. Portanto, $n(h / 2\pi) = Mvr = p\theta$ (momento angular orbital), onde $n =$ inteiro, diferente de zero, $= 1, 2, 3, \dots$), conforme a seguinte representação para o átomo de de Broglie.



Assim, o momento angular do elétron em uma órbita circular e estacionária somente poderá apresentar valores múltiplos de $h/2\pi$, ou seja, deve ser quantizado.

Conclui-se que enquanto Niels Bohr postulou o momento angular orbital do elétron como partícula no átomo de hidrogênio, de Broglie utilizando um formalismo ondulatório para o elétron, pode prever a quantização de $p\theta$. A previsão de de Broglie resultou da imposição de que uma onda estacionária está associada a um estado estável de energia no átomo de hidrogênio.

A mecânica quântica foi construída com base no conceito de partícula-onda, principalmente considerando o elétron como onda. Born, Heisenberg e Jordan (1925) utilizaram cálculo matricial, que opera com um conjunto de coordenadas de um sistema de osciladores que representa cada átomo e Erwin Schrödinger (1926), mediante a utilização de cálculo diferencial, optou pela substituição de equações de movimento da mecânica clássica, pela equação de onda $H\Psi = E\Psi$. Schrödinger, físico austríaco, demonstrou a equivalência entre as duas formas da mecânica ondulatória e assim compartilhou o prêmio Nobel de Física de 1933 com o físico francês P. A. M. Dirac, por seus trabalhos sobre mecânica quântica.

1.13.6 O significado de Ψ

É possível se estabelecer uma correspondência entre os conceitos ondulatórios e corpusculares. Podemos determinar a intensidade de um feixe de elétrons a partir de um ponto de vista corpuscular como uma quantidade proporcional à densidade do feixe, ou seja, o número de elétrons por cm^3 . Considerando o conceito de onda e como a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado da sua amplitude, a intensidade do feixe de elétrons deve ser também considerada proporcional a Ψ^2 . Mais precisamente, $|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$. Ψ^* se refere ao complexo conjugado de Ψ , pois a função de onda é uma quantidade complexa e assim, $|\Psi|^2$ adquire o significado de densidade. Multiplicando $|\Psi|^2$ pela carga do elétron e dV , que é um elemento de volume, obtemos um valor que se refere à carga desse elemento de volume, $e|\Psi|^2 dV$. Integrando em todo o volume, obtemos a carga desse volume.

Para ter significado físico a função de onda deve ser normalizada, de modo que a magnitude dessa carga seja igual à carga do elétron, ou seja, $\int |\Psi|^2 dV = 1$, que é conhecida como condição de normalização. De acordo com Born, $|\Psi|^2 dV$ se refere à probabilidade de se encontrar um elétron em um elemento de volume dV . Portanto $|\Psi|^2$ é denominada densidade de probabilidade. A condição de normalização indica que a probabilidade de encontrar um elétron no átomo é igual a um.

A partir da interpretação probabilística de Ψ , conclui-se que a posição ou a trajetória de um elétron não pode ser determinada com precisão, como era prevista pela mecânica clássica. Portanto, calculando $|\Psi|^2$ podemos determinar a probabilidade de encontrar o elétron em um dado ponto no espaço atômico. Esta característica da teoria quântica assume a forma do princípio de incerteza de W. Heisenberg (1927), que surgiu da necessidade de se considerar, simultaneamente, a característica partícula-onda para o elétron.

1.13.7 O princípio de incerteza de Heisenberg

A mecânica quântica foi estruturada através de postulados, entre eles destacamos o postulado do valor médio. Considerando um operador α e um conjunto de sistemas idênticos, caracterizados pela função Ψ_s , que não é uma autofunção desse operador, caso sejam realizados uma série de experimentos nos diferentes membros do conjunto, de uma propriedade correspondente ao operador, o mesmo resultado não será reproduzido, ou seja, ocorrerá uma distribuição de valores, sendo o valor médio ($\langle \rangle$) dado pela equação (a):

$$\langle \hat{\alpha} \rangle = \frac{\langle \Psi_s | \hat{\alpha} | \Psi_s \rangle}{\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle} \quad (a)$$

Utilizando esse postulado para o operador p_x (operador para o momento de uma partícula na direção x), resulta na seguinte equação:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x \rangle_1 &= \frac{\int_0^a \Psi_1 \hat{p}_x \Psi_1 dx}{\int_0^a \Psi_1^2 dx} \\ &= \frac{\left[\frac{2}{a} \right] \int_0^a \text{sen} \frac{\pi x}{a} \left(-i\hbar \frac{\pi}{a} \right) \cos \frac{\pi x}{a} dx}{1} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Portanto, a média entre um grande número de medidas sobre esse operador, no conjunto de sistemas iguais, é zero.

Considerando agora o quadrado do momento na direção x, o operador apropriado para esta situação é $-(\hbar/2\pi)^2 [d^2/dx^2]$. Aplicando este operador em Ψ_s , obtém-se a equação.

$$-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \text{Asen} \frac{\pi x}{a} = +\hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2} \text{Asen} \frac{\pi x}{a}$$

Portanto, Ψ_s é uma autofunção de p_x^2 e uma série de medidas deste operador em um conjunto de sistemas idênticos, irá sempre dar o mesmo resultado, ou seja, o mesmo autovalor.

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle_1 &= (\hbar/2\pi)^2 [\pi^2/a^2] \\ &= 2mE_1 \end{aligned}$$

Realizando a raiz quadrada, resulta na equação (b).

$$\langle p_x \rangle_1 = \pm \sqrt{2mE_1} \quad (b)$$

O resultado da equação (a) quando comparado à equação (b) parece que chegamos a um dilema! A equação (a) indica que o valor médio de $\langle p_x \rangle_1 =$ zero, entretanto a equação (b) sugere $\langle p_x \rangle_1 = \pm \sqrt{2mE_1}$. A aparente contradição fica esclarecida quando se considera o postulado anterior. O postulado garante que a partir de um grande número de determinações de p_x irá resultar em $\langle p_x \rangle_1 = -\sqrt{2mE_1}$ e às vezes em $+\sqrt{2mE_1}$, sendo o valor médio de p_x igual à zero. Portanto, não se pode prever se um resultado experimental irá conter o sinal + ou o sinal - em $\sqrt{2mE_1}$, existindo uma *incerteza* sobre o momento, sendo que a magnitude dessa incerteza é igual a $2\sqrt{2mE_1}$. Considere agora uma partícula em uma caixa de uma dimensão, livre para se mover na direção x. Caso se conheça que a partícula se encontra em um estado Ψ_s a única garantia com relação à posição da partícula é que ela se encontra na caixa, sendo o produto da incerteza na posição e no momento da partícula dado pela equação (c).

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p \geq h \quad (c)$$

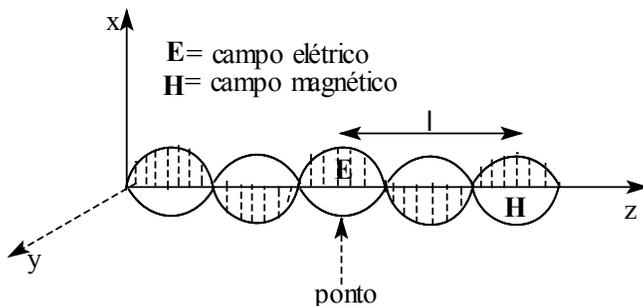
Na equação (c), a = comprimento da caixa. Sendo $n = 1$ (estado fundamental),

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx h \quad (d)$$

A equação (d) representa o *princípio* de incerteza de Heisenberg, que normalmente assume a seguinte redação: “a determinação simultânea da posição e do momento de uma partícula não pode ser mais exata que o valor da constante de Planck”. A constante de Planck é um número muito pequeno ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js), ficando evidente que o princípio de incerteza não se aplica em sistemas com grandes dimensões e contendo partículas com grandes massas. Como consequência do princípio de incerteza o elétron, como partícula, não poderia ser caracterizada de maneira tão precisa, como ocorre no modelo de Bohr.

1.13.8 Propriedades da luz

É correto considerar, de acordo com o modelo quântico, a luz com propriedades de *partícula e de onda*. Ondas de luz consistem de campos elétrico (E) e magnético (H) em oscilações perpendiculares à direção de propagação da onda, conforme ilustrado a seguir. É esse conjunto de campos oscilantes que, ao interagir com os núcleos e os elétrons de uma molécula, resulta na transferência de energia para a molécula. Essas oscilações ocorrem em diferentes planos. Luz polarizada ocorre no caso das oscilações do campo magnético se realizar em um único plano. A partir da análise do espectro de um composto e a partir do conhecimento de *modelos sobre ligação química*, podemos conhecer em detalhes a estrutura eletrônica do composto.



O comprimento de onda (λ) corresponde à distância entre duas cristas de uma onda, e frequência (ν) corresponde ao número de vezes por segundo que a crista passa por um ponto no eixo de coordenada z . A seguinte equação apresenta a relação entre λ e ν : $\lambda \nu = c$

A velocidade da luz (c) no vácuo é igual a $2.9973 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$, mas, em outro meio, a velocidade da luz = c / n , em que n = índice de refração do meio. Quando a luz passa de um meio para outro com diferente índice de refração, o valor de n não muda, mas l muda, de modo a se acomodar aos diferentes valores de c .

No enfoque da teoria corpuscular, a luz é constituída de partículas discretas, denominadas fótons. Sendo a energia do fóton ($E = h \nu$), define-se $\bar{\nu}$, denominado número de onda, que normalmente é expresso em cm^{-1} , dado por $\bar{\nu} = 1 / \lambda$, em que h = constante de Planck = $6,636 \times 10^{-34}$ Js.

Luz apresenta momento (quantidade de movimento) dado pela equação $P = E/c$ em unidades $h/2\pi$. Por outro lado, abordando a luz na forma de onda, define-se densidade de energia p (energia por unidade de volume), através da seguinte equação, onde E_0 é a constante dielétrica do espaço livre ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$) e E é o *coeficiente de extinção molar médio*, com unidades $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ que será utilizado na espectroscopia.

$$p = E_0 \varepsilon^2$$

A intensidade, I , de uma onda eletromagnética está relacionada com a energia por unidade de tempo que cruza uma unidade de superfície quadrada ($\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$), sendo dada através da densidade de energia vezes a velocidade da onda, de acordo com a seguinte equação.

$$I = cE_0 \varepsilon^2$$

1.13.9 Equação de onda

O campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética é descrito pela seguinte equação, onde, E = coeficiente de extinção molar médio.

$$E = \varepsilon_0 \cos(2\pi z / \lambda * 2\pi \nu t)$$

Esta equação define uma onda na forma real, com amplitude máxima, comprimento de onda (λ) e frequência (ν) deslocando-se na direção z . O fator $2\pi \nu t$ fixa a velocidade da onda em $c = \lambda \nu$. Às vezes é necessária a utilização da forma complexa da equação de onda, ou seja, devemos considerar também a parte imaginária da função de onda. Utilizando a *Identidade de Euler*, $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$, onde $i = \sqrt{-1}$ pode-se expressar a forma complexa através da seguinte equação, onde a forma real da onda (equação anterior) corresponde à parte real da equação complexa.

$$\Psi (z, t) = E_0 e^{2\pi i (z/\lambda - \nu t)}$$

$$= \underbrace{E_0 \cos [2\pi(z/\lambda - vt)]}_{\text{parte real}} + i \underbrace{E_0 \text{sen}[2\pi(z/\lambda - vt)]}_{\text{parte imaginária}}$$

1.14 O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO E O MODELO DE SCHRÖDINGER

Baseado em observações do espectro do átomo de hidrogênio Niels Bohr postulou um modelo dinâmico para o átomo. Com esse modelo Bohr foi capaz de interpretar o espectro do átomo de hidrogênio na ausência de um campo magnético, entretanto, na presença de um campo magnético o espectro torna-se complicado devido ao efeito observado por Zeeman (1896) e a teoria de Bohr não mais funciona. Pieter Zeeman, físico holandês, compartilhou com Lorentz, também físico holandês, o prêmio Nobel de Física em 1902.

Do mesmo modo, quando se consideram os átomos e/ou íons multieletrônicos são necessárias outras variáveis, tornando o modelo de Bohr impossível de ser utilizado. Assim como Louis de Broglie (1924) sugeriu uma natureza dual de partícula-onda para o elétron, W. Heisenberg (1927), através do princípio da incerteza, introduziu a ideia que embora o elétron possa ser considerado uma partícula, pois possui massa, não poderia ser descrito de maneira tão precisa quanto aquela indicada pelo modelo simples de Bohr. Essas duas considerações, ou seja, a hipótese de de Broglie e o princípio de incerteza de Heisenberg, foram fundamentais para o estabelecimento do modelo quântico para o átomo.

Para descrever o comportamento de partículas subatômicas, em complemento à mecânica clássica, que descreve o comportamento de objetos macroscópicos, Erwin Schrödinger (1926) propôs a equação de onda $\hat{H}\Psi = E\Psi$. A equação de Schrödinger indica que um operador de energia, denominado hamiltoniano, operando sobre uma função de onda, resgata essa função de onda e estabelece a energia do sistema. Para ondas reais, Ψ , corresponde a amplitude da onda, sendo a intensidade de ondas de luz dada pelo quadrado da amplitude, Ψ^2 . Para se determinar Ψ é necessário resolver a equação de Schrödinger. A mecânica ondulatória de Schrödinger é representada por uma equação diferencial de segunda ordem, envolvendo derivadas parciais. Utilizamos a equação de Schrödinger, para uma partícula como o elétron no átomo de hidrogênio, da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V_{\psi} \Psi = E_T \Psi$$

Sendo, $\nabla^2 = \text{laplaciano}$,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$- \hbar^2 / 8\pi^2 m \nabla^2 \Psi + V\Psi = E_T \Psi$$

Onde, h = constante de Planck

m = massa da partícula

V = componente de energia potencial

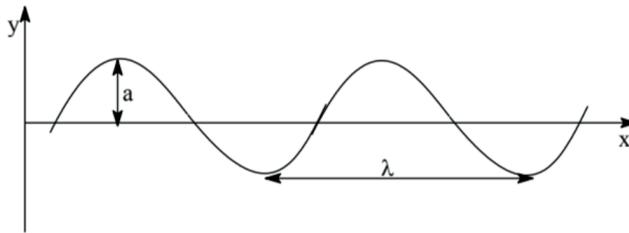
E_T = energia total

x, y, z = coordenadas

Ψ = função de onda

Para efeito de ilustração no texto e para contribuir com a formação dos alunos, será apresentada a dedução da equação de Schrödinger.

Ondas eletromagnéticas são caracterizadas pelos parâmetros, a = amplitude da onda e λ = comprimento de onda, conforme a representação de uma onda monocromática se propagando na direção x e a correspondente equação de onda.



$$\partial^2 a / \partial x^2 + \partial^2 a / \partial y^2 + \partial^2 a / \partial z^2 + (2\pi/\lambda)^2 a = 0$$

Para se obter a equação de Schrödinger, a é substituído por Ψ e λ é substituído pela relação de de Broglie, $\lambda = h / p$, onde $p = mv$, indica o momento da partícula.

$$\partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2 + 4\pi^2 / h^2 p^2 \Psi = 0$$

Para uma partícula em movimento, por exemplo, o elétron no átomo de hidrogênio, em um campo de potencial, a energia total é dada por $E_T = E_C + E_p$.

$$E_T = p^2 / 2m + V_{x,y,z} \Rightarrow p^2 = 2m [E_T - V_{x,y,z}]$$

$$\partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2 + 8\pi^2 m / h^2 [E_T - V_{x,y,z}] \Psi = 0$$

Ou

$$(-\hbar^2/8\pi^2 m) \partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2 + (V_{x,y,z}) \Psi = 0$$

ou

$$(-\hbar^2/8\pi^2 m) \nabla^2 \Psi + V_{x,y,z} \Psi = E_T \Psi$$

ou

$$\hat{H} \Psi = E_T \Psi$$

O átomo de hidrogênio e íons do tipo He^+ , Li^{2+} etc., (isoeletrônicos ao átomo de hidrogênio) podem ser estudados impondo-se as mesmas condições de contorno e representam uma situação considerada simples. Essas espécies químicas apresentam carga nuclear $+Ze$, massa M e um elétron de carga $-e$, com massa m , portanto, o potencial coulômbico do núcleo apresenta simetria esférica. Como o átomo de hidrogênio pode ser considerado como um sistema centrossimétrico, ou seja, um elétron e um próton no átomo, ao invés do sistema de coordenadas cartesianas, convém resolver a equação de Schrödinger mediante a utilização do sistema de coordenadas esféricas polares. As coordenadas *esféricas polares* e as suas relações com o sistema cartesiano de coordenadas encontram-se representadas na Figura 1.

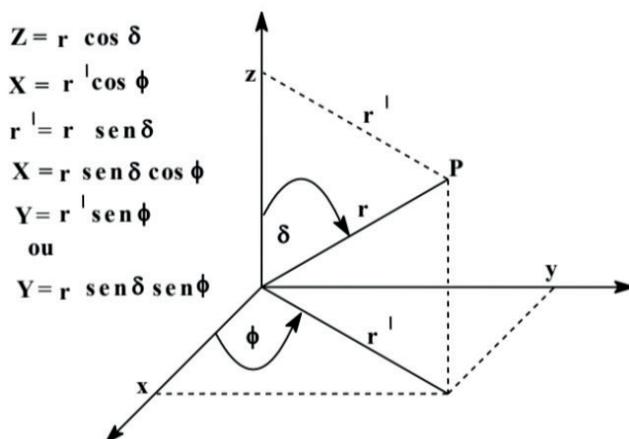


Figura 1. Coordenadas *cartesianas* e *esféricas polares* de um ponto P. Um elemento de volume em P $\Rightarrow d\tau = dx dy dz = r^2 \text{ sen } \delta dr d\delta d\phi$. r = raio; δ = colatitude; ϕ = azimute.

Em coordenadas cartesianas (retangulares), um ponto $P(x, y, z)$ é definido por 3 distâncias sobre 3 eixos mutuamente perpendiculares, mas no sistema de coordenadas esféricas polares um ponto $P(r, \delta \text{ e } \phi)$ é definido por 2 ângulos e uma distância. Desse modo o laplaciano, no sistema de coordenadas esféricas polares é dado pela seguinte equação:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{ sen } \delta} \frac{1}{\delta} \left(\text{sen } \delta \frac{\partial}{\partial \delta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{ sen}^2 \delta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Resolvendo a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, surgem os números quânticos n , l , e m que especificam a função de onda e assumem os seguintes valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots \Leftrightarrow \text{Número quântico principal, que determina a energia total.}$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2}$$

Observe que esta equação é idêntica a equação para a quantização da energia deduzida por Niels Bohr para o átomo de hidrogênio. A seguir se encontram os significados para os números quânticos l e m .

$l = 0, 1, 2, \dots \Leftrightarrow$ Número quântico azimutal, que determina o momento angular orbital total, M .

$$M = [l(l+1)(h/2\pi)]^{1/2}$$

m ou $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \Leftrightarrow$ Número quântico magnético, que determina a componente z do momento angular, $M_z = m(h/2\pi)$.

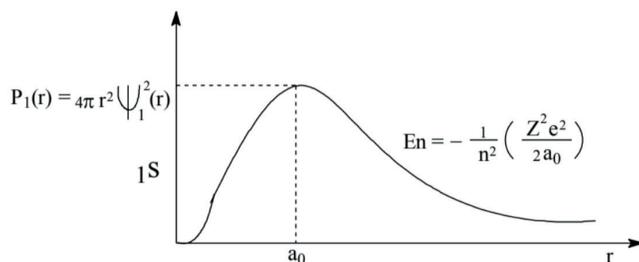
O sinal de m indicará se a componente z do momento angular (M_z) irá apontar no sentido positivo ou negativo da coordenada z . m pode ser medido quando se registra o espectro do átomo na presença de um campo magnético. Sendo M_z uma componente do momento angular (M) do elétron, portanto o valor absoluto de M_z não pode exceder o valor de M , ou seja, $|M_z| \leq \sqrt{l(l+1)}$. $|M_z|$ corresponde ao número de planos nodais da função de onda que representa o elétron no átomo, $\Psi_{(R, \theta, \phi)}$, que são perpendiculares ao plano xy .

Neste ponto, podemos fazer outra comparação entre o modelo de Bohr, para o átomo de hidrogênio e o modelo quântico. No modelo de Bohr o movimento do elétron é planar, sendo o momento angular (p_θ) igual a um número, ou seja, um escalar, dado em função de n ($n = 1, 2, 3, \dots$). $p_\theta = nh / 2\pi$ ou $p_\theta = n\hbar$. No modelo quântico, o movimento planar não é permitido. Se o elétron for confinado no plano xy , por exemplo, a componente z da posição do elétron e a sua velocidade seriam zero, o que viola o princípio de incerteza. Entretanto, para movimentos não planares (modelo quântico), o momento angular é um vetor de componentes M_z , M_y e M_x . Fixando M_z (componente de M no eixo de coordenada z) coincidente com p_θ , para se fazer uma comparação com o movimento planar no modelo de Bohr, $M_z = p_\theta = n\hbar$, ou seja, no modelo quântico p_θ depende de m .

1.14.1 Orbitais no átomo de hidrogênio

Para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, admite-se Ψ como um produto de duas funções: $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$. Uma delas é função de R_r e irá representar as coordenadas radiais; A outra função $\Theta \delta \Phi_\phi$ irá descrever a parte angular da função de onda. Em uma visão clássica o espaço em volta do núcleo do átomo de hidrogênio foi considerado esférico. Sendo duas esferas espaçadas de uma distância infinitesimal dr , a

probabilidade de se encontrar o elétron entre uma esfera de raio r e a próxima esfera com raio $r + dr$, ou seja, a probabilidade por unidade de volume ($\Psi_{1(r)}^2$), multiplicada pelo volume infinitesimal dessa esfera ($4\pi r^2 dr$), resulta na função de distribuição de probabilidade, $P_{1(r)} = 4\pi r^2 (\Psi_{1(r)}^2)$. Esta função de distribuição de probabilidades, ou função de distribuição radial, para a variável r , se refere a probabilidade de se observar o elétron a uma distância r da origem (núcleo do átomo), sem considerar os ângulos δ e Φ . O gráfico dessa função para o estado fundamental do átomo de hidrogênio se encontra a seguir.



Podemos indicar as seguintes observações:

- I. Em $r = 0$, no núcleo, a probabilidade $P_1(r) = 0$, o elemento de volume = zero;
- II. À medida que r aumenta dr entre as esferas aumenta, de modo a compensar o decréscimo exponencial de $\Psi_1^2(r)$, portanto, $P_1(r)$ aumenta até atingir um máximo que corresponde ao raio de Bohr (a_0). a_0 corresponde ao valor mais provável de se encontrar o elétron em um raio r ;
- III. Em grandes valores de r , o decréscimo de $\Psi_1^2(r)$, passa a ser dominante e $P_1(r)$ tende a zero.

Comparando os resultados previstos pela teoria quântica com as previsões de Bohr, para o átomo de hidrogênio no estado fundamental, enquanto Bohr fixa a órbita do elétron em a_0 , a teoria quântica prevê uma distribuição de probabilidades de se encontrar o elétron em torno de a_0 . Os resultados da teoria quântica estão de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg.

Os gráficos na Figura 2 se referem às densidades de probabilidade radial $4\pi r^2 R^2$, em função da distância r para orbitais atômicos dos subníveis **s**, **p** e **d**. Os valores apresentados na Figura 2 caracterizam a probabilidade de se encontrar o elétron em uma fina camada esférica, de raio r , em volta do núcleo. Esta probabilidade é proporcional a $4\pi r^2 R^2(r) dr$, onde dr é a espessura da camada.

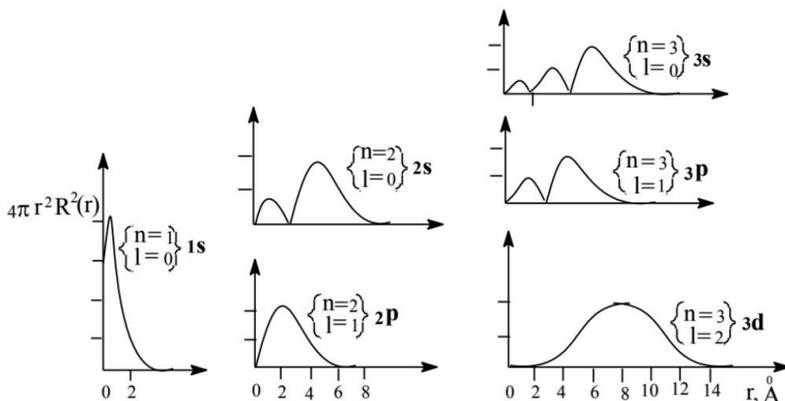


Figura 2. Gráficos da distribuição radial $4\pi r^2 R^2$ em função da distância r do núcleo para orbitais dos subníveis **s**, **p** e **d** no átomo de hidrogênio.

Portanto, a função $4\pi r^2 R^2$, denominada de *função de distribuição radial*, relaciona a probabilidade de se encontrar o elétron em um elemento de volume, dt , de uma camada esférica a uma distância r do núcleo do átomo. Observe na Figura 2, que um elétron em orbital 2s apresenta maior probabilidade de se encontrar mais perto do núcleo que um elétron em subnível 2p. Isto significa que orbitais dos subníveis 2s e 2p não apresentam a mesma energia em átomos multieletrônicos. Outras observações podem ser destacadas a partir da análise da Figura 2: a) considerando o número total de nodos na função de onda = $n - 1$ pode-se prever zero nodo relativo à parte angular de orbitais s e um nodo para orbitais do subnível p.

Um nodo significa a região do átomo onde a função de onda apresenta valor = zero; b) a dimensão do orbital aumenta à medida que n aumenta; c) somente orbitais s apresentam uma densidade finita de carga em relação ao núcleo do átomo, sendo assim, o orbital 2s, que é mais interno, terá menor energia em relação aos orbitais do subnível 2p. Quando se imagina o elétron como partícula, apoiado na hipótese de dualidade partícula-onda fica difícil se conceber um plano ou superfície nodal. Devemos lembrar que o conceito de plano nodal surge do tratamento ondulatório de Schrödinger para a estrutura do átomo de hidrogênio e assim devemos evitar a imagem clássica do elétron como partícula.

A Figura 2 demonstra a diferença fundamental entre a concepção de Bohr e Schrödinger para a estrutura do átomo: de acordo com Bohr o elétron se move em órbitas determinadas, mas de acordo com a teoria quântica o elétron pode se encontrar, com diferentes probabilidades, em qualquer lugar da eletrosfera, sendo cada *orbital*, que corresponde à parte angular de Ψ , representado por uma função de onda específica. Surge, então, um problema de interpretação com relação à representação da dependência angular de Ψ , para um valor constante de r . Em alguns livros básicos de Química ocorre uma interpretação errada desses orbitais como “representando a pulverização do elétron em volta do núcleo”.

Devemos lembrar novamente que os orbitais atômicos surgem do tratamento ondulatório de Schrödinger para o elétron e assim, devemos novamente evitar a imagem clássica do elétron como partícula. Os gráficos (em coordenadas esféricas polares) das funções $\theta\phi(l, m)$ estão apresentados nas figuras 3, 4 e 5, para orbitais dos subníveis **s** e **p** e **d** onde preto nos lóbulos dos orbitais corresponde à sinal +, enquanto que branco nos lóbulos dos orbitais representa sinal -, referindo-se à parte angular da função de onda naquelas direções ou planos. O sinal da função de onda terá importância para a Química quando se consideram os aspectos de simetria dos orbitais atômicos. Serão utilizadas as letras **g** e **u** representando as palavras, em alemão, **gerade** e **ungerade** para indicar se a função é simétrica (par) ou antissimétrica (ímpar) em relação à operação inversão através de um centro de simetria, no caso o núcleo atômico. Assim, as letras **g** (orbitais **s** e **d**) e **u** (orbitais do subnível **p**) tornam-se significativas quando se analisa a possibilidade de enlace de orbitais para a ligação química.

As letras utilizadas para designar orbitais atômicos **s, p, d, f, g, h...**, foram escolhidas por razões históricas, ou seja, as quatro primeiras coincidem com a primeira letra da designação em inglês das séries espectrais (**s**harp, **p**rincipal, **d**ifuse, **f**undamental) dos metais alcalinos, sendo que as letras g, h, ... , foram utilizadas por estar no alfabeto, logo após a letra f.

A função $\theta\phi(0,0)$, correlacionada ao orbital 1s, é constante ($1/\sqrt{4\pi}$), tendo o mesmo valor independentemente do ângulo δ e ϕ , portanto a distribuição do elétron apresenta simetria esférica em volta do núcleo (Figura 3). Para outros níveis de energia, orbitais ns apresentam simetria esférica. O sinal positivo indica que esta função é sempre positiva. A função relacionada com o orbital 2pz é dada pela equação $\theta\phi(1,0) = \sqrt{3/4\pi} \cos\delta$. O orbital caracterizado por esta função apresenta valor máximo em $\delta = 0^\circ$ e $\delta = 120^\circ$ e será zero em $\delta = 90^\circ$. A função é positiva em um lado do plano xy e negativa do outro lado. Deve-se observar, na Figura 3, que o orbital 2pz apresenta um plano nodal perpendicular ao eixo de simetria, sendo considerado *antissimétrico* com respeito à reflexão no plano xy.

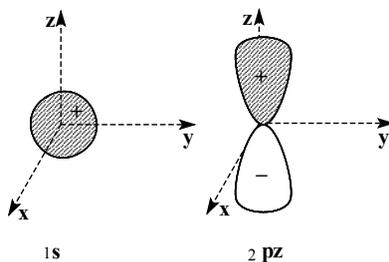


Figura 3. Dependência angular de orbitais 1s e 2pz no átomo de hidrogênio. Para se obterem gráficos tridimensionais, basta girar a figura no eixo z.

As funções $\theta\phi(1, \pm 1)$, em que A é um *fator de normalização*, são denominadas respectivamente de orbitais p_x e p_y (Figura 4), apresentam a mesma forma geométrica que o orbital p_z , exceto que o máximo na densidade de elétrons encontra-se paralelo aos eixos x e y , respectivamente.

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} [\theta\phi(1, 1) + \theta\phi(1, -1)] = A \sin \delta \cos \phi$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} i [\theta\phi(1, 1) - \theta\phi(1, -1)] = A \sin \delta \sin \phi$$

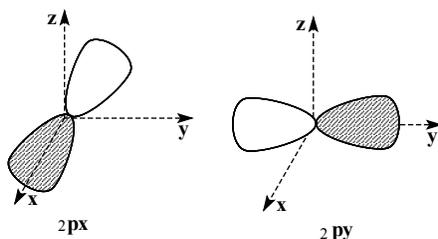


Figura 4. Contorno da densidade de probabilidade para os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ no átomo de hidrogênio. Para se obterem gráficos tridimensionais, basta girar as figuras no eixo z .

Devemos observar, na Figura 4, que esses orbitais apresentam um plano nodal perpendicular ao eixo de simetria e são considerados *antissimétricos* com respeito à reflexão nos planos yz e xz , respectivamente.

Os orbitais p_x , p_y e p_z estão relacionados, de maneira arbitrária, aos números quânticos $m_l = +1, 0$ e -1 . A designação p_x , p_y e p_z está relacionada com a forma real da função de onda, enquanto que os valores de m_l se referem às formas complexas de Ψ . Funções de onda são complexas, ou seja, apresentam partes real e imaginária. Em uma visão clássica a forma complexa do orbital, com m_l específico, está relacionada ao elétron como partícula circulando em volta do núcleo, ou seja, como se fosse uma onda circulante de de Broglie. A forma real do orbital está relacionada com uma “onda parada”, portanto não corresponde à ideia de uma partícula circulando.

Portanto, para facilitar a imagem física de um átomo livre (H , por exemplo), podemos utilizar a visão clássica da forma complexa, pois o elétron está livre para circular no átomo, mas em uma molécula (H_2 , por exemplo) em que os átomos estão ligados e os elétrons estão mais concentrados em uma determinada região do espaço, como em uma ligação química, utilizamos a forma real, porém como veremos no modelo para ligação química, através da teoria do orbital molecular, os elétrons são livres para circular nesses orbitais moleculares.

Um orbital com $m_l = +1$ (forma complexa de Ψ) é proporcional a $e^{i\phi}$ e aquele orbital com $m_l = -1$ é proporcional a $e^{-i\phi}$, sendo ambos complexos. Lembrando que através da identidade de Euler, $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ e $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$, onde $i = \sqrt{-1}$. Portanto,

realizando combinações lineares, obtemos funções reais, ou sejam: $e^{i\phi} + e^{-i\phi} / 2 = \cos\phi = px$ e $e^{i\phi} - e^{-i\phi} / 2 = \text{sen}\phi = py$. Combinações lineares são aceitas pela teoria quântica para a solução da equação de Schrödinger.

Orbitais do subnível **nd** apresentam $l = 2$ e cinco valores possíveis para m_l (+2, +1, 0, -1, -2). Esses orbitais apresentam, por causa dos compostos dos elementos de transição, grande importância em Química Inorgânica. Na Figura 5 estão representados os gráficos, em coordenadas esféricas polares, dos orbitais **s**; p_x, p_y, p_z ; **dz², dxz, dxy, dyz** e **dx²-y²**. Os orbitais do subnível **p** encontram-se dirigidos paralelos aos eixos x, y e z, enquanto que os orbitais do subnível **d** (dz², que se encontra no eixo z; dxz, dxy e dyz, que se encontram, respectivamente, nos planos xz, xy e yz e o orbital dx²-y², se encontra nos eixos x e y). As seguintes equações referem-se aos orbitais do subnível nd, sendo A = fator de normalização.

$$dz^2 = A (3\cos^2 \delta - 1) ;$$

$$dxz = A \text{sen}\delta \cos\delta \cos\phi ;$$

$$dxy = A \text{sen}\delta \cos\delta \text{sen}\phi$$

$$dx^2-y^2 = A \text{sen}^2\delta \cos 2\phi ;$$

$$dxy = A \text{sen}^2\delta \text{sen} 2\phi$$

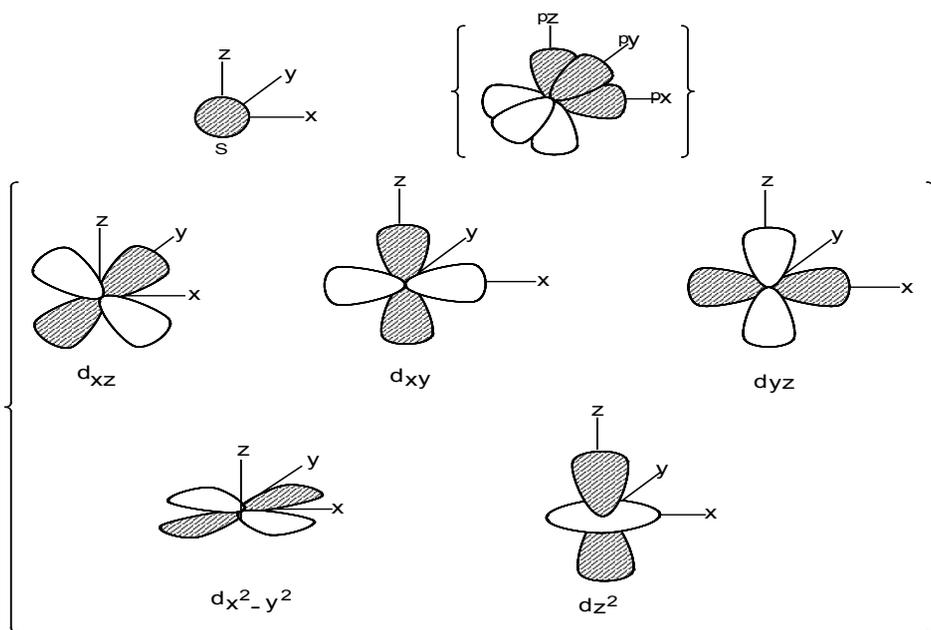


Figura 5. Representação dos orbitais **s**; p_x, p_y, p_z e de orbitais do subnível **nd** no átomo de hidrogênio. Para se obter gráficos tridimensionais, basta girar as figuras no eixo z.

Orbitais atômicos recebem nomes de acordo com sua função cartesiana. A função $\Psi_{n,l,m}$ (sendo $n = 3$, $l = 2$ e $m = \pm 2$ ou $\Psi_{3d_{xy}}$), por exemplo, tem origem na transformação da função de onda da forma polar para a forma cartesiana.

$$\Psi_{3,2,\pm 2} = (\sqrt{15 / 16\pi}) \sin^2\delta \sin 2\phi$$

$$\alpha R^2 \sin^2\delta \sin 2\phi \quad (\sin 2\phi = 2 \sin\phi \cos\phi)$$

$$\Psi_{3,2,\pm 2} \propto R^2 \sin^2\delta \sin\phi \cos\phi.$$

$$= R \sin\delta \cos\phi \times R \sin\delta \sin\phi \quad (\text{ver a Figura 1})$$

$$\Psi_{3,2,\pm 2} = x * y \Rightarrow 3d_{xy}$$

A notação abreviada $d\mathbf{z}^2$ é normalmente utilizada para o orbital $d^2z^2 - x^2 - y^2$, pois ambas as funções são equivalentes.

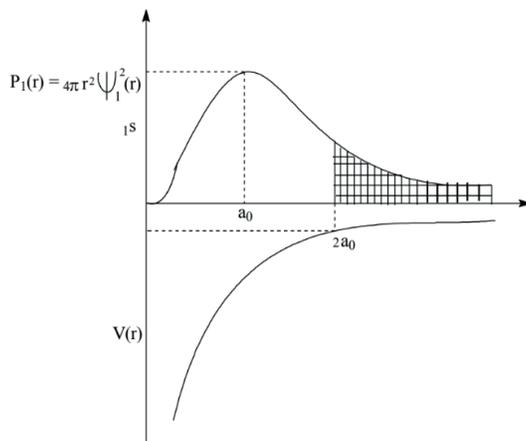
Considerando ser impossível uma solução exata da equação de Schrödinger para átomos multieletrônicos, utilizam-se, em primeira aproximação, os orbitais do átomo de hidrogênio para representar a dependência angular de todos os átomos ou íons. Portanto, estudamos química como uma ciência aproxima, por limitações matemáticas.

1.15 O EFEITO TÚNEL

Com a distribuição de probabilidades para o elétron a teoria quântica oferece uma explicação para o termo clássico “efeito túnel”. Em termos clássicos uma partícula atinge um ponto de tunelamento quando a energia potencial dessa partícula torna-se igual à energia total. Nessa situação a energia cinética e conseqüentemente a velocidade da partícula clássica seria igual à zero, o que levaria a uma violação do princípio de incerteza, e nesse ponto a partícula ficaria presa a uma barreira de potencial. Para explicar o efeito túnel, em termos clássicos, para $r > 2a_0$, seria necessário admitir a possibilidade de energia cinética negativa o que seria absurdo.

Entretanto, pelo modelo quântico e considerando o princípio de incerteza de Heisenberg, uma medida do momento da partícula levaria a uma incerteza e conseqüentemente o valor da energia cinética também seria incerto e assim não haveria problemas quanto à conservação da energia.

De acordo com a teoria quântica, para um elétron do átomo de hidrogênio, no estado fundamental, o tunelamento ocorreria quando $V(r) = -e^2 / r = -e^2 / 2a_0$, ou seja, quando $r = 2a_0$. Considerando a função de distribuição de probabilidade, $P_1(r)$, pode-se observar um valor diferente de zero para $r > 2a_0$, entretanto conforme a seguinte representação, de acordo com a teoria quântica o elétron tem acesso à região proibida pela teoria clássica. O efeito túnel foi incorporado na teoria quântica e o argumento de tunelamento do elétron tem sido utilizado para explicar algumas reações rápidas de transferência de elétrons na química redox.



1.16 SPIN DO ELÉTRON

Antes do desenvolvimento da teoria quântica, S. Goldsmid e G. Uhlenbeck (1925) ao analisar o espectro do átomo de sódio, que apresenta duas linhas (as linhas D do sódio) quando se esperava apenas uma linha, postularam que o elétron deveria apresentar um momento angular intrínseco, que denominaram *Momento Angular Spin*, com valor $1/2(h/2\pi)$. Portanto, independente do movimento orbital e mesmo em um estado s, onde $l=0$ existe um momento magnético.

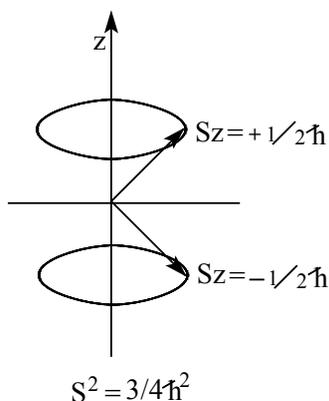
Esse efeito já havia sido observado por Stern e Gerlach em 1922 para os átomos de prata e de sódio, como será apresentado em seguida. Goldsmith e Uhlenbeck tentaram relacionar, sem sucesso, essa propriedade com uma possível rotação da partícula em torno do seu eixo. O spin eletrônico foi aceito na teoria quântica, após Schrödinger, a partir do *tratamento relativístico* realizado por Dirac (1928). O spin do elétron pode ser tratado de maneira análoga ao movimento orbital, ou seja, o número quântico s está associado com a magnitude do momento angular total de spin (S) e o número quântico m_s está associado com a sua componente z (S_z), pelas seguintes equações:

$$S^2 = s(s + 1)\hbar^2 \Leftrightarrow s = 1/2$$

$$S_z = m_s \hbar \quad \Leftrightarrow \quad m_s = -s, -s + 1, \dots, +s$$

Portanto, s e m_s são os análogos de spin para l e m , com relação ao momento angular orbital. Como o número quântico de spin apresenta um único valor ($s = 1/2$), portanto $S^2 = 1/2(1/2 + 1)\hbar^2$ ou $S^2 = 3/4\hbar^2$. Desse modo, $m_s = \pm 1/2 \Leftrightarrow S_z = 1/2\hbar$. Assim, existem duas possíveis orientações para o momento angular de spin, ou seja, S_z também é quantizado. A seguir se encontra representada a quantização espacial para o spin do elétron. Desse

modo, m_s juntamente com n , l e m_l , completa o conjunto dos quatro números quânticos necessários para uma descrição completa do átomo de hidrogênio.



Algumas evidências experimentais suportam a hipótese para o spin do elétron, tais como:

- a) A experiência de Stern e Gerlach;
- b) A estrutura fina, incluindo o efeito Zeeman anômalo, do espectro atômico.

1.16.1 A experiência de Stern e Gerlach

A primeira medida direta das projeções do momento magnético de átomos na direção de um campo magnético aplicado ao átomo (M_z), foi realizada por Otto Stern e Walter Gerlach, utilizando um feixe de átomos de prata ou de sódio, conforme esquematizada na Figura 6. A experiência foi idealizada em 1921 e realizada em 1922. Os átomos foram produzidos por evaporação de prata em um forno, em elevada temperatura, e dirigidos para um alvo (uma placa de vidro para o depósito de prata) através de um orifício no forno. Era feito vácuo no sistema de modo a gerar um feixe de átomos. Antes de atingir o alvo, o feixe de átomos passa por um campo magnético não homogêneo.

A previsão seria observar, no alvo de vidro, um depósito de prata na forma de uma linha vertical contínua e a partir do comprimento dessa mancha seria calculado o momento magnético do átomo. O insucesso da previsão clássica para o momento angular do átomo se revelou quando os pesquisadores verificaram que na placa existiam duas manchas pontuais. A experiência de Stern e Gerlach foi plenamente explicada a partir de 1927 com o princípio de exclusão de Pauli e em 1928 quando Dirac expressiu a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, em sua forma relativística, incluindo o número quântico spin com possíveis valores de $+1/2$ (spin α) e $-1/2$ (spin β). Na representação, a bifurcação de um feixe de átomos, registrada no alvo, é provocada pela interação do spin de um dos elétrons do elemento químico com o *campo magnético não homogêneo* aplicado aos átomos.

Por exemplo, os 11 elétrons do átomo de sódio podem ser agrupados em cinco pares mais um elétron desemparelhado ($3s^1$). Este último elétron possui 50% de possibilidade de apresentar spin α e 50% de possibilidade de apresentar spin β o que provoca a bifurcação do feixe de átomos ao interagir com o campo magnético aplicado aos átomos. O elétron desemparelhado potencializa o momento angular de spin, contribuindo de maneira dominante para o momento magnético do átomo. Os pares de elétrons internos ocupam orbitais de modo que as componentes do momento orbital e de spin são canceladas. A contribuição nuclear é desprezada na interpretação da experiência de Stern e Gerlach, pois o momento magnético nuclear é desprezível quando comparado com o momento intrínseco do elétron.

Estas observações estão de acordo com a teoria quântica que admite $s = \frac{1}{2}$ ou $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Escolhendo-se, de maneira arbitrária, a direção z como sendo paralela ao campo, resulta em $m_s = +\frac{1}{2}$ na direção $+z$ e $m_s = -\frac{1}{2}$, na direção antiparalela ao campo ($-z$). Outros experimentos com feixes de átomos de hidrogênio, potássio e cobre, demonstraram o mesmo efeito, mas com átomos diamagnéticos como zinco, cádmio, mercúrio e hélio, não há desdobramento.

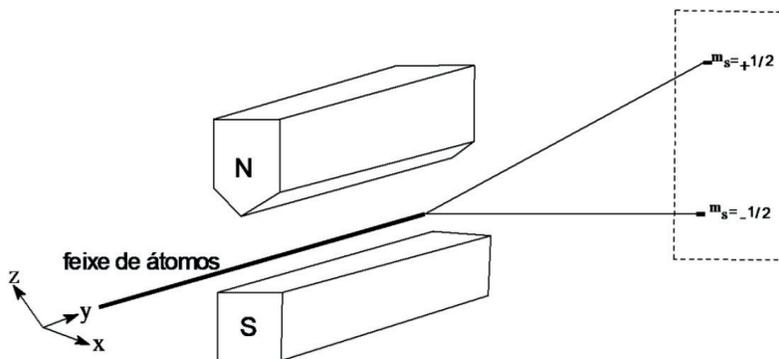
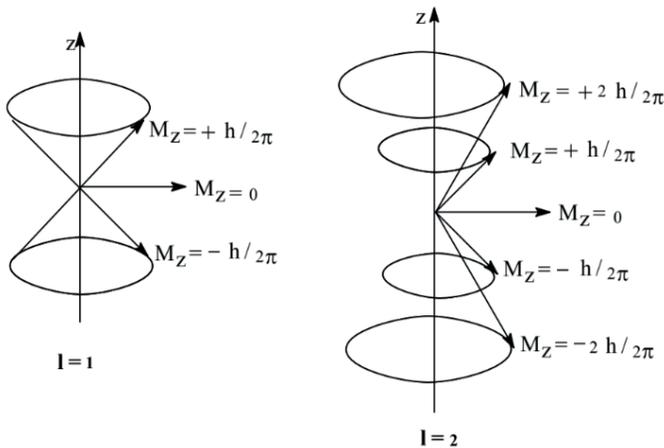


Figura 6. Representação esquemática da experiência de Stern e Gerlach

1.16.2 Quantização espacial do momento angular orbital

Em termos clássicos, o vetor momento angular pode ser orientado em qualquer direção, de modo que a componente M_z pode assumir qualquer valor entre $+M$ (valor máximo) e $-M$ (valor mínimo), na direção z . Na teoria quântica M é limitado pelos valores de l , pois $|M| \leq \sqrt{l(l+1)}$ e M_z dependem de m , pois $M_z = m\hbar$. Esta limitação para a direção do momento angular é denominada *quantização espacial*.

Para $l = 1$ (orbitais do subnível p) podem-se observar 3 projeções e para $l = 2$ (orbitais do subnível d) 5 projeções.

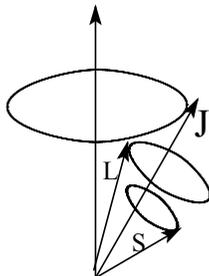


Para $l = 1$, o vetor M deve se encontrar em ambas as superfícies cônicas, ou seja, $m = \pm 1$ ou no plano xy ($m = 0$). Do mesmo modo, quando $l = 2$ o vetor M está restrito a quatro superfícies cônicas ($m = \pm 2, \pm 1$) ou no plano xy ($m = 0$). A escolha do eixo z de quantização é arbitrária, pois se deve obedecer ao princípio de incerteza de Heisenberg, de modo a facilitar a utilização do sistema de coordenadas polares.

1.16.3 Spin do elétron e o acoplamento spin-órbita

Considerando a natureza corpuscular do elétron, este está sujeito a um campo magnético originário do movimento orbital. O campo atua sobre o spin do elétron (momento magnético intrínseco), exercendo uma força sobre a partícula, tentando alinhá-la, de maneira similar a um ímã que tende a se alinhar sobre a ação do campo magnético da terra. Essa força que está no plano formado pelo momento angular orbital (φ_L) e momento de spin (φ_S) exerce um torque perpendicular a esse plano fazendo com que os dois precencionem em torno do vetor $J = L + S$, designado como momento angular total.

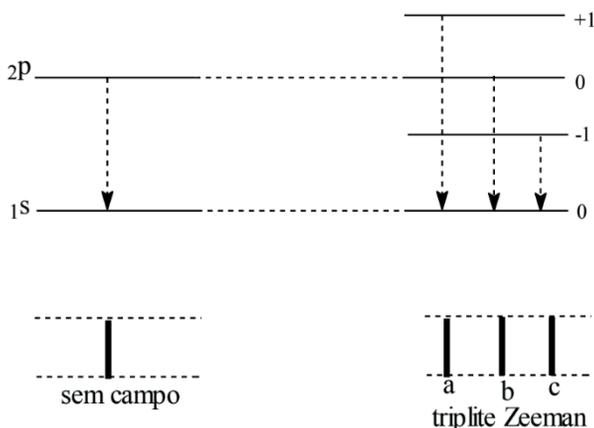
O acoplamento entre L e S , que resulta no momento angular total, faz com que as projeções no eixo z de L e de S (L_z e S_z) variem, mas J_z permanece constante.



A existência desse acoplamento implica no desdobramento dos níveis de energia, resultando em mais linhas espectrais.

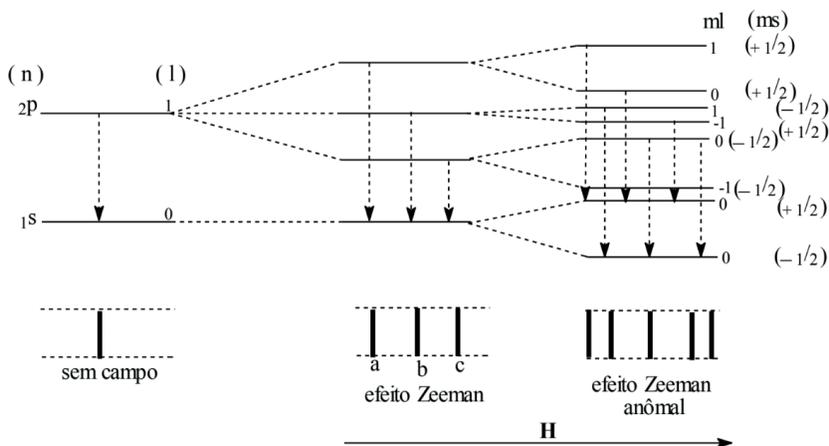
1.17 O EFEITO ZEEMAN

Pieter Zeeman observou em 1896 o efeito da aplicação de um campo magnético no espectro do átomo de hidrogênio. Devido à presença do campo magnético a simetria do átomo de hidrogênio deixa de ser esférica, e os níveis de energia se tornam desdobrados, passando a depender também de m , conforme a seguinte representação. Esse efeito é denominado efeito Zeeman ou "efeito Zeeman normal".



Por esta razão m é considerado número quântico magnético. A observação do efeito Zeeman demonstra a quantização espacial do momento angular orbital.

Quando o triplete Zeeman é observado na presença de um campo magnético muito forte as duas linhas de fora do espectro (a e c), representadas a seguir, são desdobradas em outras duas linhas, totalizando 5 linhas no espectro. Esse efeito é denominado "efeito Zeeman anômalo".



Para interpretar esses efeitos utilizam-se as regras de seleção: $\Delta n =$ arbitrário (qualquer resultado); $\Delta l = \pm 1$; $\Delta m_l = 0, \pm 1$; $\Delta m_s = 0$. O efeito Zeeman anômalo foi explicado considerando-se o acoplamento spin-órbita, a partir do tratamento relativístico introduzido por Dirac em 1928. Esse acoplamento surge de interações entre os momentos magnéticos (J), associados com o momento angular orbital (L) e o momento angular de spin (S) do elétron.

O acoplamento spin-órbita se constitui em um campo interno no átomo, que irá interagir com o campo magnético externo aplicado ao átomo, resultando no desdobramento final dos níveis de energia. Portanto, os níveis que originam as transições a e c, no triplete original de Zeeman, agora na presença de um campo magnético forte, são desdobrados originando as 5 linhas no espectro do átomo de hidrogênio. A observação do efeito Zeeman anômalo demonstra a quantização espacial do spin eletrônico.

1.18 O PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI

Independente da mecânica quântica, o físico austríaco Wolfgang Pauli postulou, em 1925, que “dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos”. Quando a análise de um sistema com mais de um elétron é comparada com resultados experimentais este postulado é necessário como um complemento à equação de Schrödinger. Portanto, um orbital comporta no máximo 2 elétrons com spins contrários. Na linguagem da teoria quântica, o princípio de exclusão de Pauli assume a seguinte redação: “uma função de onda para elétrons deve ser antissimétrica”, ou seja, quando dois elétrons são trocados, deve-se inverter o sinal da função de onda. Como a distribuição da densidade eletrônica, para um dado estado do sistema, é dada pelo quadrado das correspondentes funções de onda, quando dois elétrons são trocados a densidade de distribuição de elétrons não muda. Isto significa que as funções de onda não são afetadas pela troca de elétrons, mas o sinal muda pelo fator -1 . Pauli recebeu o prêmio Nobel de Física em 1945 pelo enunciado do princípio de exclusão.

1.19 ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS E O PRINCÍPIO DE PAULI

A função de onda que atende a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio é representada pela expressão $\Psi_{nlm}(\mathbf{r}\delta\phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\delta) \Phi_m(\phi)$, em que se correlacionam os números quânticos n , l e m_l . Dirac (1928) introduziu, para átomos com mais de um elétron, as coordenadas de spin como complemento a equação de Schrödinger, para atender ao princípio de exclusão de Pauli que foi anterior à teoria quântica. Introduzindo as coordenadas de spin e realizando a separação de variáveis, ou seja, fazendo uma aproximação em desprezar o acoplamento spin-órbita, temos $\Psi_{total} = \Psi\Psi_{spin}$ ou $\Psi_{total} = \Psi_{nlm}(r\delta\phi)\Psi_{spin}$.

Este procedimento explicita os números quânticos n , l , m_l e m_s . Assim como Ψ , Ψ_{spin} também apresenta propriedades de simetria. Para simplificar a apresentação, utiliza-se uma notação em que $m_s = +\frac{1}{2}$ (\uparrow) significando spin α e $m_s = -\frac{1}{2}$ (\downarrow) significando spin β . Portanto, a teoria quântica para o átomo de hidrogênio pode ser também aplicada, através de aproximações, para o átomo de hélio e para outros átomos. Para o átomo de hélio no estado fundamental ($1s^2$), existem 4 possibilidades para $\Psi\Psi_{spin}$:

(1) α (1) α (2) \Rightarrow Os elétrons 1 e 2 tem spin $+\frac{1}{2}$

(2) β (1) β (2) \Rightarrow Os elétrons 1 e 2 tem spin $-\frac{1}{2}$

(3) α (1) β (2) + α (2) β (1)

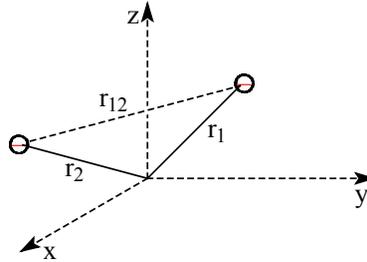
(4) α (1) β (2) - α (2) β (1)

Observe nas possibilidades (3) e (4) que os elétrons foram trocados entre os estados α e β e foram feitas combinações lineares. Considerando o princípio de Pauli que não permite 2 ou mais elétrons com o mesmo conjunto dos 4 números quânticos, as possibilidades (1) e (2) ficam descartadas. Realizando a troca de elétrons, pois de acordo com o princípio de incerteza não podemos distinguir elétrons para a função (3), obtemos a função (3b) = α (2) β (1) + α (1) β (2). Portanto, (3) e (3b) são simétricas quanto à troca de elétrons. Por outro lado, realizando a troca de elétrons na função (4), obtemos a função (4b) = α (2) β (1) - α (1) β (2). Comparando as duas funções, (4) = - (4b), portanto a função (4) é considerada antissimétrica para a troca de elétrons.

1.20 MÉTODOS APROXIMADOS PARA A SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER EM SISTEMAS MULTIELETRÔNICOS

Pelo princípio de Pauli elétrons são indistinguíveis, podendo ser trocados e assim torna-se impossível uma solução exata, devido à repulsão intereletrônica, da equação de Schrödinger para átomos ou moléculas multieletrônicas, devendo-se tentar soluções aproximadas. Soluções aproximadas indicam a energia de um estado particular, por exemplo, para o estado fundamental ou para estados excitados, em um átomo multieletrônicos como um todo, mas não para um elétron específico. Uma opção de aproximação é utilizar uma função de onda do tipo dos orbitais atômicos do hidrogênio.

O átomo de hélio consiste de um núcleo, de carga $+2e$ e dois elétrons, que por questão de conveniências didáticas serão numerados como 1 e 2. Considerando as distâncias de cada elétron ao núcleo (r_1 e r_2) e a distância intereletrônica (r_{12}), conforme a seguinte figura, é conveniente utilizar o sistema de coordenadas esféricas polares.



Para o operador hamiltoniano, no o átomo de hélio ($Z = 2$), leva-se em consideração: i) a energia cinética (E_c) de cada elétron; ii) a energia potenciais (V), de atração de cada elétron pelo núcleo; iii) a repulsão intereletrônica.

$$\hat{H} = E_c - \text{atração} + \text{repulsão}$$

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{1}{2} [\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] \right\} - 2e^2 / r_1 - 2e^2 / r_2 + e^2 / r_{12}$$

Onde,

$$\nabla_{(1)}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla_{(2)}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

$$\text{Portanto, } -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \Psi + V(r_1, r_2, r_{12}) \Psi = E \Psi$$

Em coordenadas esféricas polares onde i se refere ao elétron 1 ou ao elétron 2,

$$\nabla_i^2 = \frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{1}{r_i^2 \sin \delta_i} \frac{\partial}{\partial \delta_i} \left(\sin \delta_i \frac{\partial}{\partial \delta_i} \right) + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \phi_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2}$$

Para se tentar uma primeira aproximação para a energia (E_0), desprezamos o termo de repulsão intereletrônica ($+ e^2 / r_{12}$). Neste caso o hamiltoniano se transforma em $\hat{H}_0 = \frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Z / r_1 - Z / r_2$. Podemos reformular o hamiltoniano para $\hat{H}_0 = \hat{h}_0(1) + \hat{h}_0(2)$. Portanto, $\hat{h}_0(1)$ depende apenas das coordenadas do elétron 1 e $\hat{h}_0(2)$ depende apenas das coordenadas do elétron 2. Realizando a separação das variáveis, podemos utilizar $\Psi = \phi_0(1)\phi_0(2)$, ou seja, a função de onda para dois elétrons tem a forma de um produto entre duas funções orbitais, onde,

$$\phi_0(1) = R_{n_l(r)} \Theta_{l_m(\delta)} \Phi_{m(\phi)}(1) \Rightarrow \hat{h}_0(1) \phi_0(1) = \varepsilon_0 \phi_0(1)$$

$$\phi_0(2) = R_{n_l(r)} \Theta_{l_m(\delta)} \Phi_{m(\phi)}(1) \Rightarrow \hat{h}_0(2) \phi_0(1) = \varepsilon_0 \phi_0(2)$$

$$\varepsilon_1 = -Z^2 / 2 (1 / n_1^2) \text{ e } \varepsilon_2 = -Z^2 / 2 (1 / n_2^2) \Rightarrow E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -Z^2 / 2 (1 / n_1^2 + 1 / n_2^2)$$

Sendo $n_1 = n_2 = 1$, para a energia do estado fundamental do átomo de hélio, temos: $E_{\text{He}} = 2 Z^2 E_{\text{H}}$. A partir de $E_{\text{H}} =$ energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio (-13,6 eV), resulta em $E_0 = -108,8$ eV. Este seria o valor esperado para o átomo de hélio, mas este valor corresponde a cerca de 4 vezes o valor experimental = -79 eV. Portanto, a previsão, desconsiderando a repulsão intereletrônica, foi péssima! Podemos melhorar a previsão, considerando $\psi = \phi_0(1) + \phi_0(2)$, ou seja, uma combinação de orbitais atômicos.

Considerando que cada elétron se move em um potencial que reflete a soma da atração nuclear e a blindagem do núcleo pelo outro elétron, foi introduzido o conceito de carga nuclear efetiva (Z_{ef}). Com esse conceito, modificamos o orbital, que passa a ser expresso pela seguinte função $\phi_0 = A e^{-Z_{\text{ef}}r} / a_0$. Agora o problema se transforma em determinar Z_{ef} , de modo a refletir um melhor valor para a energia. Utiliza-se o *método variacional* em que se inicia a solução com uma função tentativa, contendo alguns parâmetros, para se calcular e minimizar o valor da energia com respeito a esses parâmetros.

Várias tentativas podem ser feitas com uma função simples, variando-se Z_{ef} , e comparando-se o resultado do cálculo com o valor experimental. O princípio variacional prever que “dada uma função de onda aproximada, que satisfaz as condições de contorno, ou seja, as condições impostas ao problema, o valor esperado para as energias calculadas a partir dessa função de onda, sempre resultará em um maior valor que o verdadeiro valor de energia para o estado fundamental”.

Portanto, a teoria quântica limita a previsão, indicando que a solução será aproximada e assim conterà erro. Realizando uma série de tentativas, os pesquisadores teóricos chegaram ao valor $Z_{\text{ef}} = 1.6875$ ou $Z_{\text{ef}} \approx 1.7$, como a melhor escolha possível para a carga nuclear efetiva do átomo de hélio, indicando que um elétron sente cerca de 85% da carga do núcleo. Com esse valor de Z_{ef} os cálculos indicam uma energia, $E_0 = -77,5$ eV, o que é um resultado satisfatório.

O primeiro potencial de ionização do hélio, ou seja, a energia necessária para remover um elétron no processo $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + 1e^-$, é igual a 24,6 eV o que corresponde à menos que o dobro do potencial de ionização do átomo de hidrogênio (+13,6 eV) e isto sugere que existe um efeito de blindagem do núcleo, enquanto que o segundo potencial de ionização do hélio ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{2+} + 1e^-$) é igual a 54,4 eV, que corresponde a exatamente 4 vezes o potencial de ionização do átomo de hidrogênio. Considerando o efeito da blindagem do núcleo (modelo Hartree, ou modelo do campo médio devido à blindagem) e o princípio de exclusão de Pauli, chegamos à configuração eletrônica dos elementos químicos e ao início do estudo da Química.

1.21 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA E O PRINCÍPIO AUFBAU

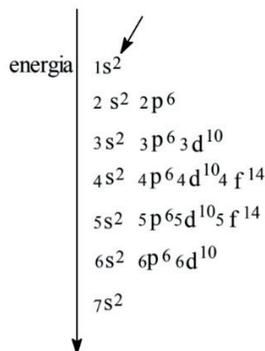
Considerando os orbitais do átomo de hidrogênio como uma aproximação para os orbitais de outros átomos e de íons, a energia para o estado fundamental de um átomo ou de íons apresenta-se na seguinte ordem: $s < p < d < f$. Para alguns estados excitados de energias são encontradas inversões tais como $6s < 5d \cong 4f < 6p$, etc.. Em geral, a energia de um dado orbital depende da carga nuclear efetiva (número atômico efetivo) e assim, os diferentes tipos de orbitais são afetados de maneira diferente. Portanto, não existe um ordenamento simples das energias dos orbitais que seja uma maneira correta para todos os elementos químicos. Entretanto, o seguinte ordenamento pode ser utilizado, pois é útil em primeira aproximação, para a configuração eletrônica do estado fundamental dos elementos químicos. $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \cong 4f < 6p < 7s...$

Lembrando que a energia para o átomo de hidrogênio pode ser calculada pela seguinte expressão, em que n é a única variável ($n = 1, 2, 3, \dots$) e considerando o mesmo valor de n , conclui-se que existem $(n - 1)$ valores para l . Para cada valor de l existem $2(l + 1)$ valores para m_l , portanto, considerando o mesmo nível de energia temos n^2 valores para os estados degenerados (de mesma energia) com relação à l e m_l .

$$E_n = - \frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2}$$

Como o princípio de exclusão de Pauli limita dois elétrons por orbital, temos o seguinte ordenamento, com o número máximo de elétrons por nível de energia, para orbitais do tipo hidrogênio: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots$

Neste aspecto surge um procedimento aproximado, apenas mnemônico, sugerido por Moeller (T. Moeller, Inorganic Chemistry – Wiley, New York, 1952) para se estabelecer o preenchimento dos níveis de energia, de acordo com o “princípio aufbau”, ou seja, de energia crescente, conforme apresentado a seguir. Entretanto, sugerimos, para uma correta configuração eletrônica, a consulta a uma tabela periódica dos elementos químicos, que apresente essas configurações, como o procedimento mais adequado, principalmente para os elementos de transição (bloco d).



Os elementos de transição são caracterizados pelo subnível d incompleto, mas a separação entre os orbitais 3d e 4s sendo muito pequena, para os metais da primeira série de transição, ocorrem casos onde o estado fundamental do elemento não apresenta o orbital 4s completo, por exemplo, $\text{Cr} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ e $\text{Cu} = [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$. Desse modo o subnível nd tem a tendência, por razões de simetria orbital, de apresentar-se completamente preenchido (d^{10}) ou metade preenchida (d^5). Os elementos denominados terras raras ou lantanídeos, são caracterizados pelo subnível 4f incompleto e apresentam um comportamento químico semelhante. O orbital 6s, de maior raio que 4f, protege 4f em seu interior, fazendo com que o comportamento químico dos lantanídeos seja semelhante. À medida que Z aumenta de uma unidade, o próximo elemento que também ganha um elétron e entra no átomo em orbital 4f, a camada de valência contínua semelhante, o resulta em propriedades químicas semelhantes para os 15 elementos no grupo das terras raras. Com o subnível 5f surgem os actinídeos, com propriedades semelhantes entre si e o mesmo mecanismo se repete. Após Urânio (^{92}U), todos os elementos são de vida curta, sendo obtidos de maneira artificial.

1.22 TERMOS ESPECTROSCÓPICOS E AS REGRAS DE HUND

Devido às interações eletrostáticas, entre elétrons de átomos ou de íons multieletrônicos, não seria adequado caracterizar elétrons mediante a utilização dos números quânticos n , l , m e m_s , típicos para o átomo de hidrogênio ou para hidrogenoides. Para sistemas com mais de um elétron devemos utilizar os números quânticos L e S e $J=L+S$.

Surgem duas possibilidades de acoplamentos de momentos angulares: i) acoplamento individual, de momento angular orbital (l), para gerar um momento angular orbital total, $L = \sum m_l$; ii) acoplamento individual de momento angular de spin (s), para gerar o momento angular total de spin, $S = \sum m_s$. Neste modelo, denominado modelo Russell-Sounders, L acopla com S , (acoplamento spin-órbita) para gerar o momento angular total, $J = L + S$. O número de valores possíveis para $J = 2S + 1$, sendo que as orientações de J em relação ao eixo z (M_J) podem assumir $2J + 1$ valores. Por exemplo, $J = 2$ ($L = 1$ e $S = 1$) $\Rightarrow M_J = 5$ valores: $+2, +1, 0, -1, -2$, indicando que o maior valor possível para $M_J = 2$.

Devemos considerar apenas os subníveis incompletos com elétrons. Os subníveis completos não contribuem para os valores de L nem de S. O acoplamento Russell-Sounders é utilizado para átomos ou íons leves, com número atômico até 40.

Para átomos com Z acima de 40 é necessário considerar também o número quântico **M**, que é resultante de interações magnéticas (J-J). Este tipo de acoplamento é forte e ocorre entre **l** e **s** de cada elétron, para gerar um acoplamento individual **j**. Em seguida, ocorre um acoplamento fraco entre os valores de **j** ($J = \sum j$), denominado de acoplamento j-j. Para os elementos da primeira série de transição utilizamos o modelo L-S e para os elementos da segunda e terceira série de transição, onde o acoplamento é muito forte, utilizamos o modelo j-j.

Dada uma configuração eletrônica, por exemplo, C = 1s²2s²2p² devemos considerar apenas dois elétrons, pois o subnível p está incompleto. Existem 15 possibilidades ou microestados de energia, sem violar o princípio de exclusão de Pauli, para a combinação de 2 elétrons em 3 orbitais. Para antecipar o trabalho podemos utilizar a seguinte fórmula, da análise combinatória, para prever N (número de microestados de energia), onde o símbolo ! representa o operador fatorial.

$$N = \binom{n_{\text{orbitais}} \times n_{\text{elétrons}}}{n_{\text{elétrons}}} \div n_{\text{elétrons}}! \times [n_{\text{elétrons}} (n_{\text{orbitais}} - 1)]!$$

Exemplos:

$$I - p^2: (3 \times 2)! \div 2! \times [2(3-1)]! \Rightarrow 6! \div 2! \times 4! = 15 \text{ microestados}$$

$$II - d^2: (5 \times 2)! \div 2! \times [2(5-1)]! \Rightarrow 10! \div 2! \times 8! = 45 \text{ microestados.}$$

A seguir se encontram os 15 microestados de energia para o átomo isolado de carbono em que ↑ significa spin $\alpha = +1/2$ e ↓ significa spin $\beta = -1/2$.

microestados	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ml = +1	↑	↑		↓	↓		↑	↑		↓	↓		↑↓		
ml = 0	↑		↑	↓		↓	↓		↑	↑		↓		↑↓	
ml = -1		↑	↑		↓	↓		↓	↓		↑	↑			↑↓
MS	+1	+1	+1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ML	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+2	0	-2

Para se determinar os termos de um átomo ou de um íon multieletrônicos necessitamos identificar L e S, para cada termo. Devemos fazer as seguintes correlações: L = valor máximo de ML e S = valor máximo de MS. Portanto, identificando o valor máximo para ML e MS, teremos L e S e assim podemos deduzir os termos espectroscópicos.

Considerando,

$$ML = \sum m_l \Rightarrow L, (L-1), \dots, -L \quad (\text{total de valores} = 2L + 1) \dots\dots\dots (a)$$

$$MS = \sum m_s \Rightarrow S, (S-1), \dots, -S \quad (\text{total de valores} = 2S + 1) \dots\dots\dots (b)$$

L:	0	1	2	3	4 (valores para L)
	↓	↓	↓	↓	↓	
	S	P	D	F	G (notação espectroscópica)

Os termos espectroscópicos são representados pelo símbolo $^{2S+1}L_J$
 Onde,

$2S + 1$ = multiplicidade do termo. Exemplos: 1 = singleto; 2 = dubleto; 3 = tripleto ...

$J = L + S, (L + S) - 1, \dots, \frac{1}{2}L - S\frac{1}{2}$ ← acoplamento spin-órbita

O número de valores para $J = 2S + 1$ = multiplicidade do termo.

O número de orientações possíveis para $M_J = 2J + 1$

Para cada valor de L, existem $2L + 1$ (expressão (a)) valores associados à ML e para cada valor de S (expressão (b)), existem $2S + 1$ valores associados a MS. Portanto, um termo espectroscópico, que corresponde a um dado valor de L = máximo valor de ML e de S = máximo valor de MS, tem $(2L + 1) \times (2S + 1)$ combinações de ML e MS.

Para se determinar os termos espectroscópicos, a partir da tabela anterior, podemos utilizar a seguinte rotina:

1. Determinar o valor de L (L = máximo valor de ML) e de S (S = máximo valor de MS), a partir de combinações entre ML e MS na tabela de microestados, iniciando com o máximo valor, simultâneo, de MS e de ML.

Na tabela anterior, $MS = 1$ e $ML = 1$. Esta combinação corresponde ao termo com $L = 1$ e $S = 1$.

Sendo, $L = 1 \Leftrightarrow ML = 1, 0, -1$ (3 valores)

$S = 1 \Leftrightarrow MS = 1, 0, -1$ (3 valores)

$(2L + 1) \times (2S + 1) = 9$ termos a partir de combinações entre ML e MS.

$^3P_{0,1,2} \Rightarrow$ Estes termos representam os seguintes microestados de energia $_{(ML, MS): (1,1);$

$(1,0); (1,-1); (0,1); (0,0); (0,-1); (-1,1); (-1,0); (-1,-1).$

Um termo 3P ($L = 1$ e $S = 1$), com $J = 2$, indica que o maior valor possível para $M_J = 2$ podendo assumir 5 orientações em relação ao eixo z, pois existem $2J + 1$ valores para M_J , ou seja, $M_J = +2, +1, 0, -1, -2$. Portanto, considerando o acoplamento spin-órbita, o termo 3P será desdobrado em 3 termos com diferentes valores para o momento angular total: 3P_0 , 3P_1 e 3P_2 , o que corresponde a $|L - S| = 0$; $L + S - 1 = 1$ e $L + S = 2$.

2. Novamente deve-se escolher outro valor máximo, $ML = 2$ e $MS = 0$. Esta combinação corresponde ao termo com $L = 2$ e $S = 0$ e resulta em 5 termos.

Sendo, $L = 2 \Leftrightarrow ML = 2, 1, 0, -1, -2$ (5 valores)

$S = 0 \Leftrightarrow MS = 0$ (1 valor)

${}^1D_2 \Rightarrow$ Estes termos representam os seguintes microestados de energia (ML, MS): $(2,0); (1,0); (0,0); (-1,0); (-2,0)$.

3. Finalmente resta $L = 0$ e $S = 0$, pois $ML = 0$ e $MS = 0$ (1 valor) \Rightarrow 1 termo.

${}^1S_0 \Rightarrow$ Este termo representa o seguinte microestado de energia $(ML, MS): (0,0)$.

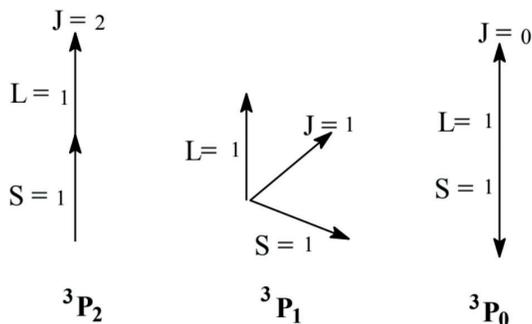
Portanto, o átomo de carbono é representado pelos seguintes termos espectroscópicos: (${}^3P_{0, 1, 2}$), que simboliza 9 microestados; (1D_2), que simboliza 5 microestados e (1S_0) que simboliza 1 microestado de energia.

Para decidir o termo do estado fundamental e os termos dos estados excitados, são utilizadas as regras de Hund (1927).

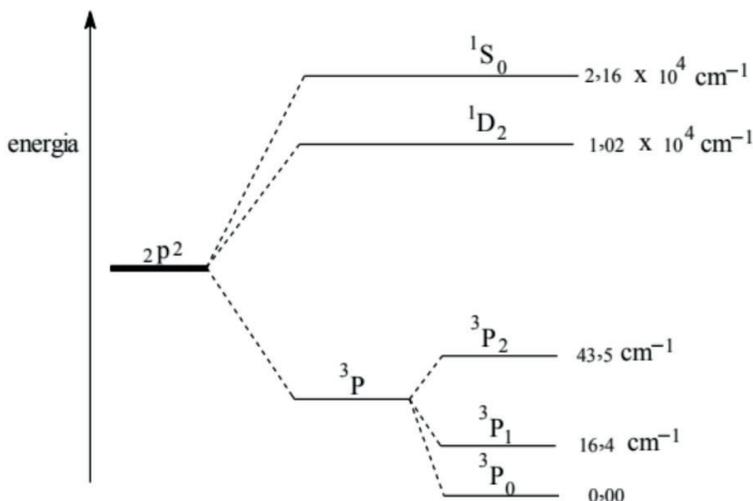
- O termo com o maior valor de S, ou seja, com a maior multiplicidade de spin, terá a menor energia;
- Dada a mesma multiplicidade de spin, o termo com maior valor de L é o mais estável;
- Para um subnível com menos da metade utilizada (p^1 e p^2), o termo com menor valor de J é mais estável, mas para subnível com mais da metade utilizada (p^4 e p^5), o termo com maior valor de J é o mais estável.

As regras (a) e (b) tem origem na repulsão intereletrônica e a regra (c) é uma consequência de interações magnéticas, devido ao acoplamento spin-órbita.

Considerando que no átomo de carbono o subnível p encontra-se com menos da metade preenchida (p^2), o estado fundamental, de acordo com as regras de Hund, é descrito pelo termo 3P_0 (menor valor de J). Isto corresponde a L e S em direções opostas, sendo que os outros termos representam estados excitados de energia, conforme as seguintes representações. A espectroscopia confirma estes termos, sendo uma evidência experimental que valida o princípio de exclusão de Pauli.



O seguinte diagrama representa o desdobramento dos termos espectroscópicos, devido às interações eletrônicas e magnéticas, para o átomo de carbono.



Os termos espectroscópicos, para o estado fundamental, de íons metálicos da primeira série de transição (d^1 a d^9), são apresentados a seguir. Observe que a distribuição eletrônica nos orbitais do subnível 3d foi realizada de modo a atender as regras (a) e (b), de Hund, ou seja, o termo que apresentar, simultaneamente, “máximo ML e máximo MS”, o que resulta em $S = MS$ e $L = ML$, terá a menor energia.

ml	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
+2	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
+1		↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
0			↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-1				↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
-2					↑	↑	↑	↑	↑
S= MS	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
L= ML	2	3	3	2	0	2	3	3	2
termo	2D	3F	4F	5D	6S	5D	4F	3F	2D

Como consequência do formalismo Russell-Sounders para a determinação do termo espectroscópico de átomos leves, podemos correlacionar o termo do estado fundamental, deduzido a partir da aplicação de regras de seleção para a análise do espectro atômico, com a configuração eletrônica dos elementos químicos. Desse modo, por exemplo, o termo para o estado fundamental do cromo = 7S_3 . A partir desta informação podemos demonstrar que a configuração eletrônica do cromo = $[Ar] 3d^5 4s^1$ e não $[Ar] 3d^4 4s^2$.

a) Considere a hipótese $Cr = [Ar] 3d^4 4s^2$

$$\left. \begin{array}{l} \begin{array}{cccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \\ +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & \end{array} \\ L = 2+1+0-1 = 2 \Rightarrow D \\ S = 4 \times 1/2 = 2 \Rightarrow 2S+1 = 5 \end{array} \right\} {}^5D \Rightarrow \text{esta hipótese deve ser descartada}$$

b) Considere a hipótese $Cr = [Ar] 3d^5 4s^1$

$$\left. \begin{array}{l} \begin{array}{cccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ 4s & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \\ & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & & & \\ & 3d & & & & \end{array} \\ L = 0 \\ S = 3 \\ J = L + S \end{array} \right\} \Rightarrow {}^7S_3 \Leftarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{esta hipótese é correta} \\ \text{pois está de acordo com a análise} \\ \text{de dados experimentais.} \end{array} \right.$$

Como foi demonstrado, devemos admitir uma significativa contribuição para a energia dos estados atômicos relacionados com as interações magnéticas entre o momento angular orbital (l) e o momento angular de spin (s). Assim, embora a configuração eletrônica de um átomo ou de um íon seja muito útil para se entender as propriedades químicas (reatividade de átomos), essa não é um parâmetro suficiente para se analisar o espectro atômico e, mesmo para o átomo de hidrogênio, é necessário se considerar o acoplamento entre l e s, resultando em j, para esse único elétron.

Apresentamos na seguinte tabela os termos espectroscópicos para o átomo de hidrogênio. Observe, para o hidrogênio, que são utilizadas letras minúsculas para designar os termos **s, p, d, f, ...**

n	l	j	termo
1	0	1/2	${}^1s_{1/2}$
2	1	1/2 ; 3/2	${}^1p_{1/2}$; ${}^2p_{3/2}$
3	2	3/2 ; 5/2	${}^2d_{3/2}$; ${}^2d_{5/2}$
4	3	5/2 ; 7/2	${}^2f_{5/2}$; ${}^2f_{7/2}$

1.23 O EFEITO STARK

Quando um campo elétrico é aplicado ao átomo resulta na polarização do átomo, ou seja, induz um momento de dipolo elétrico. A ação de um campo elétrico no espectro do átomo de hidrogênio, observado inicialmente por Johannes Stark em 1913, resultou no desdobramento das linhas de Balmer. Este fenômeno ocorre com o espectro de todos os átomos dos elementos químicos e recebeu a denominação de efeito Stark.

Stark recebeu o prêmio Nobel de Física em 1919, pela descoberta do efeito que leva o seu nome. Investigações detalhadas sobre o desdobramento das linhas de Balmer para o hidrogênio demonstraram que cada linha é desdobrada em várias componentes e que esse número aumenta, dependendo do número n da série, e trata-se de um efeito complexo. Por exemplo, a linha $H\alpha$ (6562,79 Å, $n = 2$, $n' = 3$) é desdobrada em 15 componentes e a linha $H\beta$ (4861,33 Å), é desdobrada em 21 componentes, etc..

O efeito Stark é afetado por um campo molecular, que normalmente alarga as linhas do espectro. Por outro lado, um campo molecular também contribui para desdobrar as linhas do espectro atômico, como ocorre no efeito Stark. Por exemplo, Reichardt e Bouhoffer observaram em 1931, que a linha em 2537 Å do espectro de absorção no ultravioleta do mercúrio em líquidos como água, etanol ou hexano, se torna desdobrada em 2 linhas, dependentes do solvente e da temperatura do experimento. Comparando a magnitude do desdobramento da linha em 2537 Å, em relação ao desdobramento observado na presença de um campo elétrico com intensidade 10^5 V/cm, eles puderam calcular um campo de aproximadamente 30×10^6 V/cm para o campo molecular.

Essas evidências experimentais levaram a uma extensão da teoria sobre o efeito Stark em átomos e o desenvolvimento da teoria do campo cristalino (ver o segundo volume) para os compostos de coordenação.

• Exercícios de autoavaliação

1. Apresente evidências experimentais para a teoria atômica.
2. Interprete de acordo com o modelo de Bohr, a experiência de Balmer com o átomo de hidrogênio.
3. Represente esquematicamente a experiência de Thomson para a relação carga/massa para o elétron.
4. Represente esquematicamente a experiência de Millikan para a determinação experimental da carga do elétron.
5. Faça uma discussão sobre a contribuição de Rutherford para o entendimento da estrutura atômica.
6. Faça uma discussão comparativa entre as teorias atômica de Bohr e de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e para átomos multieletrônicos.
7. Descreva sobre: Efeito fotoelétrico; Efeito Compton; A hipótese de de Broglie; Princípio de incerteza de Heisenberg; Princípio de exclusão de Pauli.
8. Represente esquematicamente os orbitais atômicos dos subníveis s , p , d , f .
9. O que significa o termo “acoplamento spin-órbita”? Exemplifique.
10. Justifique, através da aplicação das regras de Hund, que a configuração eletrônica para o elemento cobre = $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ e não $[\text{Ar}]3d^94s^2$.
11. Apresente um glossário com os conceitos deste capítulo, considerados por você mais importantes.

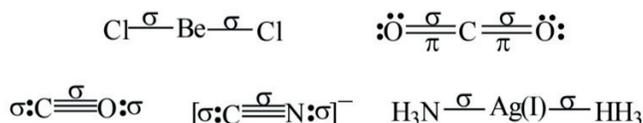
APÊNDICE 2 – PREVISÃO DA ESTRUTURA DE MOLÉCULAS: MODELO DA REPULSÃO DOS PARES ELETRÔNICOS DA CAMADA DE VALÊNCIA

Este modelo é utilizado para se fazer a *previsão aproximada da estrutura de moléculas* ou de *íons* a partir da *fórmula de Lewis*. De acordo com o modelo os pares eletrônicos, envolvidos (pares ligantes) ou não (pares não ligantes) com as ligações químicas, irão adotar uma geometria de modo que a distância entre eles seja máxima para assim evitar repulsões e com isso a molécula atinge um estado de menor energia. Pode-se classificar a forma geométrica de moléculas ou de íons, dependendo do número de regiões σ (pares ligantes e não ligantes) de densidade eletrônica podendo-se indicar, quando for o caso, o tipo de hibridização do átomo central.

2.1 DUAS REGIÕES $\sigma \Rightarrow$ MOLÉCULAS LINEARES

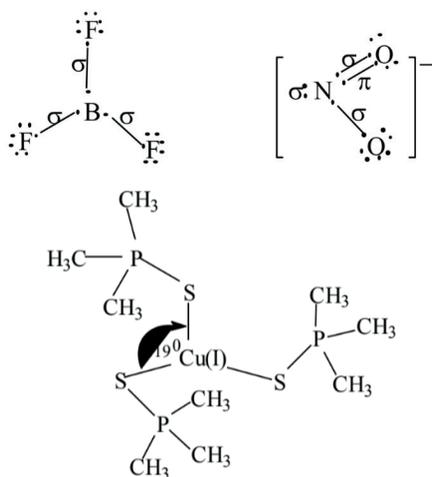
A distância máxima entre duas regiões σ de densidade eletrônica requer um ângulo de 180° , o que ocorre em moléculas lineares. As ligações podem ser simples (BeCl_2), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, dupla (CO_2) ou tripla (CO , CN^-). Uma ligação simples, que corresponde a uma interação frontal entre orbitais, tem caráter σ . Em uma ligação dupla uma delas tem caráter σ e a outra π (interação entre orbitais paralelos) e em uma ligação tripla uma delas tem caráter σ e as outras duas ligações têm caráter π . Deve-se notar que a hibridização no átomo central da molécula BeCl_2 é do tipo sp , com dois pares de elétrons s entre o átomo de berílio e os átomos de cloro. Em CO_2 as ligações químicas podem ser descritas pela interação entre dois orbitais hibridizados sp do átomo de carbono, com orbitais p dos átomos de oxigênio e do mesmo modo existem duas ligações s entre os átomos de carbono e oxigênio.

Em CO e CN^- , que são isoeletrônicos, existem duas regiões s (uma ligação s intramolecular, ou seja, entre os átomos e um par de elétrons s em cada átomo), disponível para ligação química quando estes grupos atuarem como ligantes para a formação de compostos de coordenação. No íon complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, as ligações são consideradas coordenadas, pois o íon metálico (ácido de Lewis) participa com orbitais hibridizados e vazios para receberem pares de elétrons dos ligantes (base de Lewis). Uma ligação química é considerada coordenada quando existe uma interação do tipo ácido-base de Lewis em que o átomo ou íon central participa com orbitais hibridizados e vazios e cada ligante participa da ligação doando um par de elétrons.



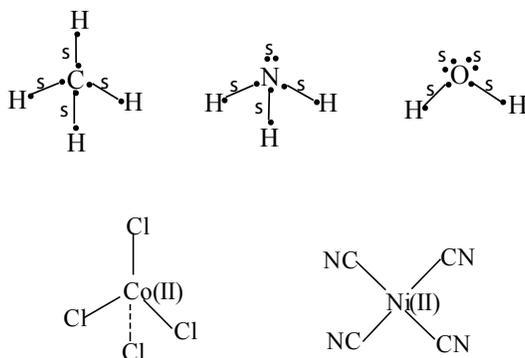
2.2 TRÊS REGIÕES $\sigma \Rightarrow$ MOLÉCULAS TRIGONAL PLANAS E ANGULARES

Com três regiões de elétrons σ (ligantes + não ligantes) existem duas possibilidades de formas moleculares com ângulos de aproximadamente 120° . No primeiro caso todos os pares de elétrons estão envolvidos em ligações σ (3 pares ligantes) e a geometria em volta do átomo central é do tipo trigonal plana (BF_3). A hibridização no átomo central é do tipo sp^2 , pois existem três ligações σ em volta do átomo de boro. Em outra situação existem duas regiões de ligação (dois pares ligantes) e um par de elétrons não ligante (NO_2^-), sendo a molécula classificada como angular. O átomo de nitrogênio, no íon nitrito, também apresenta três regiões σ e do mesmo modo a hibridização seria sp^2 . Para o íon complexo $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]$ a estrutura também é trigonal plana.



2.3 QUATRO REGIÕES $\sigma \Rightarrow$ MOLÉCULAS TETRAÉDRICAS, QUADRADO PLANAR, PIRÂMIDE TRIGONAL E ANGULARES.

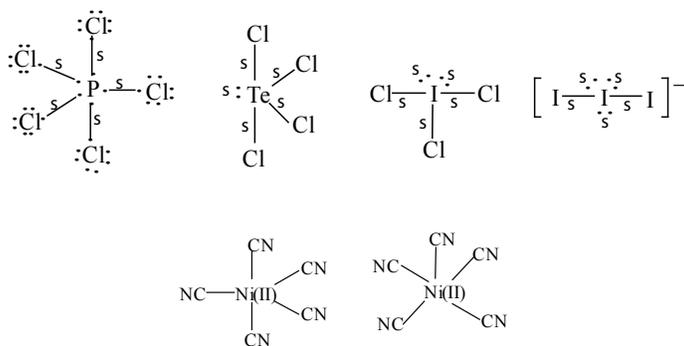
A distância máxima entre quatro regiões σ de densidade eletrônica envolve um ângulo de aproximadamente 109° (ângulo tetraédrico), sendo a geometria da molécula classificada como tetraédrica, mas existem outras três possibilidades. No primeiro caso (CH_4) as quatro ligações, devido a 4 pares de elétrons σ , formam um arranjo tetraédrico regular em volta do átomo central; No segundo caso há três regiões de ligação σ e uma região com um par de elétrons não ligantes (NH_3), sendo a forma da molécula classificada como pirâmide trigonal; Na terceira possibilidade há duas regiões σ ligantes e duas regiões com dois pares de elétrons não ligantes (H_2O), sendo a molécula classificada como angular. Nas três moléculas a hibridização no átomo central seria do tipo sp^3 , pois apresentam quatro pares de elétrons σ . O complexo $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ apresenta estrutura tetraédrica (hibridização sp^3), enquanto que o complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ apresenta estrutura quadrado planar (hibridização dsp^2).



2.4 CINCO REGIÕES $\sigma \Rightarrow$ MOLÉCULAS BIPIRÂMIDE TRIGONAIS, PIRÂMIDE QUADRADAS, TETRAÉDRICA DISTORCIDA, “FORMA DE T” E LINEARES.

A distância máxima, envolvendo cinco regiões σ de densidades eletrônicas, requer uma geometria denominada bipirâmide trigonal, existindo outras quatro possibilidades de formas moleculares. No primeiro caso todas as cinco regiões σ , em volta do átomo central, são ligantes (PCl_5), sendo a molécula classificada como bipirâmide trigonal; Com quatro regiões de ligação σ e uma região não ligante (TeCl_4) a molécula é classificada como tetraédrica distorcida; Surge um terceiro caso quando existem três regiões de ligação σ e duas regiões com pares não ligantes (ICl_3) sendo a forma geométrica da molécula classificada como “forma de T”;

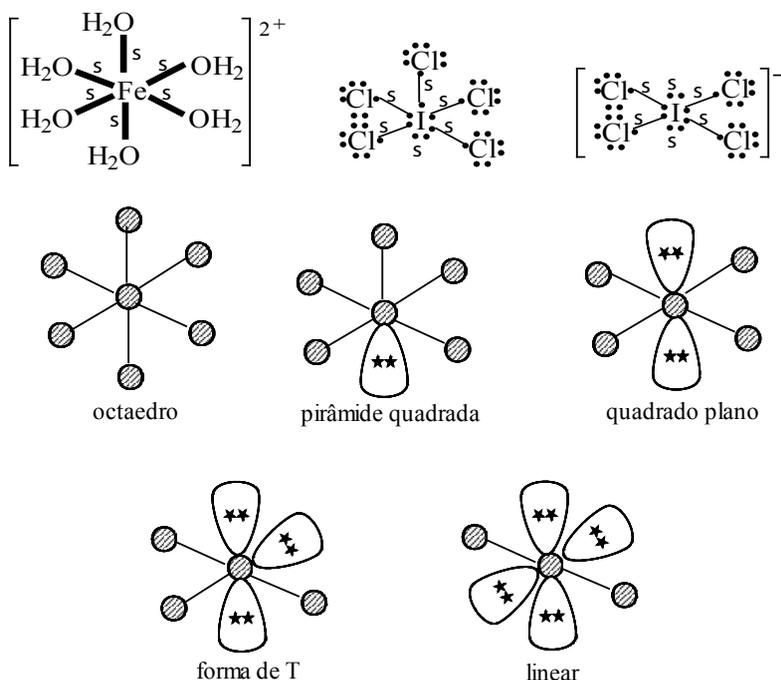
Por último, quando existem duas regiões de ligação σ e três regiões não ligantes (I_3^-) a forma da molécula é do tipo linear. Conforme pode ser observado, nas representações a seguir, existem 5 regiões σ (ligantes + não ligantes) em volta de cada átomo central, portanto a hibridização seria do tipo sp^3d . O complexo $[\text{Ni(CN)}_5]^{3-}$ poderia apresentar estrutura bipirâmide trigonal ou pirâmide quadrada, sendo a geometria bipirâmide trigonal mais favorecida por efeitos estéricos.



2.5 SEIS REGIÕES $\sigma \Rightarrow$ MOLÉCULAS OCTAEDRAIS, PIRÂMIDE QUADRADAS, QUADRADO PLANAS, “FORMA DE T” E LINEARES.

A distância máxima envolvendo seis regiões s de densidade eletrônica, em volta do átomo central, requer uma geometria octaédrica, existindo outras quatro possibilidades de formas moleculares. No primeiro caso, $([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$, com seis regiões de ligação σ ligantes, a forma da molécula corresponde à geometria em volta do átomo central, ou seja octaedral. No caso de cinco regiões de ligação σ ligantes e uma região não ligante (ICl_5), a forma da molécula é do tipo pirâmide quadrada; No caso de existirem quatro regiões de ligação σ e duas regiões não ligantes (ICl_4^-), a forma da molécula será quadrado plana; Em outra possibilidade existem três regiões de ligação σ ligantes e três regiões não ligantes, com a molécula apresentando “forma de T”; Por último, quando a molécula apresenta duas regiões de ligação σ ligante e quatro regiões não ligantes, é classificada como linear.

Não temos ainda exemplos de compostos para essas duas últimas possibilidades. De qualquer modo, em todos estes casos a hibridização do átomo central seria sp^3d^2 , pois existem 6 regiões σ . Nas seguintes representações das estruturas de moléculas ou de íons, os círculos representam átomos ou íons.



• Exercícios de autoavaliação

1. Demonstre, a partir da configuração eletrônica de cada elemento químico e de possíveis hibridizações, a estrutura de Lewis para os compostos utilizados como exemplos neste capítulo.
2. Demonstre a estrutura de Lewis para $[\text{NO}_3]^-$ e faça a previsão da sua estrutura.

APÊNDICE 3 – PROPOSTA DE EXPERIMENTOS: TITULAÇÕES E EQUILÍBRIO QUÍMICO

1- Titulações

1.1- Introdução

Muitas vezes é necessário, no trabalho experimental em Química, se conhecer com precisão o valor da concentração de soluções aquosas de ácidos ou de bases. Para essa determinação, denominada de *titulação ácido-base*, que corresponde a uma reação entre um ácido e uma base na presença de um indicador, é necessário se conhecer com precisão a concentração de uma das soluções. A escolha do indicador irá depender da reação ácido-base que se deseja realizar.

No *ponto de equivalência* da reação, o número de equivalentes do ácido é igual ao número de equivalentes da base, ou seja, $N_a \times V_a = N_b \times V_b$, sendo que o pH da solução aquosa no final da titulação pode ser neutro, ácido, básico ou aproximadamente neutro, dependendo do sal formado na reação. Seja, por exemplo, a titulação de uma solução aquosa de ácido clorídrico com $\text{NaOH}_{(aq)}$. O seu instrutor, no laboratório, lhe auxiliará quanto à maneira adequada para a manipulação de vidrarias, balança, etc., necessária para a realização dos experimentos.

2- Pré-laboratório

A partir das informações, contidas nos rótulos dos recipientes que contem ácido oxálico e hidróxido de sódio, calcule:

- i) A massa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, necessária para o preparo de 100mL de uma solução aquosa 0,1N;
- ii) A massa de NaOH necessária para o preparo de 100 mL de uma solução aquosa 0,1N;
- iv) Que outro indicador poderia ser utilizado nessas titulações ácido-base?

3- Procedimento experimental

3.1- Preparo de solução aquosa de ácido oxálico

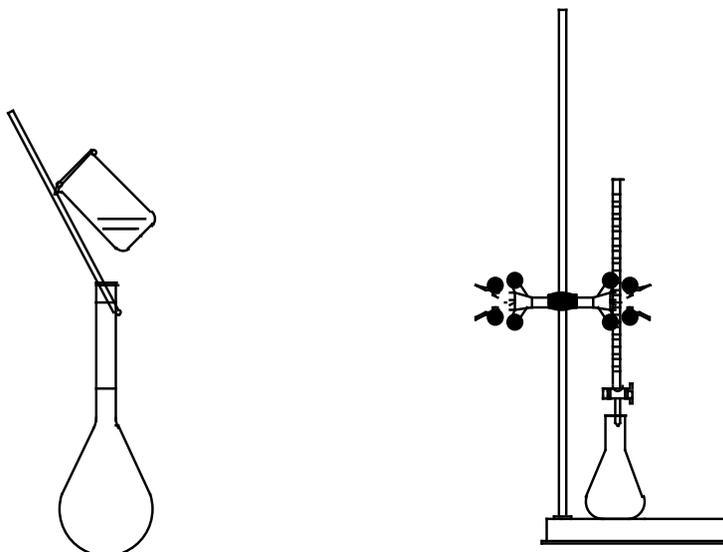
Esta solução será preparada pelos monitores, na presença do professor e dos alunos. Nessa oportunidade o professor discutirá sobre a técnica adequada para o manuseio, incluindo a calibração da balança e de vidrarias.

3.2- Preparo da solução de NaOH

1. Pese 4 ou 5 pastilhas de NaOH com a ajuda de uma espátula. O NaOH sólido absorve umidade do meio, aumentando a massa, portanto a pesagem deve ser rápida. Acrescente ao béquer ± 50 mL de água destilada e agite com um bastão de vidro até dissolver as pastilhas de NaOH.
2. Transfira a solução para um balão volumétrico de 100 mL. Em seguida, com um frasco lavador, enxágue as paredes do béquer e o bastão de vidro, transferindo a água para o balão. Repita este procedimento por mais duas vezes.
3. Finalmente complete o volume do balão com água, até a marca dos 100 mL.

3.3- Padronização da solução de NaOH

Veja a figura a seguir, que ilustra a montagem do sistema para o preparo de solução e sua titulação.



1. Monte uma bureta no suporte universal, utilizando uma garra para fixá-la, conforme mostrado na figura. Lave a bureta com um pouco da solução de detergente com água, colocando ± 5 mL e esvaziando-a em seguida num béquer.
2. Enxágue a bureta com um pouco de solução de NaOH que você preparou, antes de usá-la. Faça isso duas vezes. Em seguida encha a bureta com a solução de NaOH, zere-a recolhendo o excesso de solução em um béquer, de forma que o menisco fique na marca do zero. Verifique que a parte abaixo da torneira esteja cheia de líquido. Desta forma a bureta está pronta para iniciar a titulação.

3. Separe três erlenmeyer e coloque em cada um deles 10,0 mL da solução padrão de ácido oxálico (HOOC-COOH) medidos com uma pipeta volumétrica. Acrescente um pouco de água destilada (\pm 30 mL) e 3 gotas de fenoftaleína.
 - 3. Titule cada solução dos 3 erlenmeyer gotejando a solução de NaOH da bureta no erlenmeyer, sob agitação, até o aparecimento da cor rosa. Pare então de gotejar NaOH e anote o volume gasto. Encha novamente a bureta com NaOH, zere e repita a titulação, utilizando os outros dois erlenmeyer. Anote os volumes gastos em cada titulação.

Observação - Você deve parar de gotejar NaOH assim que a cor rosa ficar permanente.

3.4- Determinação da massa molar de um ácido

1. Pese uma quantidade de ácido benzóico (aprox. 0,2 g), com precisão de 2 casas decimais, e coloque num erlenmeyer limpo (não precisa estar seco). Adicione aproximadamente 10 mL de álcool etílico com uma proveta e agite até dissolver o ácido. Adicione três gotas de fenoftaleína e titule com a solução de NaOH até o ponto de viragem (aparecimento da cor rosa). Anote o volume de NaOH gasto. (Vide o procedimento de titulação).

3.5- Determinação da concentração de ácido acético no vinagre .

Obs.: Anote a marca comercial do vinagre que irá utilizar.

1. Com uma pipeta volumétrica coloque 10 mL de vinagre em um balão volumétrico de 100 mL e complete com água até a marca. Com isso você fez uma diluição (10 vezes). Tome cuidado, não passe da marca dos 100 mL existente no balão, caso contrário a diluição será maior do que 10 vezes.
2. Separe três erlenmeyer limpos e coloque 10 mL da solução diluída de vinagre em cada um deles. Adicione três gotas de fenoftaleína e titule com NaOH até o ponto de viragem do indicador. Anote o volume de NaOH gasto.
3. Anote no quadro do laboratório a marca do vinagre que você usou e a concentração encontrada.
4. Anote na sua folha de dados os resultados de seus colegas para a mesma marca de vinagre que você utilizou.

4- Pós-laboratório

Para responder as questões a seguir, você deve efetuar todos os cálculos de padronização da solução de NaOH, da dosagem de ácido acético no vinagre e de determinação da massa molecular do ácido fraco.

1. Por que na preparação da solução de NaOH quando você dissolveu as pastilhas de NaOH e transportou para um balão volumétrico de 100 mL, após a adição de água, se o volume de 100 mL foi ultrapassado, isto não inutiliza o seu experimento?
2. Sabendo-se que a fórmula molecular do ácido benzóico é $C_7H_6O_2$ utilize uma tabela periódica para calcular sua massa molecular.
3. Calcule o erro percentual da sua determinação experimental da massa molecular do ácido benzóico. Sugira procedimentos para minimizar o erro.
4. No rótulo do vinagre que você tituló está escrito a concentração de ácido acético, por exemplo 4,1% (nesse caso como a densidade da água é aproximadamente = 1,0 e a do ácido acético também, quase não importa se a porcentagem é v/v ou p/p,

$$N = \frac{4,1/60}{1/10} = 0,67 \text{ N}$$

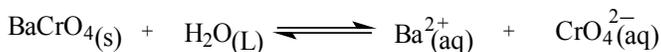
A concentração do ácido acético no vinagre estava correta? Determine a média aritmética de sua medida com a de seus colegas que titularam a mesma marca. Considerando esse valor como correto, qual o erro % do valor publicado para o ácido acético no rótulo do frasco do vinagre comercial?

5. Proponha adaptações no experimento de modo que sejam mais adequadas para o ensino médio.

2- Equilíbrio Químico

2.1- Introdução

Muitas reações químicas são reversíveis, atingindo-se um equilíbrio entre reagentes e produtos, por exemplo, cromato de bário, em equilíbrio com seus íons. Alguns íons (Ba^{2+} e CrO_4^{2-}) estão se separando, enquanto que outros íons estão se ligando através da reação inversa, conforme a seguinte representação do equilíbrio químico:



A constante de equilíbrio (K_{eq}) para compostos de baixa solubilidade em água é denominada como o produto de solubilidade (Ps). Por exemplo, somente $1,6 \cdot 10^{-6}$ g de cloreto de prata dissolvem-se em 100 mL de água para formar $Ag^+_{(aq)}$ e $Cl^-_{(aq)}$, onde a constante de equilíbrio estaria assim representada:

$$K_{eq} = \frac{[Ag^+] * [Cl^-]}{[AgCl]}$$

Sendo a concentração de $\text{BaCrO}_{4(s)}$ constante, essa equação pode ser reescrita:

$$K_{\text{Ps}} = [\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-]$$

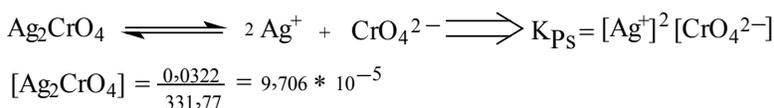
Exemplo 1: A solubilidade de AgCl a 20°C é $0,0016\text{g}$ por litro de água. Calcule o valor do produto de solubilidade do AgCl .

Em uma solução saturada, cada mol de AgCl dissolvido, produz o equivalente molar de íons Ag^+ e íons Cl^- , portanto $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{AgCl}]$. Determina-se a $[\text{AgCl}]$, dividindo-se a concentração em g/L pela massa molar do soluto:

$$[\text{AgCl}] = \frac{0,0016}{143,34} = 1,1 * 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{Sendo } K_{\text{Ps}} &= [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] \\ &= (1,1 * 10^{-5})^2 \\ &= 1,2 * 10^{-10} \end{aligned}$$

Exemplo 2: A solubilidade, em água, do Ag_2CrO_4 a 25°C é $0,0322\text{g/L}$. Calcule o valor do produto de solubilidade do cromato de prata.



Para cada mol de Ag_2CrO_4 dissolvido são produzidos 2 mols de íons Ag^+ e 1 mol de íons CrO_4^{2-} .

$$\left. \begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &= [\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = 9,706 * 10^{-5} \\ [\text{Ag}^+] &= 2[\text{CrO}_4^{2-}] = 19,412 * 10^{-5} \end{aligned} \right\} K_{\text{Ps}} = 3,65 * 10^{-12}$$

2.2- Princípio de Le Chatelier e o deslocamento do equilíbrio químico

Henri Louis Le Chatelier (1850 – 1936), estabeleceu um princípio geral que permite prever, antes da experimentação, mudanças no equilíbrio químico. Baseado em estudos termodinâmicos, Le Chatelier estabeleceu que “se mudamos as condições de equilíbrio, o sistema mudará a sua posição de equilíbrio de modo a reduzir o efeito da perturbação imposta”. Em outras palavras, se adicionamos ou removemos qualquer das substâncias que se encontra em equilíbrio e assim perturbando o equilíbrio, o sistema se reajustará,

mudando o equilíbrio na direção para anular, em parte, a perturbação imposta. Como exemplos de perturbação, podemos citar: mudança de concentração; efeito do pH; efeitos de temperatura e de pressão.

3- Pré-laboratório

1. Calcule a solubilidade de $\text{BaCrO}_{4(s)}$ em g/100mL de água. $K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-10}$
2. Calcule a massa, para o preparo de 100 mL de soluções 0,1 M de K_2CrO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
3. Calcule a massa, para o preparo de 100 mL de soluções 1 M de NaOH.
4. Calcule o volume de solução concentrada de HCl para o prepara de 100 mL de HCl 1M.
5. Prepare uma tabela para a anotação dos dados da prática.

4- Equilíbrio entre os íons cromato e dicromato em solução aquosa

4.1 - Procedimento experimental

1. Transfira de uma solução estoque, 10 mL de K_2CrO_4 0,1M para um tubo de ensaio e 10 mL de uma solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1M, para outro tubo de ensaio; Anote a cor de cada solução.
2. Adicione, separadamente, 10 gotas (cerca de 0,5 mL) de cada solução em dois tubos de ensaio; Acrescente alternadamente, gota a gota, NaOH 1M, em cada tubo de ensaio, até a mudança de cor em um deles e anote as cores, nesse momento; Guardes esses tubos de ensaio para a etapa 5.
3. Utilizando novos tubos de ensaio, repita o procedimento anterior, acrescentando HCl 1M, até a mudança de cor em um dos tubos de ensaio; Guardes esses tubos de ensaio para a etapa 4.
4. Acrescente, gota a gota, NaOH 1M a um dos tubos de ensaio da etapa3, até a mudança de cor e anote a cor final, mas leve em consideração o efeito da diluição.
5. Acrescente, gota a gota, HCl 1M, a um dos tubos de ensaio da etapa 2, até a mudança de cor e anote a cor final, mas leve em consideração o efeito da diluição.

5- Equilíbrio em cromato de bário

5.1 - Procedimento experimental

2. Adicione 10 gotas de K_2CrO_4 0,1M em um tubo de ensaio limpo e acrescente, gota a gota, uma solução de nitrato de bário, até aparecer alguma alteração; Agite o tubo de ensaio; Guarde esse tubo de ensaio para a etapa 3.

3. Em outro tubo de ensaio, coloque 10 gotas de K_2CrO_4 0,1M; Acrescente 2 gotas de HCl 1M e depois 10 gotas de $Ba(NO_3)_2$ 0,1 M; Agite o tubo de ensaio e anote se houve alguma alteração; Guarde esse tubo de ensaio para a etapa 4.
4. Acrescente, gota a gota, no tubo de ensaio da etapa 1, HCl 1M até notar alguma alteração; Anote o que você observou.
5. Ao tubo de ensaio da etapa 2, acrescente gota a gota NaOH 1M, até notar alguma alteração; Anote o que você observou.
6. Como seria possível inverter as reações nas etapas 3 e 4? Teste sua hipótese e anote as observações.

Recolha os conteúdos dos tubos de ensaio em um vasilhame para dejetos; Lave os tubos de ensaio com água e detergente.

6- Pós-laboratório

1. Qual a influência dos íons H^+ sobre o equilíbrio dos íons cromato e dicromato? Complete o equilíbrio, acrescentando no lado adequado o número de íons H^+ e moléculas H_2O , para se atingir a estequiometria da reação.
2. Qual a influência dos íons OH^- sobre o equilíbrio dos íons cromato e dicromato? Complete o equilíbrio, acrescentando no lado adequado o número de íons OH^- e moléculas H_2O , para se atingir a estequiometria da reação.
3. Com base no princípio de Le Chatelier, faça um resumo das respostas aos itens 1 e 2, acrescentando em cima de cada seta, que representam o equilíbrio químico, os íons H^+ ou OH^- e comente sobre o deslocamento do equilíbrio cromato – dicromato, em função do pH.
4. Comente, com base nas suas observações experimentais, sobre a formação e dissolução de ppt (precipitado) de cromato de bário.
5. Proponha adaptações no experimento de modo que sejam mais adequadas para o ensino médio.

APÊNDICE 4 – REAÇÕES DE REDUÇÃO-OXIDAÇÃO E ELETROLISE

- Determinação dos coeficientes estequiométricos de equações químicas redox; Regras para a determinação do nox; Outros exemplos para a determinação dos coeficientes estequiométricos de equações química redox; Eletrólise; Eletrólise da água; Purificação eletrolítica de cobre; Aspectos quantitativos da eletrólise; Exercícios de autoavaliação.

4.1- Determinação dos coeficientes estequiométricos de equações químicas redox

A determinação dos coeficientes estequiométricos de uma reação química é uma tarefa necessária e anterior ao trabalho experimental para síntese de compostos no laboratório de Química. Para o ajuste estequiométrico consideramos um rendimento de 100%, ou seja, total transformação de reagentes em produtos, na reação química. Em se tratando de reação de redução-oxidação (redox), apresentamos a seguir uma sistemática para facilitar esse trabalho.

1. *Determinar o nox, (número de oxidação que representa a carga aparente de um átomo, em relação aos outros átomos, no composto) de cada átomo ou íon na equação química.*

Exemplo:



Nas moléculas H_2 e O_2 (homonucleares), com ligações covalentes apolares, os átomos apresentam nox zero enquanto que H_2O (molécula heteronuclear), com ligações covalentes polares, devido ao átomo de oxigênio ser mais eletronegativo (3,44) que os átomos de hidrogênio (2,22), para efeito de calculo do nox, considera-se o átomo de oxigênio com nox = 2⁻ e cada átomo de hidrogênio com uma carga positiva (2H⁺).

2. *Comparar, na equação química, o nox de cada átomo, nos reagentes em relação ao produto da reação. Caso a reação não apresente variação de nox pode ser classificada*
3. *como não redox. Por exemplo, as reações ácido-base, que são do tipo não redox, tem o ajuste dos coeficientes estequiométrico realizado através de tentativas. Na reação acima, de formação da água, o átomo de hidrogênio aumentou o nox, devido à perda de elétrons (sofreu oxidação) enquanto que o átomo de oxigênio reduziu o nox, devido ao ganho de elétrons (sofreu redução).*
3. *Determinar o número de elétrons envolvidos no processo redox.*

Cada átomo de hidrogênio em H_2 perde um elétron, pois o nox variou de zero para um, o que resulta em dois elétrons cedidos pela molécula de hidrogênio. Por outro lado, cada átomo de oxigênio em O_2 necessita de dois elétrons, o que resulta em quatro elétrons, para assim serem transformados em H_2O .

4. *Igualar o número de elétrons cedidos pelo redutor com o número de elétrons recebidos pelo oxidante.*

Multiplicando por 4 o número de elétrons cedidos pela molécula de hidrogênio obtém-se 8 elétrons; Multiplicando por 2 o número de elétrons recebidos pela molécula de oxigênio obtém-se 8 elétrons, o que se constitui no ajuste de elétrons do processo redox para a formação de H_2O a partir de H_2 e O_2 . O fator multiplicativo 4 será o coeficiente estequiométrico para H_2 e o fator multiplicativo 2 será o coeficiente estequiométrico para O_2 na equação química que representa o processo redox.



5. *Fazer o ajuste final dos coeficientes estequiométricos da equação química.*

Considerando a composição química da água, são necessários $4H_2O$ (quatro moles de moléculas H_2O) para se obter a conservação dos átomos e da massa na reação.



6. *Apresentar, como opção, a equação balanceada para a formação de um mol do produto principal.*

Neste caso, dividir todos os coeficientes estequiométricos na equação química por 4, para se obter a estequiometria da formação de um mol de molécula de água.



4.2- Regras para a determinação do nox

A partir do estudo dos elementos químicos e seus compostos e utilizando os modelos de ligações químicas intramoleculares, é possível se estabelecer as seguintes *regras para a determinação do nox*:

1) Elementos, isolados ou formando moléculas homonucleares, apresentam nox zero.

Exemplos: H, H_2 ; O, O_2 ; Cl, Cl_2

2) Elementos do 1º e do 2º grupos da tabela periódica, quando combinados com elementos mais eletronegativos apresentam nox igual a 1+ e 2+ respectivamente.

Exemplos: Na^+Cl^- ; $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}_2^-$

3) Elementos do 16º e do 17º grupos da tabela periódica quando combinados com elementos menos eletronegativos apresentam nox igual a 2- e 1- respectivamente.

Exemplos: $\text{H}_2^+\text{O}^{2-}$; $\text{Ca}^{2+}\text{F}_2^-$

4) Hidrogênio apresenta nox igual a 1+ (próton) quando combinado com elemento mais eletronegativo e nox igual a 1- (hidreto) quando combinado com elemento menos eletronegativo.

Exemplos: H^+Cl^- ; Na^+H^- (hidreto de sódio).

5) Oxigênio pode apresentar os seguintes nox quando combinado com elementos menos eletronegativos: igual a 2- (óxido), 1- (peróxido) e (1/2)- (superóxido), sendo que a maior tendência para esse elemento é apresentar nox 2-, pois assim adquire a configuração eletrônica do neônio.

Exemplos: $\text{H}_2^+\text{O}^{2-}$; $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$; $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$; H_2^+O_2^- ; $\text{K}^+\text{O}_2^{(1/2)-}$

6) A soma algébrica do nox de cada átomo é igual a zero para um composto neutro ou igual à carga residual para um composto iônico.

Exemplos: $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$

Supor que o composto seja um óxido \Rightarrow nox do oxigênio = 2-

Portanto, $3 \times (2-) + 3\text{Fe} = 0 \Rightarrow$ nox do ferro = 3+ ($\text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}] 3d^5$, que é adequado para o ferro)

Fe_3O_4 (*magnetita*)

Supor que o composto seja um óxido \Rightarrow nox do oxigênio = 2-

Portanto, $4 \times (2-) + 3\text{Fe} = 0 \Rightarrow$ nox do ferro = 8 / 3 (nox misto), corresponde a dois íons Fe^{3+} e um íon Fe^{2+} . Este composto é magnético, podendo ser atraído por ímãs.

$[\text{SO}_4]^{2-}$ (ânion sulfato)

Supor nox do oxigênio = 2-

Portanto, $4 \times (2-) + \text{S} = 2- \Rightarrow \text{S} = 6+$ ($\text{S}^{6+} : [\text{Ne}]$, que é adequado para o enxofre, pois adquire a configuração eletrônica do neônio).

$[\text{NH}_4]^+$ (cátion amônio)

Supor que o nox do hidrogênio = 1+

Portanto, $4 \times (1+) + N = 1+ \Rightarrow N = 3-$ (N^{3-} : $[\text{Ne}]$, que é adequado para o nitrogênio, pois adquire a configuração eletrônica do neônio).

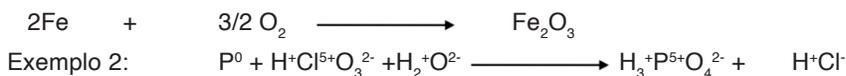
4.3- Outros exemplos para a determinação dos coeficientes estequiométricos de equações química redox



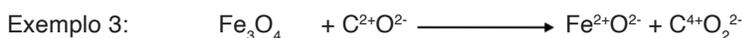
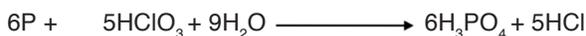
O elemento ferro perdendo 3 elétrons sofre oxidação (considerado agente redutor na reação) e o elemento oxigênio sofre redução (considerado agente oxidante na reação). Sendo necessário para cada átomo de oxigênio da molécula O_2 receber 2 elétrons, o que resulta em 4 elétrons para a redução dessa molécula, torna-se evidente que os coeficientes estequiométricos não poderiam ser os mesmos para Fe e O_2 . Portanto para haver o ajuste de elétrons e de átomos na reação redox, 12 elétrons são transferidos de acordo com a seguinte estequiometria.



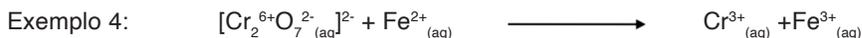
Dividindo os coeficientes estequiométricos na equação química por 2, para se obter a estequiometria molar na formação do composto Fe_2O_3 ,



Cinco elétrons são cedidos pelo elemento fósforo (agente redutor), e para que ocorra a reação redox são necessários seis elétrons para a redução de Cl^{5+} , em HClO_3 (agente oxidante) a Cl^- em HCl . Realizando o ajuste de elétrons e de átomos, esta reação redox apresenta a seguinte estequiometria.



No produto da reação o elemento ferro apresenta nox igual a 2+, portanto deve-se considerar para o ajuste de elétrons apenas os dois íons Fe^{3+} no composto Fe_3O_4 . Os dois íons Fe^{3+} sofrem redução (agente oxidante) com um ganho de 2 elétrons e o átomo de carbono no composto CO sofre oxidação (agente redutor) perdendo 2 elétrons. Portanto, a estequiometria desta reação redox é a seguinte:

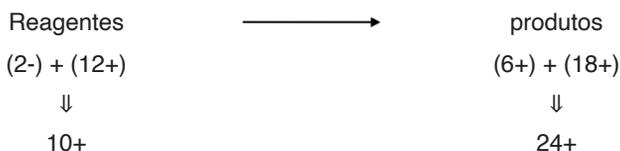


Esta reação, apresentada na forma iônica, ocorre em meio ácido. Além de se fazer o balanço de elétrons é necessário também a realização do ajuste de carga entre os reagentes e os produtos para se determinar a estequiometria da equação redox.

Cr^{6+} , no íon dicromato, sofre redução a $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ e como existem dois íons crômio nesse ânion (agente oxidante), são necessários 6 elétrons no processo de redução. Entretanto na oxidação do íon $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (agente redutor) a $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, apenas 1 elétron é liberado. Para que ocorra o ajuste entre o número de elétrons transferidos no processo redox tem-se a seguinte estequiometria entre o agente oxidante e o agente redutor:



Para se realizar o ajuste de carga, deve-se comparar a carga total nos reagentes e produtos da reação. Quando se comparam as cargas nos reagentes em relação às cargas no produto desta reação química redox, nota-se que faltam 14+.



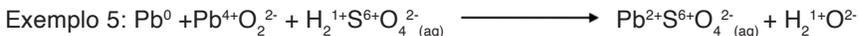
Como a reação ocorre em meio ácido, será necessária a adição de 14 íons $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ para ajustar a reação.



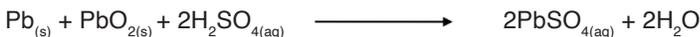
No ajuste final, adicionam-se $7\text{H}_2\text{O}$ no produto da reação.



Este é um exemplo para o controle de pH em uma reação química redox.



Chumbo metálico sofre oxidação (agente redutor) com liberação de 2 elétrons e dióxido de chumbo (agente oxidante) recebe esses 2 elétrons, portanto a estequiometria com o ajuste de elétrons e de átomos é a seguinte.



Esta reação redox ocorre na *bateria* utilizada em automóveis, motos, caminhões etc., e durante a descarga segue espontaneamente no sentido indicado pela seta, ou seja, com formação de sulfato de chumbo e água. Uma bateria de automóvel, por exemplo, contém 6 placas de chumbo e dióxido de chumbo (suportado em chumbo), alternadas e em série. Como o potencial em cada pilha (par de placas Pb / PbO₂) é de 2,0 V, resulta no potencial acumulado na bateria de 12 V. Na recarga da bateria, reação inversa à descarga é necessário a aplicação de uma diferença de potencial um pouco superior a 12 volts, através de uma fonte externa e assim se pode inverter o sentido da reação.



O íon hidreto (H⁻) libera um elétron ao próton, formando dois átomos de hidrogênio, que se combinam, para produzir a molécula de hidrogênio.

Esta reação demonstra as possibilidades para a escolha de um modelo de ligação química, ou seja, a interação entre os íons H⁻ e H⁺ poderia ser imaginada como covalente dativa, entretanto a reação é do tipo redox !

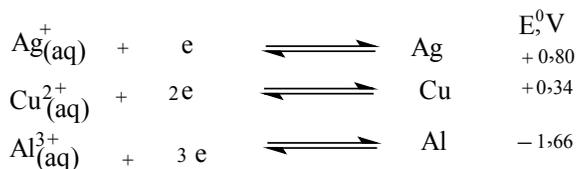
Um outro exemplo importante de reação redox é a *combustão da glicose*, com liberação de grande quantidade de energia por mol de moléculas de glicose, ou seja a partir de 180g são liberadas 671,8 Kcal, ou ΔH = - 671,8 Kcal /mol, o que constitui a base da atividade celular.



Considerando que são necessárias cerca de 0,25 calorias para um batimento do coração de humanos e considerando cerca de 80 batimentos por minuto, pode-se esperar que cerca 8,0g de glicose, obtida por exemplo da hidrólise ácida da sacarose, por dia seria o suficiente para atender à essa necessidade.

4.4.3- Aspectos quantitativos da eletrólise

O estudo da eletrólise, no aspecto quantitativo, leva às seguintes conclusões: O número de moles de espécies oxidadas ou reduzidas em um eletrodo está diretamente relacionado à estequiometria da reação química e a quantidade de eletricidade que passa através da célula eletroquímica, por exemplo, 1 mol de elétrons ($6,0226 \cdot 10^{23}$ elétrons) irá reduzir 1 mol de íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ à prata metálica, formando 107,88g de prata, ou 0,5 moles de íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ à cobre metálico para formar 31,77g de cobre ou 0,33mol de íons $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ para formar 8,99g de alumínio metálico, conforme os seguintes processos redox, com os potenciais em relação ao ENH .



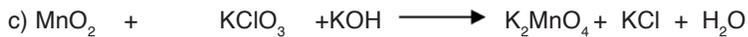
Os valores 107,88g de prata, 31,77g de cobre e 8,99g de alumínio correspondem aos respectivos *equivalente grama* desses elementos químicos relacionados aos processos de redução-oxidação apresentados acima.

Como foi demonstrado no primeiro capítulo, é possível a partir da massa de uma amostra pura se calcular o número de moles de elementos ou íons presentes nessa amostra. Por outro lado o número de moles de elétrons envolvidos na eletrólise pode ser calculado através da carga elétrica total utilizada no processo. Sendo a carga do elétron igual a $1,6021 \times 10^{-19}$ Coulombs, portanto a carga de 1 mol de elétrons ($1,6021 \times 10^{-19}$ Coulombs/elétron $\times 6,0226 \times 10^{23}$ elétrons/mol) é igual a *96489 coulombs = um Faraday de eletricidade*. Assim um Faraday de eletricidade irá reduzir um mol de íons $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ ou meio mol de íons $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ ou um terço de mol de íons $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$.

A quantidade de material produzido na eletrólise irá depender também do tempo de eletrólise. Sendo 1 Ampere (unidade de corrente) = 1 Coulomb / segundo, tem-se o número de coulombs utilizados na eletrólise como sendo igual a corrente \times tempo da eletrólise. Se, por exemplo, uma solução de $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ é eletrolisada durante cinco minutos com uma corrente de 0.60 Amperes, o número de Coulombs fornecidos à solução é de 180, ou seja, $0,60 \times 5,0 \times 60$. Em termos de Faraday de eletricidade, ($180 \text{ Coulombs} / 96 489 \text{ Coulomb/Faraday}$) indicando que $\approx 1,87 \times 10^{-3}$ Faraday foram utilizados, o que faria se depositar $\approx 0,94 \times 10^{-3}$ moles ($\approx 0,060\text{g}$) de cobre na eletrólise. Este exemplo ilustra uma situação em que se podem prever as condições experimentais para se obter a massa desejada do produto de interesse na reação química e também demonstra a validade da utilização de modelos para o estudo da Química.

• **Exercícios de autoavaliação**

a. Faça o balanceamento das seguintes equações químicas:

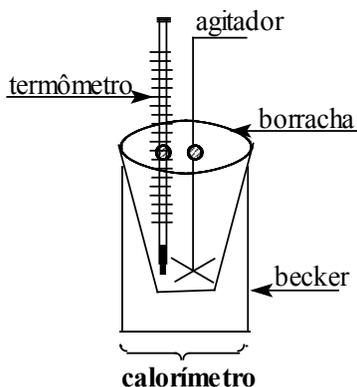


b. Apresente um glossário com os conceitos deste capítulo, considerados por você mais importantes.

APÊNDICE 5 – PROPOSTA DE EXPERIMENTOS: EFEITOS TÉRMICOS

5.1- Introdução

As transformações químicas e físicas envolvem mudanças em energia. Calor é uma forma de energia, podendo ser medido, que transita espontaneamente de um objeto em temperatura mais elevada para outro objeto em menor temperatura. O fluxo de calor pode ser determinado em um calorímetro, que é um recipiente com paredes isoladas. A partir de um bom isolante térmico, supõe-se que não exista troca de calor entre o calorímetro e o meio ambiente. A seguinte representação ilustra os componentes do calorímetro, que inclui um termômetro para se medir a variação de temperatura.



O calor específico (c) de uma substância, que pode ser medido em um calorímetro, é uma propriedade física intensiva, sendo definida como a quantidade de calor (em calorias), necessária para elevar a temperatura de uma grama da substância em estudo de um grau Celsius. A seguir se encontram alguns exemplos de calores específicos, para algumas substâncias.

Substância	Calor específico (cal / g °C)
Pb	0,038
Sn	0,052
Ag	0,056
Cu	0,092
Zn	0,093
Fe	0,11
Vidro	0,12
NaCl _(sólido)	0,21
Al	0,22
Madeira	0,42
Etanol	0,59
Água	1,00

Note que a unidade de calor específico é dada em caloria por grama por grau Celsius, indicando que seria necessária uma caloria para elevar de 1°C a temperatura de um grama de água. Por outro lado, para o ferro seria necessário apenas 0,11 calorias para elevar de 1°C a temperatura de um grama desse metal. Portanto, uma pequena quantidade de água é capaz de absorver grande quantidade de calor, resultando em pequena variação de temperatura.

Quando uma determinada massa de substância sofre uma variação de temperatura, o calor necessário para essa mudança térmica pode ser calculado pela expressão $Q = mc\Delta T$, onde: Q = calor envolvido no processo; m = massa da substância, em grama; c = calor específico; ΔT = variação de temperatura (temperatura final – temperatura inicial). Portanto, o calor envolvido no processo, apresenta as seguintes unidades: $\text{g}(\text{cal/g}^\circ\text{C})^\circ\text{C}$.

Exemplo 1. Suponha que 20 g de água sejam aquecidas, de modo que a temperatura varia de 20 °C para 25°C.

$Q = 20\text{g} \times 1,0 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \times 5^\circ\text{C} \Rightarrow Q = 100 \text{ cal}$. Portanto, seriam absorvidas 100 cal pela massa de 20 g de água.

Podemos determinar o calor específico de um metal utilizando um calorímetro de água. Considerando o princípio da conservação da energia, supomos que a partir de um metal quente, todo o calor do metal será transferido para a água e assim enquanto que o metal diminui a temperatura, a água terá a sua temperatura elevada. Assim, utilizamos a seguinte igualdade: $Q_{\text{metal}} = Q_{\text{água}} \Rightarrow (mc\Delta T)_{\text{metal}} = (mc\Delta T)_{\text{água}}$. Portanto, $c_{\text{metal}} = \frac{(mc\Delta T)_{\text{água}}}{(mc\Delta T)_{\text{metal}}}$.

Exemplo 2. 50,03 g de um metal foram aquecidas a 100°C e misturado com 40,11 g de água a 21,5°C. A temperatura final atingiu 30,6°C. Identifique o metal.

$Q_{\text{água}} = (40,11 \text{ g}) \times 1,0 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \times (30,6 - 21,5)^\circ\text{C} = 365 \text{ cal}$. Considerando que o calor perdido pelo metal = calor recebido pela água $\Rightarrow c_{\text{metal}} = \frac{365 \text{ cal}}{50,3 \text{ g} \times (100 - 30,6)^\circ\text{C}} = 0,105 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = \text{Ferro}$.

A partir do valor do calor específico de um metal podemos calcular o valor aproximado do seu peso atômico, utilizando-se uma relação empírica, encontrada em 1819, por de Pierre Dulong e Aléxis Petit: $c_{\text{metal}} \times \text{peso atômico} = 6,3 \text{ cal/mol} \times ^\circ\text{C}$. Por exemplo, o peso atômico do ferro = $\frac{6,3 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}}{0,11} \approx 57 \text{ g/mol}$. O valor aceito atualmente para o peso atômico do ferro = 56 g/mol.

Nos cálculos realizados assumimos que o calor é integralmente transferido do corpo quente para a água e que não existe perda de calor para o meio ambiente, em volta do calorímetro. Entretanto, devemos considerar que o calorímetro, sendo constituído de

recipiente, agitador e termômetro, deve também absorver calor. Assim, devemos considerar a capacidade calorífica do calorímetro, em que $Q_{\text{calorímetro}} = c_{\text{calorímetro}} \times \Delta T$.

Exemplo 3. Um calorímetro contém 50,0 mL de água a 19,9 °C. Misturando-se uma porção de 50,0 mL de água a 36,9 °C, a temperatura da mistura se estabilizou em 28,1 °C. Podemos calcular a capacidade calorífica do calorímetro, assumindo a densidade da água = 1,00 g/mL.

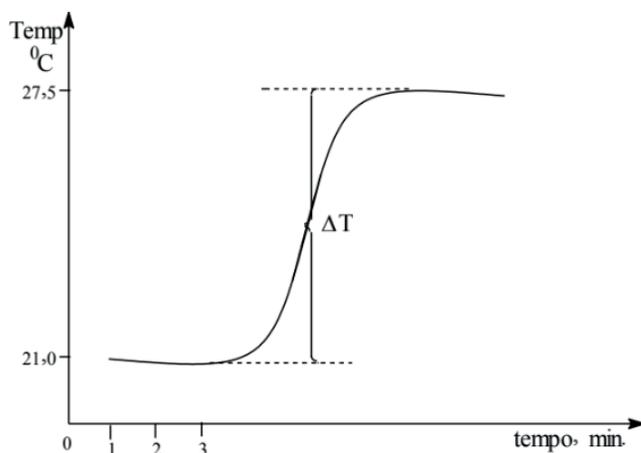
- Calor perdido pela água morna: $(28,1 - 36,9)^{\circ}\text{C} \times 50,0 \text{ g} \times 1,0 \text{ cal / g}^{\circ}\text{C} = - 440 \text{ cal}$
- Calor ganho pela água fria: $(28,1 - 19,9)^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ g} \times 1,0 \text{ cal / g}^{\circ}\text{C} = 410 \text{ cal}$
- Calor perdido pelo calorímetro: $- 440 \text{ cal} + 410 \text{ cal} = - 30 \text{ cal}$.

Portanto, a capacidade calorífica do calorímetro = $30 \text{ cal} / (28,1 - 19,9)^{\circ}\text{C} = 3,7 \text{ cal/}^{\circ}\text{C}$.

Temos três objetivos para os experimentos de calorimetria:

- Construir um calorímetro simples e determinar a sua capacidade calorífica;
- Determinar o calor específico de um metal e o seu peso atômico aproximado;
- Determinar o calor de reação: ácido-base e reação redox.

Nesses experimentos você irá determinar a temperatura da água, no calorímetro, versus o tempo de medida. Como as paredes do calorímetro não são isolantes perfeitas haverá perda de calor e assim as medidas não serão exatas, pois haverá perda de calor antes que se atinja a temperatura máxima. Para compensar essa perda de calor, a temperatura máxima será obtida por extrapolação da curva, conforme o modelo a seguir. Uma vez determinado a temperatura máxima, podemos calcular ΔT .



5.1- Pré-laboratório

1. Proponha melhorias no calorímetro, visando uma maior precisão nos dados experimentais;
2. Dadas duas amostras, com iguais massas de etanol e água, qual desses dois líquidos irá absorver mais calor? Por quê?
3. Defina capacidade calorífica de um calorímetro.
4. Calcule as massas necessárias para o preparo de 100 mL de soluções aquosas 1 mol/L de HCl, NaOH, CuSO_4 .
5. Prepare tabelas, para a coleta dos dados nos experimentos de calorimetria.

5.2- Parte experimental

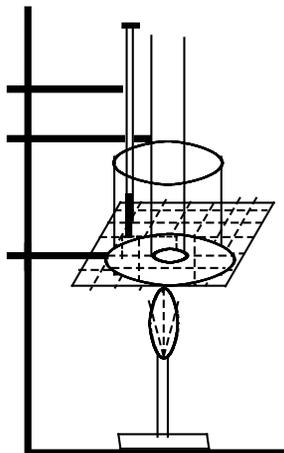
5.2.1 Construção do calorímetro e determinação de sua capacidade calorífica

- a. Construa um calorímetro, conforme o modelo apresentado na introdução;
- b. Considere a densidade da água = 1,0 g/mL, durante o experimento e determine a massa de água utilizada, através de medidas de volumes; Adicione 50,0 mL de água fria, em uma proveta, e transfira para o calorímetro; Agite a água por 5 minutos, medindo a temperatura à cada minuto;
- c. Meça 50 mL de água em uma proveta e transfira para um becker de 150 mL; Aqueça a água até aproximadamente 70°C; Permita que a água esfrie, agitando levemente por alguns minutos; Registre a temperatura e transfira-a completamente para o calorímetro (que já contém 50,0 mL de água em menor temperatura);
- d. Mantendo uma leve agitação, constante durante 5 minutos, registre a temperatura no calorímetro a cada 30 segundos; Faça o gráfico de temperatura versus tempo, conforme o modelo apresentado na introdução; Determine DT;
- e. A partir dos dados, calcule a capacidade calorífica do calorímetro.

5.2.2 Determinação do calor específico de um metal e do seu peso atômico aproximado.

- a. Limpe e seque o calorímetro utilizado na primeira etapa do experimento; Adicione 50 mL de água fria ao calorímetro; Acompanhe a temperatura da água, em intervalos de 1 minuto, durante 5 minutos, anotando o valor da temperatura;
- b. Obtenha, do seu instrutor, uma amostra de um metal desconhecido;
- c. Pese um becker, limpo e seco, de 50 mL; Adicione ao becker, cerca de 40 g da amostra do metal; registre a massa da amostra e transfira-a para um tubo de ensaio, limpo e seco; Observe a seguinte representação para o aquecimento

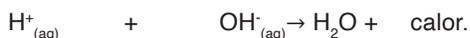
em “banho maria”, da amostra do metal; Aqueça a água até a ebulição, mantendo o tubo de ensaio com a amostra, nessa temperatura, por 10 minutos; Cuide para que a água não entre no tubo de ensaio;



- d. Remova o tubo de ensaio, da água em ebulição, seque a parte externa, e introduza o metal quente no calorímetro, fechando-o rapidamente; Anote o valor da temperatura, sob agitação constante, a cada 30 segundos e durante 4 a 5 minutos;
- e. Faça um gráfico da temperatura versus tempo, como no exemplo apresentado na introdução, e determine ΔT ; A partir dos dados, calcule o calor específico do metal, seu peso atômico aproximado e identifique a amostra desconhecida.

5.2.1- Determinação do calor de neutralização

O calor absorvido ou liberado por uma reação química, a pressão constante, é expresso como ΔH , a variação da entalpia da reação, e definido como o conteúdo de calor dos produtos – o conteúdo de calor dos reagentes. Para uma reação exotérmica, que libera calor, $\Delta H < 0$, e para uma reação endotérmica $\Delta H > 0$. Por exemplo, na combustão de hidrogênio molecular, são liberadas 68,2 Kcal/mol de moléculas H_2O formadas na reação, o que indica que o produto água apresenta menor conteúdo de calor que os reagentes. Neste ponto do experimento será determinado, inicialmente, o calor de neutralização de um ácido forte ($\text{HCl}_{(aq)}$) por uma base forte ($\text{NaOH}_{(aq)}$) e posteriormente será determinado o calor de uma reação de redução-oxidação como a reação entre os íons $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ com o metal zinco. Como os íons $\text{Na}^+_{(aq)}$ e $\text{Cl}^-_{(aq)}$ são apenas expectadores, considerados contra-íons na reação iônica total, estarão envolvidos apenas próton e hidróxido, para a formação de água e calor.



Como a reação ocorrerá em solução aquosa, dentro do calorímetro, o calor liberado pela reação ($\Delta H_{\text{neutralização}}$) = Calor absorvido pela água + Calor absorvido pelo calorímetro. Portanto, $(\Delta H_{\text{neutralização}}) = (mc\Delta T)_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{calorímetro}}$.

Para determinar o calor absorvido pelo calorímetro, adicione uma quantidade conhecida de água quente, a uma temperatura conhecida, a uma determinada quantidade de água a uma menor temperatura, que se encontra no recipiente do calorímetro. Utilize ΔT , para o cálculo de ($H_{\text{calorímetro}}$), de acordo com a seguinte igualdade: Calor perdido pela água quente = Calor ganho pela água fria + ($\Delta H_{\text{neutralização}}$), ou seja, $(mc\Delta T) = (mc\Delta T) + (H_{\text{calorímetro}})$. Portanto, $(H_{\text{calorímetro}}) = (mc\Delta T) - (mcT)$.

- **Procedimento experimental:**

- i. Calor de neutralização
 - a. Adicione 50,0 mL, de uma solução 1M de HCl ao recipiente do calorímetro; Anote a temperatura e a massa da solução ácida;
 - b. Adicione 50,0 mL de uma solução 1M de NaOH à solução ácida; Agite cuidadosamente, e anote a temperatura e a massa final da solução no recipiente do calorímetro; Repita o procedimento e calcule o calor de neutralização.
- ii. Calor de uma reação redox
 - a. Adicione 50,0 mL de uma solução 1 M de CuSO_4 ao recipiente do calorímetro; Observe a cor, anote a temperatura e a massa da solução;
 - b. Adicione cerca de um g de zinco metálico à solução no calorímetro, agite cuidadosamente, e anote a temperatura e a massa final da solução no recipiente do calorímetro; Repita o procedimento e calcule o calor da reação.

5.3- Pós-laboratório

1. Que efeito existiria na medida do calor, caso se utilize no calorímetro um recipiente metálico?
2. Demonstre, incluindo os cálculos, como você determinou: a) A capacidade calorífica do calorímetro; b) O calor específico do metal; O calor de reação, para a reação de neutralização e para a reação redox.
3. Caso você ignore nos cálculos o calor absorvido pelo calorímetro, qual seria a porcentagem de erro que estaria ocorrendo? Demonstre a sua resposta.
4. Proponha adaptações no experimento de modo que sejam mais adequadas para o ensino médio.

APÊNDICE 6 - PROPOSTA DE EXPERIMENTOS: SÍNTESE DO ALÚMEN DE ALUMÍNIO E POTÁSSIO

6.1- Introdução

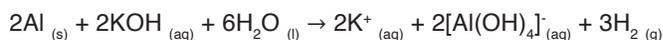
Alúmens são compostos iônicos que cristalizam a partir de soluções que contem o íon sulfato, um cátion trivalente, normalmente Al^{3+} , Cr^{3+} ou Fe^{3+} e um cátion monovalente, geralmente K^+ , Na^+ ou NH_4^+ . O alúmen de alumínio e potássio é utilizado como “mordente” em tinturaria, na indústria de beneficiamento do couro, aglomerante para gesso, cosméticos, etc..

Sulfato duplo de alumínio e potássio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, na forma do mineral denominado Calinita, encontra-se disponível na natureza. Por outro lado, podemos obter o mesmo composto na forma de cristais, que normalmente são octaédricos, quando se misturam duas soluções aquosas, quentes, de sulfato de alumínio e de sulfato de potássio e resfria-se a solução resultante.

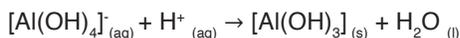
Nesta experiência de síntese do sulfato duplo de alumínio e potássio, a partir de *reações ácido - base* e de *reação redox*, serão utilizadas latas de refrigerantes ou de cerveja, como fonte do alumínio, o que se constitui em um exemplo de *reciclagem*. O metal alumínio reage muito pouco com soluções ácidas diluídas, pois a superfície do metal normalmente fica protegida por uma camada de óxido de alumínio. Por outro lado, soluções alcalinas dissolvem essa camada de óxido, atacando em seguida o metal e como produto forma-se o ânion $[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(\text{aq})}^-$.

Quando se adiciona ácido sulfúrico à solução, inicialmente uma das hidroxilas será removida o que resulta em um produto neutro, $[\text{Al}(\text{OH})_3]_{(\text{s})}$, que precipita em meio aquoso. Continuando a adição do ácido esse ppt (precipitado) sofre dissolução. As seguintes equações representam as reações para a síntese do alúmen de alumínio e potássio.

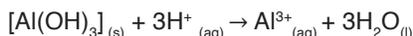
1) Adição de alumínio metálico em solução $\text{KOH}_{(\text{aq})}$, sob aquecimento e posterior filtração.



2) Adição de $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$ ao filtrado



3) Adição de excesso de $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$, sob agitação



4) Resfriamento da solução



6.2- Pré-laboratório

1. Calcule a massa de KOH necessária para o preparo de 100 mL de solução 1,5 mol.L⁻¹;
2. Calcule o volume de H₂SO₄ (95%; 1,84 g.mL⁻¹; 98,0 g/mol) necessário para o preparo de 100 mL de solução 9 mol.L⁻¹;
3. Identifique a formação de complexo em alguma das etapas da síntese do alúmen de alumínio e potássio.

6.3- Parte experimental

- a. Utilizando uma lata de alumínio, de refrigerante ou de cerveja, corte-a de modo a obter um retângulo com aproximadamente 6 x 7 cm. Remova, com palha de aço, a tinta da parte externa da lata e verniz interno.
- b. Recorte esse pedaço de alumínio em pequenas partes, para aumentar área de superfície e facilitar a reação. Pese aproximadamente 1,00 g do alumínio, com precisão de ± 0,01 g. Coloque a massa de alumínio em um béquer de 250 mL e adicione 50 mL de solução KOH_(aq) 1,5 mol.L⁻¹. Observe a liberação de hidrogênio. *Caso não disponha de capela química com exaustor, realize esta reação em local aberto e arejado.*
- c. Coloque o béquer sobre uma chapa de aquecimento e aqueça um pouco para aumentar a velocidade da reação. *Não utilize a chama do Bico de Bunsen, pois H_{2(g)} é muito inflamável e muito explosivo!* Durante a reação a solução que era inicialmente incolor, torna-se escura e quando parar de borbulhar hidrogênio, é indicativo que a reação deva estar completa.
- d. Filtre a solução quente, transferindo-se o conteúdo do béquer para um funil de büchner, com a ajuda de um bastão de vidro. Todo o resíduo escuro deverá ficar retido no papel de filtro, o qual deve ser descartado, deixando o filtrado incolor, para ser utilizado a seguir.
- e. Transfira o filtrado do kitasato para um béquer limpo. Com cuidado, e sob agitação, adicione 20 mL de H₂SO₄ 9 mol.L⁻¹ à essa solução. Observe que, inicialmente aparecerá um ppt de [Al(OH)₃] que dissolverá quando mais ácido for adicionado. Note que a solução aquecerá, devido a reação ácido – base ser *exotérmica*. Caso seja necessário aqueça a solução, por 2-5 minutos, com agitação (utilize um bastão de vidro para agitar a solução) para completar a reação. Se depois desse tempo permanecer algum sólido, filtre a mistura e conserve o filtrado incolor, para posterior obtenção de cristais do alúmen.

- f. Prepare um banho de gelo/água e coloque o béquer com o filtrado nesse banho por cerca de 20 minutos. Durante o resfriamento da solução atrite o fundo e as paredes internas do béquer com um bastão de vidro para iniciar a precipitação do alúmen. Desse modo, cristais do alúmen irão se formar e devem ser filtrados. Despreze o filtrado e lave os cristais com cerca de 30 mL de uma mistura resfriada de Etanol: Água (1 : 1).
- g. Terminada a filtração e secagem dos cristais do alúmen, determine a sua massa e calcule o rendimento da síntese.

6.4- Pós-laboratório

1. Identifique as reações, ácido-base e redox, no processo da obtenção do alúmen de alumínio e potássio;
2. Calcule o rendimento final da síntese. Apresentem os cálculos.

APÊNDICE 7 - PROPOSTA DE EXPERIMENTOS: COMPLEXOS DE COBRE (II)

Sulfato de cobre (II) pentaidratado é a mais importante matéria-prima para produção de outros compostos de cobre. A calda bordalesa um tradicional fungicida agrícola, resultado da mistura simples de sulfato de cobre, cal hidratada ou cal virgem e água, é amplamente utilizada em plantações de frutas como uva, figo, morango, maçã, caqui, pera, laranja, maracujá, etc.

7.1- Pré-laboratório

1. Calcule o volume de HCl (36,5%; 1,18 g/mL; 36,5 g/mol) necessário para o preparo de 100 mL de solução 3 mol/L;
2. Calcule o volume de NH_4OH (28,0%; 0,90 g/mL; 35,0 g/mol) necessário para o preparo de 100 mL de solução 6 mol/L.

7.2- Parte experimental

- a. Pese cerca de 2,0g de cloreto de cobre (II) e adicione em um béquer de 250 mL. Meça com uma proveta 8 a 10 mL de HCl 3 mol/L e adicione ao béquer que contem o sal de cobre. Agite a solução e anote a sua cor. Transfira um pouco dessa solução para um tubo de ensaio, para servir de referência de cor. Dilua, com água destilada, o restante da solução que se encontra no béquer, para aproximadamente 100 mL e anote a nova cor da solução.

O íon Cu^{2+} , na forma $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$, apresenta cor amarela em solução aquosa. Quando alguns desses cloretos são substituídos por H_2O , devido a diluição da solução, a cor muda para verde. Esses complexos apresentam estrutura tetraédrica, sendo possíveis as seguintes espécies em solução: $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$; $[\text{Cu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})]$; $[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

- b. Adicione, aos poucos, uma solução aquosa de amônia 6 mol/L na solução de $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$, que se encontra no tubo de ensaio, até aparecer um precipitado azul claro.

O íon $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ reage com a solução aquosa de amônia para produzir o ppt (precipitado) azul claro de hidróxido de Cobre (II).

- c. Continue adicionando a solução aquosa de amônia 6 mol/L, até formar uma solução azul escura.

Hidróxido de cobre reage com o excesso da solução aquosa de amônia para formar o complexo tetraamincobre (II), de cor azul escuro.

- d. Adicione, vagorosamente e sob agitação, ácido acético até ocorrer alguma mudança na solução. Transfira um pouco dessa solução para um tubo de ensaio e adicione ao tubo uma gota de solução de ferrocianeto de potássio. Observe a presença de um ppt (precipitado) rosado.

Ácido acético destrói o complexo anterior, produzindo o íon $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$. Esse íon reage com o íon complexo Hexacianoferrato (II), produzindo um precipitado (parte sólida) rosa intenso de Hexacianoferrato (II) de cobre (II).

- e. No béquer, que contem parte da solução do item (d), adicione cerca de 1,0g de *ditionito de sódio* ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4(s)$), agite bem e aqueça por 2 a 3 minutos, para aumentar a velocidade da reação. Observe a formação de um ppt escuro de cobre. Filtre a solução, lave e seque o cobre metálico.

APÊNDICE 8 - PROPOSTA DE EXPERIMENTOS: COMPLEXOS DE COBALTO (II)

Íons cobalto (II) formam sais hidratados que geralmente são vermelhos ou rosa e contém o íon complexo hexaquoacobalto (II), em que os átomos de oxigênio dos ligantes aquo ocupam os vértices de um octaedro. Por outro lado, os compostos de coordenação de cobalto (III) são relativamente numerosos e a substituição de ligantes nos mesmos é geralmente lenta. Nesta prática serão realizadas algumas reações em tubos de ensaio para evidenciar mudanças de cor que estão associadas a diferentes composições, coordenações e geometrias de complexos do íon cobalto (II).

8.1- Pré-laboratório

1. Qual a composição química e a estrutura do ferrocianeto de potássio?

2. Qual a massa de cloreto de cobalto (II) necessária para o preparo de 100 mL de solução 2 mol/L ?

8.2- Parte experimental

- Separe 3 tubos de ensaio e adicione em cada um deles 5 mL de álcool etílico.
- Adicione uma gota de solução aquosa 2 mol/L de cloreto de cobalto(II), em cada tubo de ensaio e observe a cor da solução.
- Ao segundo tubo, adicione 4 gotas de água e ao terceiro tubo adicione 6 gotas de água. Anote a mudança de cor em cada tubo de ensaio.

*Na solução aquosa de cloreto de cobalto (II), o íon $Co^{2+}_{(aq)}$ está coordenado com 6 moléculas de água, formando a espécie $[Co(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)}$, de coloração rosa. Os íons cloreto ficam hidratados em solução. Em etanol os íons cloreto substituem as moléculas de água na esfera de coordenação do íon Co^{2+} , provocando uma mudança de estrutura para tetraédrica, havendo diferenciação na cor do complexo (vermelha, violeta e azul), em função do número desses íons Cl coordenados ao centro de Co^{2+} . Podemos interpretar as diferenças de cor desses complexos com base em argumentos das teorias do campo cristalino e/ou teoria do orbital molecular conforme a bibliografia complementar neste livro (6. **Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 4: Química de Coordenação** / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Ponta Grossa: Atena, 2023).*

- Agora, para finalizar a demonstração sobre sínteses e evidenciar algumas das interessantes propriedades dos complexos de cobalto (II), utilize uma solução de cloreto de cobalto (II), escreva o seu nome na folha de anotações e seque o papel com ar quente. Observe o que ocorreu! Espere um pouco até esfriar, repita o aquecimento e observe o comportamento reversível dessa reação.

A mudança de cor, rosa para azul e vice-versa, “da tinta” no papel está relacionada com o seguinte equilíbrio químico:



Note que no complexo azul o número de coordenação do íon Co^{2+} é igual a 4. Esse complexo apresenta geometria tetraédrica, enquanto que o complexo de cor rosa, que apresenta geometria octaédrica, apresenta número de coordenação = 6. Considerando a teoria do campo cristalino, podemos concluir que $10 Dq$ do complexo azul $<$ $10 Dq$ do complexo rosa, ou seja, as transições eletrônicas são mais facilitadas no complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}_{(\text{aq})}$ em relação ao complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})}$, portanto, a diferença de cor nos dois complexos de Co^{2+} está relacionada com a diferença de composição química e de estrutura nesses dois compostos de coordenação.

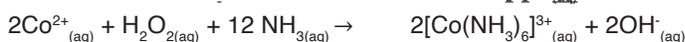
8.3- Pós-laboratório

1. Considerando os comentários do autor, relacionados aos complexos de cobre (II) e cobalto (II), interprete as suas observações realizadas durante esses experimentos.

APÊNDICE 9 - PROPOSTA DE EXPERIMENTOS: COMPLEXOS DE COBALTO (III)

Íons cobalto (II) formam sais hidratados que geralmente são vermelhos ou rosa e contém o íon complexo hexaquocobalto(II), nos quais os átomos de oxigênio dos ligantes aquo ocupam os vértices de um octaedro. Os compostos de coordenação de cobalto (III) são relativamente numerosos e a substituição de ligantes nos mesmos é geralmente lenta. A maioria apresenta geometria octaédrica, podendo também ser tetraédricos. O íon cobalto (III) tem grande afinidade por ligantes nitrogenados como o amin (NH_3), etilenodiamina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), nitro (NO_2), cloro e água. Geralmente estes complexos são sintetizados em várias etapas, começando pela oxidação do íon hexaquocobalto (II), com O_2 ou H_2O_2 , na presença dos ligantes de interesse.

A preparação do composto será realizada a partir do composto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que será oxidado pelo H_2O_2 em solução amoniacal, onde o peróxido de hidrogênio, atuando como agente oxidante, gerará $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ como único produto de redução. Lembre-se que o íon Co^{3+} não é estável no meio aquoso, pois o íon complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sendo um forte agente oxidante nessas condições experimentais, ($E^0 = +1,84 \text{ V}$ versus ENH) seria reduzido pela água. Entretanto, a presença do ligante NH_3 garantirá que o íon Co^{3+} seja imediatamente estabilizado pela formação do complexo. A seguir se encontram as reações envolvidas nas condições experimentais a serem utilizadas nas sínteses, para a formação do íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



- Pré-laboratório:

1. Qual a carga (número de oxidação), configuração eletrônica (d^n) e o número de coordenação do íon cobalto no composto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
2. Qual a hibridização do íon Co^{3+} no cloreto de hexaamincobalto (III), sabendo-se que este composto é diamagnético? Esta hibridização corresponde a qual geometria?
3. Represente a estrutura plana do cloreto de hexaamincobalto (III).
4. Qual a concentração (mol.L^{-1}) de uma solução aquosa de ácido clorídrico 36 % (m/m; $d = 1,179 \text{ g.cm}^{-3}$) ?
5. Qual o número de mols de H_2O_2 presentes em 2 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio 30 % (m/m; $d = 1,130 \text{ g.cm}^{-3}$) ?

- Qual a massa de cloreto de hexaamincobalto (III), necessária para preparar 50 mL de solução aquosa $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?
- Qual a razão entre as concentrações de NH_3 e Co^{2+} utilizadas no experimento (razão entre o número de mols de NH_3 e Co^{2+}) ?
- Parte experimental: Síntese de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \Rightarrow$ Complexo de cor laranja ($\lambda_{\text{max}} \approx 475 \text{ nm}$) - Os procedimentos experimentais para a síntese deste complexo de Co^{3+} foram adaptados do artigo Coordination Complexes of Cobalt (Williams, G. M.; Olmsted III, J.; Breksa III, A. P. - J. Chem. Educ. V. 66, N° 12, p. 1043 a 1045, 1989).

Adiciona-se 2,50 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,65 g de NH_4Cl a 10 mL de água destilada em um erlemmeyer de 125 mL. Sob agitação, acrescenta-se 0,5 g de carvão ativo e 23 mL de solução aquosa concentrada de amônia (28 %; m/m; $d = 0,898 \text{ g.cm}^{-3}$). Na suspensão marrom, resfriada em um banho de gelo/água a 0°C , adiciona-se 2,0 mL de solução aquosa de H_2O_2 30% (m/m; $d = 1,13 \text{ g.cm}^{-3}$) contida em um funil de adição. A velocidade de adição do oxidante deve ser de aproximadamente 2 gotas por segundo, tomando o cuidado para que não ocorra uma efervescência excessiva, pois a reação é exotérmica. Durante a adição do peróxido de hidrogênio não permitir que a temperatura exceda 10°C . Após a adição completa do oxidante aquece-se a solução marrom-avermelhada até 70°C , mantendo-a nessa temperatura, sob agitação, por mais 30 minutos. Esse período de incubação é importante para garantir a substituição completa dos ligantes H_2O por NH_3 .

Filtra-se a quente, em funil de büchner para eliminar o carvão ativo. Ao filtrado adiciona-se 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado (36 %; m/m; $d = 1,179 \text{ g.cm}^{-3}$) e resfria-se a solução em um banho de gelo. Após a precipitação, filtra-se o composto em funil de placa porosa (vidro sintetizado), lava-se duas vezes com etanol gelado, e em seguida com éter etílico. Pesa-se e determina-se o rendimento.

APÊNDICE 10 - DETERMINAÇÃO DA FÓRMULA QUÍMICA DE UM COMPOSTO

- Primeira parte: Análise elementar CHN

Os compostos tem sua composição química estabelecida por análises experimentais, a partir de uma amostra do composto puro. A escolha das análises a serem realizadas dependerá da amostra e caso se tenham informações sobre a síntese e purificação do composto fica mais fácil a escolha das análises a serem realizadas, mas sem essas informações a pesquisa se torna mais complicada. A análise elementar CHN (Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio) é fundamental (caso existam esses elementos na amostra!) para se determinar a fórmula empírica mínima ou experimental mínima de um composto.

Considere, por exemplo, uma amostra que apresentou a seguinte análise elementar: C=75,96%; H= 6,32%; N= 17,71%. A partir destes dados determina-se a fórmula empírica mínima do composto, sendo sua fórmula química idêntica ou múltipla da fórmula empírica mínima. Para se determinar a fórmula empírica = experimental mínima, deve-se seguir algumas etapas:

1. Dividir a percentagem experimental do elemento pela correspondente massa atômica;

$$\text{C: } 75,96 \div 12,01 = 6,32$$

$$\text{H: } 6,32 \div 1,00 = 6,32$$

$$\text{N: } 17,71 \div 14,00 = 1,26$$

2. Dividir os resultados do cálculo anterior pelo menor valor;

$$\text{C: } 6,32 \div 1,26 = 5,01$$

$$\text{H: } 6,32 \div 1,26 = 5,01$$

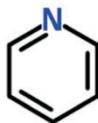
$$\text{N: } 1,26 \div 1,26 = 1,00$$

3. Considerando que esses valores indicam o número de átomos de cada elemento químico no composto analisado, devem-se arredondar os resultados para valores inteiros;

$$\text{C: } 5,01 \approx 5 \text{ átomos de Carbono}$$

$$\text{H: } 5,01 \approx 5 \text{ átomos de Hidrogênio}$$

$$\text{N: } 1,00 \approx 1 \text{ átomos de Nitrogênio. Portanto, a fórmula empírica mínima} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{ (Piridina)}$$



Como a soma das percentagens dos elementos químicos encontrados no composto foi aproximadamente igual a 100%, conclui-se que nesse composto somente existe os elementos Carbono, Hidrogênio e nitrogênio, sendo a fórmula empírica mínima = C_5H_5N , coincidente com a fórmula química. Nesse caso, a massa molecular do composto Piridina = 79,05 g/mol.

- Segunda parte: Análises químicas e reação balanceada

Neste experimento se determinará a composição química do composto sólido formado na reação entre Hidróxido de sódio $(_{(aq)})$ + cloreto de cobalto $(_{(aq)}) \rightarrow$ sólido + solução, a partir da análise dos dados obtidos. Uma vez estabelecida a fórmula química do sólido formado nessa reação pode-se estabelecer a equação química balanceada, ou seja, com a conservação da massa nessa transformação da matéria.

- Procedimento experimental

Preparar 100 ml de solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de cobalto (dissolver 2,38 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada suficiente para 100 mL de solução) e conferir o cálculo para a massa do soluto;

Preparar 100 mL de solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hidróxido de sódio.;

Preparar 100 mL de solução 1% de fenoltaleína;

Preparar 100 mL de solução aquosa do reagente tiocianato de amônio (dissolver 5,0 g de NH_4SCN em água destilada suficiente para 100 mL de solução). Estocar essa solução em um recipiente de vidro;

Disponibilize um banho de água quente;

Utilizar gotas dos reagentes para observar a reação entre os íons $\text{Co}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{OH}^{-}_{(aq)}$;

Utilizar uma placa de porcelana com 12 buracos. Adicionar uma gota da solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de CoCl_2 , ao buraco 1, duas gotas ao buraco 2, e assim sucessivamente, até chegar a oito gotas (no buraco 8);

Adicionar oito gotas da solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH ao buraco 1, sete gotas ao buraco 2, e assim sucessivamente, até chegar a uma gota ao buraco 8 (que contem oito gotas da solução $\text{CoCl}_2_{(aq)}$);

Permitir que as misturas descansassem por 10 minutos e selecionar outra placa de porcelana, semelhante a inicial, com 12 buracos.

Utilizar uma pipeta Pasteur limpa e seca pra retirar uma pequena porção de líquido sobrenadante, ou seja, sem tocar no precipita no primeiro buraco e transferir esse líquido para o buraco 1 na nova placa. Repetir o processo (lavar a pipeta com água destilada para ela ser utilizada na próxima transferência de líquido) para cada buraco na nova placa;

Adicionar duas gotas do reagente $\text{NH}_4\text{SCN}_{(\text{aq})}$ a cada um dos buracos contendo o líquido transferido e observar os resultados;

Testar a presença de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e de $\text{CoCl}_{2(\text{aq})}$ com o indicador fenolftaleína 1% e $\text{NH}_4\text{SCN}_{(\text{aq})}$. Utilizar os buracos disponíveis. Repetir os procedimentos realizados três vezes e utilizar dados médios. Coletar os resíduos de cobalto(II), evaporar o solvente e filtrar o precipitado que deve ser guardado em um recipiente fechado e rotulado.

Sugestão de relatório e conclusão

Considerando que ambas as soluções apresentam a mesma concentração, determine a razão entre o número de gotas da solução de $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$ e o número de gotas da solução de íons $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ para formar o precipitado de hidróxido de cobalto. Faça arredondamentos;

Assumindo que ambas as soluções apresentam a mesma concentração, explique o significado do cálculo anterior e leve esse resultado para conclusões;

Baseado nas reações realizadas neste experimento, apresente a fórmula química do hidróxido de cobalto, determinada experimentalmente e considerando o balanço de cargas, comente sobre essa fórmula química;

Finalmente, considerando os dados experimentais, apresente a reação balanceada entre hidróxido de sódio $_{(\text{aq})}$ + cloreto de cobalto \rightarrow sólido + solução.

APÊNDICE 11 - TRATAMENTO DE RESÍDUOS NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA

- Tratamento de Resíduos ácidos ou básicos

Este procedimento deverá ser efetuado pelos próprios alunos e tem dois propósitos: i) ilustrar o processo de eliminação de rejeitos e ii) formar uma consciência de preservação do meio ambiente.

Soluções aquosas diluídas de ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, acético e hidróxidos de sódio, potássio, magnésio, cálcio, devem ser neutralizadas no final de cada experiência. Depois de neutralizadas estas soluções aquosas diluídas de sais contendo cloretos, nitratos, carbonatos, fosfatos, acetatos, sulfatos de sódio, potássio, cálcio, magnésio, etc., podem ser descartadas na pia, visto que soluções aquosas diluídas destas substâncias inertes (pH 6 a 8) não são prejudiciais ao meio ambiente.

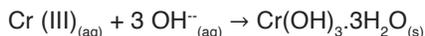
- Tratamento de resíduos contendo cromo (VI), na forma de dicromato/cromato.

Em um tipo de bafômetro, se utiliza a seguinte reação:



Portanto para o tratamento de soluções aquosas ácidas contendo cromo(VI) adiciona-se álcool etílico. Resfria-se e mantém-se a solução em banho de gelo enquanto, sob agitação, adiciona-se lentamente ácido sulfúrico 4,0 N. Depois da adição, coloca-se a solução em uma capela e deixa-se em repouso por uma semana (obs.: poderá ocorrer a formação de cristais laranja escuro do alúmen de crômio e potássio).

Nas soluções aquosas ácidas contendo resíduos de cromo (III), adiciona-se lentamente carbonato de sódio até completa precipitação do hidróxido de cromo(III) tri hidrato (pH \approx 8). Deixa-se em repouso para digestão/decantação. Elimina-se o sobrenadante e seca-se a pasta em estufa. Armazena-se o rejeito sólido em recipiente adequado (vedação, tamanho, material, etc.), o qual deverá ser devidamente identificado com etiqueta contendo o tipo de resíduo (fórmula molecular e nome), data, laboratório, responsável, estimativa da quantidade, etc.. Descarta-se a solução aquosa na pia.



O hidróxido de cromo (III) tri hidrato ($\text{Cr(OH)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), pó azul esverdeado é insolúvel em água.

APÊNDICE 12- FÁBULAS CIENTÍFICAS PARA O ENSINO E A DIVULGAÇÃO DA QUÍMICA

1. O UNIVERSO EM NOITES DE LUA CHEIA NO SÍTIO SACO

Urutau, você que vive voando por aí afora, responda-me o seguinte: de onde viemos e para onde vamos? Perguntava Pachá, um cachorro dorminhoco, ao seu amigo, Urutau, uma coruja noturna. Bem, em um ponto de vista científico, nós viemos das estrelas e voltaremos para lá. Obrigado, Urutau. Mas sobre a vida na água, o que você tem para me dizer? Essa é uma longa conversa, respondeu Urutau, mas tudo começou há cerca de 17 bilhões de anos, em uma grande explosão cósmica que originou o universo. Depois, muito depois, em cerca de 4,5 bilhões de anos atrás, é que se formou o planeta Terra.

No início era muito quente, acrescentou Urutau, mas quando o nosso planeta já tinha cerca de 3 bilhões de anos, cianobactérias transformaram água em oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2), que, reagindo com carbono, formaram os gases do efeito estufa ($CO_2 + CH_4$). Esses gases se desprenderam para a atmosfera, acumularam-se para formar uma camada em volta da terra; e, sem esse aquecimento natural, a temperatura em nosso planeta seria em torno de $-15^\circ C$, não sendo possível a nossa conversa aqui no Sítio Saco. Mas de onde vêm os elementos químicos?

Parte do hidrogênio, o elemento mais simples, é convertida em Hélio (He) na estrela Sol, sendo lançado no universo e chegando até nós. Outras estrelas (as gigantes vermelhas) conseguem sintetizar elementos leves até oxigênio, mas é nas supergigantes vermelhas que são sintetizadas outros elementos (até ferro) e desse modo, pela disponibilidade de oxigênio molecular, todo o ferro disponível na terra foi enferrujado, digo, oxidado a Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , conhecidos como minerais hematita e magnetita, respectivamente.

Então, como surgiram os elementos mais pesados que o ferro? Perguntava Pachá, que estava gostando da conversa. Eles são produzidos nas supernovas (com massas oito vezes superiores à do sol), onde ocorrem gigantescas explosões nucleares com imensas liberações de energia, finalizou Urutau. Quando ele se preparava para se despedir, Pachá fez outra pergunta: você que anda voando pela Serra do Araripe, comente o supertelelescópio Hubble, pois eu ouvi dizer que é por meio dessa máquina que os cientistas fazem o mapeamento químico do universo. É isso mesmo? Sim, Pachá, o Hubble fica a 593 km de altura da superfície da Terra e viaja a uma velocidade de 28.000km/h.

É graças aos instrumentos a bordo desse supertelelescópio que se analisam as raiais espectrais da radiação que vem das estrelas e de outros corpos celestes, e assim é que se consegue caracterizar os elementos químicos e, conseqüentemente, o Hubble e outros telescópios em terra, ajudam os cientistas a fazer o mapeamento químico do universo!

2. A VIDA NO PLANETA TERRA COM O CÉU ENCOBERTO NO SÍTIO SACO

Olá, Urutau. Anda desaparecido? Pois é, Pachá, você sabe que saio em noites de lua cheia, mas essa anda encoberta pelas cinzas de um vulcão no Chile, o que tem sido danoso para mim. O ar lá em cima tem cheiro azedo e não é agradável! Como assim, Urutau? Da reação entre trióxido de enxofre (SO_3 , um dos gases do vulcão) e a água (H_2O) na atmosfera, forma-se o ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$) que corroeu as minhas penas e isso tem sido um grande problema para mim.

Para mim também Urutau, pois sinto arder o meu focinho, que prejudica o faro e fica mais difícil de caçar preá. Pachá, agora me diga como surgiram os preás e, enfim, a vida na terra. Essa é uma pergunta complicada Urutau, mas eu ouvi do Maroto* que a vida surgiu na água do mar, há cerca de 4 bilhões de anos, quando algas iniciaram o processo de fotossíntese, com liberação de oxigênio molecular (O_2) para a atmosfera.

A evolução continuou da água para a terra, e há cerca de 500 milhões de anos, em um processo lento, chegamos aos seres sexuados e aos mamíferos, como eu e os preás.

Houve a separação do supercontinente Pangeia e assim muitos bichos ficaram separados. Mas diz, Maroto, que dentro de 250 milhões de anos a Europa se unirá à África. Portanto, o globo está se movimentando, a Lua está se afastando de nós, nosso planeta está fervilhando por dentro e por isso ocorrem os vulcões, os terremotos e os grandes tsunamis.

Pachá, você tem notícias de outras explosões vulcânicas? Sim, no dia 27 de agosto de 1883, a ilha de Krakatoa (Indonésia) desapareceu quando um vulcão supostamente extinto entrou em erupção. Essa explosão é considerada a erupção mais violenta que o homem moderno já testemunhou. Os efeitos atmosféricos da catástrofe, como poeira e cinzas circundando o globo, causaram estranhas transformações em nosso planeta, como a súbita queda da temperatura e grandes transformações no nascer e pôr do sol por aproximadamente 18 meses, levando anos para voltar ao normal e todas as formas de vida animal e vegetal da ilha foram destruídas.

Por causa das explosões, vários tsunamis ocorreram em diversos pontos do planeta e perto das ilhas de Java e Sumatra as ondas chegaram a mais de 40 metros de altura.

Bem, Pachá, a conversa está boa, mas por hoje é só e agora vou me abrigar na Chapada do Araripe. Boa sorte Urutau, pois, segundo o Dr. Napoleão, que é o guardião da serra, a natureza por lá está em perigo e por isso estou novamente descendo para o sertão do João Vieira.

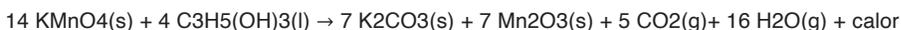
3. UM CHURRASCO FEITO POR MAROTO

Era um final de semana, havia chovido muito da noite do sábado para o domingo no Sítio Saco e pretendíamos fazer um churrasco para o almoço do domingo, comemorando o aniversário de Maroto. Continuava chovendo forte e Pachá havia se esquecido de guardar a lenha que estava toda molhada. O que fazer?

De repente surgiu Maroto, ainda meio sonolento, e disse: se o problema é esse, eu tenho a solução! Ele pegou a lenha molhada, organizou inicialmente os gravetos na churrasqueira, adicionou um pouco de permanganato de potássio sólido ($\text{KMnO}_{4(s)}$), em seguida glicerina líquida ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3(l)}$), afastou-se um pouco e chamou todos para ver o fenômeno. Foi uma surpresa, pois todos observaram surgir de repente um grande fogaréu, o que foi suficiente para iniciar a combustão da lenha.

Pachá ficou muito curioso e perguntou: como assim, Maroto? Isso é mágica ou é coisa do demônio? Nem uma coisa nem outra, respondeu Maroto. Em seguida, Maroto explicou todo o processo, fez observações sobre essa reação que foi o assunto principal da sua festa de aniversário.

Trata-se de uma reação de combustão, entre glicerol ou glicerina com permanganato de potássio, que libera repentinamente muito calor, de acordo com a seguinte equação química:



O termo Glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%. Permanganato de potássio é encontrado facilmente em farmácias, sendo um *agente oxidante*, isto é, esse composto age provocando a oxidação do combustível (glicerina).

Um agente oxidante pode ser pensado como o doador de átomos de oxigênio para alimentar a combustão nessa reação. Fazendo uma comparação da combustão (queima) da glicerina com permanganato de potássio, com uma possível combustão da glicerina por oxigênio molecular (do ar atmosférico), nota-se que essa reação química não ocorreria espontaneamente! Por quê?

A reação entre $\text{KMnO}_{4(s)}$ e glicerina líquida é espontânea, pois, em cada molécula de permanganato, existem quatro átomos de oxigênio em sua composição, ou seja, temos o dobro de átomos de oxigênio em $[\text{MnO}_4]$ - em relação a cada molécula de oxigênio (O_2), mas haveria reação química entre a madeira e permanganato de potássio? Também não, pois a estrutura química da glicerina, em comparação à forma polimérica da madeira, permite que reação entre $\text{KMnO}_{4(s)}$ e $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3(l)}$ seja mais facilitada.

A madeira é composta de celulose, que contém carbono, oxigênio e átomos de hidrogênio em uma estrutura polimérica organizada, assim também como na glicerina. Mas na glicerina os átomos estão muito mais disponíveis para que ocorra uma reação química, conforme as seguintes estruturas químicas:

4. O BAFÔMETRO QUÍMICO

Por ocasião de uma visita de Maroto e Maroca ao Sítio Saco, eles, Diúra e sua esposa, Cotó, que residiam no sítio, trocavam algumas ideias regadas com uma boa pinga do Cariri e de repente surgiu Pachá que lançou a seguinte pergunta: “Diúra, o que é o bafômetro químico”?

“Bem, Pachá, eu acho que aqui no Sítio Saco você não precisa se preocupar com bafômetro, mas em todo caso eu vou explicar: bafômetro é um equipamento utilizado por policiais para verificar o nível de álcool etílico (etanol) presente no ar exalado dos pulmões de motoristas. O teste com o bafômetro químico é baseado na mudança de cor que ocorre devido à reação do álcool com um reagente específico, mas dessa reação quem entende melhor é o Maroto”.

“Então, Maroto, você pode me explicar como funciona esse equipamento”? Eu quero medir o teor alcoólico nesse gambá! Novamente interveio Pachá. Bem Pachá, existe no bafômetro um recipiente com uma solução aquosa concentrada de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7(aq)$), que é alaranjado, misturado com ácido sulfúrico ($H_2SO_4(aq)$) e, se existir álcool etílico (CH_3CH_2OH) no ar exalado dos pulmões de motoristas, o bafômetro irá mudar de cor, de alaranjado para tons de verde, pois ocorre a oxidação do álcool etílico e redução do $Cr^{6+}(aq)$, produzindo ácido acético ($CH_3COOH(aq)$) e sulfato de Cr^{3+} ($Cr_2(SO_4)_3(s)$).

Nesse instante, Cotó entrou na conversa e disse: “Maroto, vamos esmiuçar essa questão: explique no papel a reação que ocorre no bafômetro, para um teste positivo de álcool etílico no sangue”. Maroto concordou e, enquanto Diúra providenciava papel e caneta, Cotó se adiantou com as seguintes informações sobre os índices de álcool etílico no sangue e seus sintomas.

Como a reação química apresentada libera mais calor (em Química denominamos uma reação que libera calor como *reação exotérmica*), a combustão da glicerina com o permanganato de potássio é mais espontânea em comparação com a combustão da glicerina por oxigênio molecular, que precisa de ignição para ocorrer. Portanto, podemos concluir que permanganato de potássio, mesmo sólido, é um agente oxidante muito mais poderoso que oxigênio molecular gasoso ao reagir com glicerina líquida.

Essas reações são semelhantes, pois da queima (combustão) da madeira com O_2 resulta em chama visível (fogo), cinzas e fumaça (uma mistura dos gases da combustão) + calor. E, do mesmo modo, da queima da glicerina com $KMnO_4$ também resulta em fogo, fumaça e cinzas + calor, mas a composição química dessas cinzas é diferente, pois os reagentes são diferentes. A combustão da glicerina com permanganato de potássio resulta em muito mais calor que a combustão da madeira com oxigênio molecular pelo fato de $[MnO_4]^-$ ser um agente oxidante mais poderoso que O_2 .

Entretanto, permanganato de potássio, no estado sólido, não reagiria com a madeira, também sólida, ou seja, para ocorrer uma reação química, além da afinidade entre os reagentes e da espontaneidade da reação, também será necessário que eles se encontrem em um estado físico adequado para que a reação química possa acontecer.

E assim, o churrasco no Sítio Saco foi marcado por discussões sobre os processos químicos envolvidos nas reações de combustão, da glicerina e da madeira. Todos os presentes comemoraram o aniversário de Maroto, que se saiu muito bem como churrasqueiro amador, quando de repente surgiu Pachá com um gambá bêbado em seus dentes, procurando por um bafômetro químico e querendo saber como funciona aquele dispositivo.

Maroto solicitou que dessem um banho de água fria no gambá e que em outra oportunidade ele iria explicar o funcionamento do bafômetro químico.

5. A BOA VIDA DO SOLDADINHO-DO-ARARIPE

Certa vez Maroto, Diúra, Cotó e um amigo se encontravam na serra, e como estavam com sede foram procurar água. Encontraram o Soldadinho-do-Araripe e quiseram saber como ele conseguia se isolar e sobreviver naquele ambiente sombrio e úmido da serra.

O Soldadinho explicou: eu não preciso de muito para sobreviver, apenas de um pouco de sol, gás carbônico (CO_2), plantas verdes e água para que ocorra a fotossíntese. A partir desse processo natural, eu tenho as árvores, frutos, insetos, água limpa para eu sobreviver e criar a minha família. Maroto e Diúra ficaram admirados e interessados na conversa e questionaram novamente: você saberia nos explicar como surge um raio de sol? Bem, a explicação não é simples, mas vou tentar simplificar. Vocês já ouviram falar da *fusão nuclear* e da *equação de Einstein* ? Não! Responderam em coro, os quatro papagaios.

Pois bem, no interior do sol ocorrem reações de fusão de dois núcleos de deutério com formação de hélio e o desprendimento de energia que leva cerca de oito minutos para chegar até nós, nos aquecer e realizar a fotossíntese. Não é fantástico? Essa energia é que mantém a vida aqui na Terra, na Chapada do Araripe, onde eu vivo; e no João Vieira e em Pilões, de onde vocês vieram. Que cara sabido, disse Diúra, mas queremos saber detalhes dessa reação nuclear que lança tanta energia no universo e que chega até nós!

Como a massa de cada núcleo de deutério = $2,0136\text{g} \times 2 = 4,9272\text{g}$ que, comparada com a *massa molar* de hélio formado na reação ($4,0015\text{g/mol}$), sobram $0,0257\text{g}$, que é transformada em energia de acordo com a equação de Einstein: $E = mc^2$, em que E = a energia liberada na fusão nuclear; m = a massa utilizada; e c = a velocidade da luz, de aproximadamente $300.000.000$ metros por segundo. Por exemplo, a fusão de poucos cm^3 de deutério produz uma energia equivalente àquela produzida pela queima de 20 toneladas de carvão.

Maroto, que estava gostando da conversa, perguntou ao Soldadinho-do-Araripe: esse tipo de reação que libera energia é a mesma que temos na queima da madeira ou do gás natural? O Soldadinho respondeu que não, pois, enquanto no sol a massa é transformada em energia pela fusão de dois núcleos de deutério na combustão do metano (CH_4 = gás natural), por exemplo, temos uma reação química em que existe a conservação da massa.

Então como explicar a liberação de calor na queima do metano? Perguntou Diúra. O Soldadinho respondeu de imediato: nesse caso, a energia armazenada nas ligações químicas do produto da reação ($2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) quando comparada com a energia nos reagentes ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) é menor e por isso o excesso é liberado para o ambiente, conforme a seguinte reação, mas notem que a massa é conservada no processo:

6. UMA MESA REDONDA NO SÍTIO DA GOIABEIRA

Boa noite a todos. Eu sou Pachá e convido Urutau para ser o moderador desta mesa redonda. Urutau se dirigiu à mesa, saudou a todos e, seguindo o protocolo, convidou o palestrante Maroto para falar sobre “adubo orgânico” *versus* “adubo químico”, pois esse foi o tema escolhido para aquela mesa redonda.

Agradeço o convite, mas devo avisá-los que estou afônico e por isso serei breve! E assim, Maroto iniciou a sua palestra.

Maroto

No estágio inicial da evolução da Química, as substâncias originadas de animais e de vegetais eram consideradas “orgânicas”, enquanto aquelas de origem mineral e da atmosfera eram consideradas “inorgânicas”. Algumas leis válidas para as substâncias “inorgânicas” não se aplicaram às substâncias “orgânicas”, que eram consideradas complicadas, pois seriam produzidas nos organismos sob a ação da “força vital”.

A ideia do vitalismo prevaleceu até 1828, quando Friedrich Wöhler, um químico alemão, sintetizou a ureia (NH_2CONH_2) a partir do aquecimento de cianato de amônio (NH_4OCN) de acordo com a seguinte equação química: $\text{NH}_4\text{OCN}(\text{sólido}) + \text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{gás})$. Ureia era considerada um composto “orgânico”, pois havia sido isolada da urina humana, em 1773, por Hilaire Rouelle. Por outro lado, o reagente (NH_4OCN) era considerado “inorgânico” e, assim, a partir de 1828, as substâncias orgânicas passaram a ser consideradas como derivadas do carbono.

Entretanto é comum, mesmo hoje em dia, a imprensa leiga ignorar a Química e ainda utilizar os termos “produto orgânico” vinculado a natural e saudável *versus* “produto químico” vinculado a sintético e maléfico para a saúde humana e dos animais. Trata-se de um mito, de uma terminologia errada e já superada, que se reporta ao início do século XIX. Veneno de cobra cascavel, por exemplo, que é natural, seria “orgânico”?

Não, pois no sítio ativo da enzima responsável pela ação desse veneno existem íons Zn^{2+} que é considerado “inorgânico” e, além do mais, em dose natural, expelido da mordida da cascavel, pode ser letal aos mamíferos, mas também pode ser benéfico, pois possui uma substância que pode ser isolada e utilizada em substituição à morfina. Uma molécula similar à natural já foi sintetizada, sendo uma alternativa em tratamento de dores decorrentes do câncer e com a vantagem de ser muito mais potente e de propiciar maior duração em seu efeito, além de não causar dependência. Muito obrigado.

Maroto foi aplaudido e Urutau, para valorizar a palestra do colega e para motivar o público presente, fez uma pergunta: eu gostaria que você falasse um pouco sobre a alface “orgânica”, em que se utiliza normalmente esterco de curral curtido em relação à alface cultivada por hidroponia, em que se utiliza “adubo químico”.

Maroto

A pergunta é muito oportuna e agradeço para desfazer esse mito. Inicialmente, em nenhum dos casos temos um nutriente 100% natural, isto é, extraído diretamente da natureza. A composição química do esterco irá depender, por exemplo, se ele sofreu ou não a ação de minhocas, enquanto na hidroponia utilizamos uma solução nutritiva que contém sais naturais e sintéticos. Portanto, “adubo orgânico” e “adubo químico” são termos equivocados, pois, nos dois casos, utilizamos de uma mistura de composição variada, de origem natural ou sintética. E Maroto acrescentou: a composição química do esterco de curral curtido é variável. Essa variação se deve principalmente ao seu teor em água, ao sistema que foi empregado para animais.

7. A QUÍMICA OCULTA NOS VAGA-LUMES

Boa noite, compadre ganso. Boa noite, comadre coruja mateira. Temos muito a conversar, mas antes me diga de onde você vem, pois eu não lhe vejo durante o dia e você sempre aparece à noite. Bem, eu habito o Sítio Saco. Mas onde fica o Sítio Saco? Fica a 2,5 milhões de anos luz distante de Andrômeda. Andrômeda? Sim, uma galáxia!

O que faz você ficar acordado até esta hora da noite, compadre ganso? Pois é, eu perdi o sono e, por falar de luz, eu estava mesmo pensando como um pato pode me garantir que vaga-lume tem pilha de reserva? Negativo, compadre ganso, e onde já se viu um pato se meter com assuntos que somente Maroto e outros cientistas entendem?

Veja bem, compadre ganso, eu ando por aí à noite caçando vaga-lumes e outros besouros e, pelo que me consta, eles não usam pilhas e nem poderiam, pois não conseguiram voar com todo esse peso extra. Ocorre que, segundo Maroto, trata-se do processo denominado *bioluminescência*, ou seja, a emissão de luz visível por seres vivos, algo que também ocorre nos vaga-lumes. Você poderia explicar a bioluminescência? Sim, de acordo com Maroto, essas criaturas produzem um pigmento denominado *luciferina* e uma enzima denominada *luciferase*.

O pigmento reage com oxigênio molecular (O₂) para criar luz visível, enquanto a luciferase atua como um *catalisador* para acelerar a reação que ocorre ao nível celular. Para você ter uma ideia da eficiência desse processo, que é de cerca de 90%, compare, por exemplo, com uma lâmpada incandescente que, com apenas 10% da energia envolvida no processo, é convertida em luz (o restante é dissipado para o ambiente como calor). Mas não confunda esse processo químico com *fluorescência* e *fosforescência*, que são processos induzidos por fótons de luz.

Comadre coruja mateira, são os machos ou as fêmeas de vaga-lumes que emitem luz? Ambos, compadre ganso! Segundo o amigo Maroto, vaga-lumes machos voam e emitem luz para atrair fêmeas, que geralmente não voam, mas, dependendo do seu interesse sexual, respondem ao macho com a emissão de luz; e a luz emitida pela fêmea é um pouco mais fraca que a do macho. Quando estimulada pelo pisca-pisca dos machos,

ela procura chamar a atenção graças à sua luz amarelo-esverdeada e o vaga-lume macho pode mudar a intensidade do fecho luminoso. Mas por que as fêmeas não voam comadre coruja mateira?

Ora, compadre ganso, os machos são mais passeadores que as fêmeas e eles emitem luz para atrair as fêmeas! O que importa, para mim, é que esse processo de comunicação entre vaga-lumes me facilita a caçada, pois assim fica muito mais fácil para eu localizá-los! Vamos revisar a lição, pois você está com sono: nessa reação, a luciferina reage com oxigênio molecular e, na presença da luciferase (uma enzima que abaixa a energia de ativação do processo de oxidação da luciferina), libera fótons de luz visível, sem precisar de pilhas. Não se esqueça da minha capacidade de boa visão noturna, mas o piscar dos vaga-lumes me facilita a caçada noturna e a minha alimentação; e assim eu espero que eles continuem piscando!

Interessante, comadre coruja mateira. Mas a *bioluminescência* ocorre apenas com vaga-lumes? Pelo que eu aprendi com o Maroto, existem lulas e outras espécies marinhas que também emitem luzes de diferentes cores, para iluminar o ambiente, para atrair as suas presas, para facilitar o ataque às suas presas e como um meio de comunicação entre elas. Comadre coruja mateira, esses animais marinhos também utilizam o mesmo sistema de bioluminescência dos vaga-lumes? Em princípio sim, mas imagine o caso das lulas, que emitem diferentes padrões de cores, ou seja, para cada cor liberada, serão necessários pigmentos específicos e diferentes sistemas enzimáticos, mas isso é complicado e vejo que você já está querendo saber demais e até me explorar com tantas perguntas!

Se continuarmos a conversa, certamente eu irei precisar da ajuda de Maroto, que está dormindo! Obrigado, comadre coruja mateira, e agora eu entendo por que você consegue sobreviver à noite. Você é muito esperta e por isso representa a sabedoria! Tudo bem, compadre ganso, boa noite, mas agora vá dormir e me deixe caçar vaga-lumes, pois eu estou com fome.

8. UM E-MAIL DE MAROTO ENVIADO A PACHÁ

Maroto, Cotó, Urutau e Canastra estavam preocupados com os hábitos alimentares de Pachá e com o seu excesso de peso corporal. Eles souberam que por último Pachá passava praticamente o dia todo dormindo. Decidiram visitá-lo, mas antes, Maroto enviou um e-mail para ele, com o seguinte texto.

Caro Pachá.

Sabemos que você não sai mais para caçar, não se exercita e que come o dia todo. Por isso, tomamos a liberdade de chamar a sua atenção sobre hábitos alimentares e saúde, que é um bem precioso, insubstituível e, desta vez, queremos falar sobre gordura trans e colesterol.

Gordura é uma classe de lipídios, moléculas com grandes cadeias de átomos de carbono, que armazenam muita energia em nosso corpo. Dividem-se em *saturadas* e *insaturadas*. As primeiras são sólidas e produzidas pelos animais, enquanto as insaturadas são líquidas, por exemplo, o óleo de soja e o azeite são produzidos a partir de vegetais e, no início do século passado, a indústria alimentar tentou descobrir uma substância mais “saudável” e barata que a gordura animal, para a fabricação de pães e outros alimentos.

A solução foi aparentemente simples: hidrogenar os óleos vegetais gerando um sólido ou uma substância pastosa e assim surgiu a gordura vegetal hidrogenada. A nova gordura, além de ser considerada na época menos danosa ao organismo, conferia aos alimentos mais tempo de conservação e melhor consistência. Surgiu a margarina, que pode ser retirada da geladeira, ao contrário da manteiga, que endurece a baixas temperaturas e aos poucos a gordura hidrogenada substituiu a gordura animal.

Entretanto, a partir da década de 1980, surgiram evidências de que a gordura hidrogenada poderia ser menos “saudável” que a gordura saturada e essa constatação têm relação com a hidrogenação industrial não completa, isto é, parcial, pois nem todas as ligações duplas são eliminadas no processo e, assim, sobra composto de partida com grupos opostos, o que em Química se reconhece pelo prefixo *trans*. Por isso o nome “gordura trans”, ou seja, uma mistura de gordura hidrogenada e gordura insaturada trans, mas que confere ao produto um bom valor comercial. Veja as seguintes representações para a distinção entre a nomenclatura *cis* (os grupos *R* estão do mesmo lado) e *trans* (os grupos *R* se encontram opostos) em alcenos que são compostos insaturados.

As “gorduras trans” são extremamente difíceis de serem digeridas, portanto, com grandes possibilidades de se acumular. Por outro lado, a banha (gordura saturada animal = *cis*) é mais facilmente digerida pelo nosso sistema enzimático e, além do mais, descobriu-se que a “gordura trans” além de aumentar o LDL (*Low Density Lipoproteins*), ainda diminui o HDL (*High Density Lipoproteins*), colocando-se na lista de substâncias nocivas, pois afeta os níveis de colesterol em nosso organismo. Veja a seguir a estrutura química do colesterol.

Maroto.

Sítio da Goiabeira, 10 de outubro de 2011.

→ Segue a resposta de Pachá.

Prezado Maroto.

Obrigado pela amizade, mas eu não ligo para taxas de colesterol! Não se preocupe comigo e até temos ao lado de casa um cercadinho com preás do reino e um bacurim cevado para a ceia do Natal. Você, Cotó, Urutau e Canastra são os meus convidados para este Natal e Ano Novo. Eu já andava mesmo enjoado de comer pão com margarina e, por último, retornei aos velhos e bons tempos da banha de porco e da manteiga da terra. Gosto muito de rapadura com farinha, de mel de engenho com macaxeira, de alfenim e vez por

outra também dou uma beliscada, para passar o tempo, em um bom torresmo. Espero por vocês e já me preparei com um pacu recheado para a virada do ano.

Pachá.

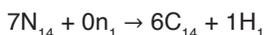
Fazenda João Vieira, 11 de outubro de 2011.

9. A DATAÇÃO POR CARBONO-14 DOS REGISTROS RUPESTRES DA CHAPADA DO ARARIPE

Cotó se encontrava muito abalada após o ataque de um carcará e, para distraí-la, Diúra convidou Maroto e Maroca para irem passar um final de semana no Sítio Saco. O convite foi aceito e, como Maroto se interessou em conhecer alguns registros rupestres da Chapada do Araripe, os três visitaram Santa Fé, Olho d'água de Santa Bárbara, Tatajuba, Pedra do Convento, Pedra do Letreiro e Cajueiro. Foi um passeio agradável, muito interessante, e Cotó se refez um pouco do susto da investida do malvado gavião. Enquanto Pachá e sua equipe cuidavam das galinhas do sítio do ataque das raposas, a conversa se iniciava à beira de uma fogueira no terreiro da Casa Grande do Sítio Saco e, naquela linda noite de lua cheia, apareceu Urutau. Os três lhes deram as boas-vindas, mas logo Diúra lhe fez a primeira pergunta: Urutau, como descobrir a idade de pinturas rupestres?

Utilizando a técnica de carbono-14, respondeu Urutau, que acrescentou: o carbono-14 (com 6 prótons e 8 nêutrons em seu núcleo) é um isótopo radioativo natural do elemento químico carbono, pois o carbono normal apresenta-se com número de massa igual a 12 e se estabiliza com 6 prótons e 6 nêutrons em seu núcleo atômico. O elemento carbono apresenta alguns isótopos, mas é o carbono-14 que apresenta maior *meia-vida*, que é de aproximadamente 5.730 anos, isto é, a cada 5.730 anos a quantidade de C-14 existente em um tecido orgânico se dividirá pela metade, mas, após cerca de 50 mil anos, essa quantidade começa a ser pequena demais para uma datação precisa.

Urutau, como se forma esse carbono-14? Perguntou Cotó. O carbono-14 se forma nas camadas superiores da atmosfera, onde átomos de nitrogênio-14 (com 7 prótons e 7 neutros em seu núcleo) são bombardeados por nêutrons contidos nos raios cósmicos conforme a seguinte reação nuclear:



Esse carbono-14 reage com oxigênio molecular (O_2) do ar atmosférico e se forma C_{14}O_2 , cuja quantidade permanece constante na atmosfera, sendo absorvido por animais e vegetais. Assim, enquanto o animal ou vegetal estiver vivo, a relação quantitativa entre o C_{12} e C_{14} permanece constante, mas, após a morte, a quantidade de C_{14} existente em um tecido orgânico se dividirá pela metade a cada 5.730 anos. Desse modo, como a concentração de C_{14} na matéria viva é constante e decai em velocidade conhecida, após a morte de um ser vivo, é possível determinar a idade dos registros rupestres medindo-se a radioatividade do C_{14} remanescente na amostra.

Você poderia explicar com mais detalhes esse processo? Solicitou Cotó.

Sim, quando o ser vivo morre, inicia-se uma diminuição da quantidade de carbono-14 devido à sua desintegração radiativa. No carbono-14, um nêutron do núcleo se desintegra produzindo um próton (que permanece no núcleo aumentando o número atômico de 6 para 7, ou seja, ocorre uma *transmutação* nuclear e se forma um novo elemento químico, no caso o nitrogênio) com emissão de uma partícula beta, isto é, um elétron nuclear. Desse modo, como resultado da desintegração do carbono-14, surge como produto o átomo de nitrogênio-14:



Maroto, que também estava interessado nos fósseis da Chapada do Araripe, perguntou a Urutau: esse método pode ser utilizado para a datação de fósseis? Urutau respondeu que não, pois fósseis têm idades da ordem de milhões de anos e assim, para serem datados, será necessário o decaimento de outros elementos radioativos, com meias-vidas mais longas.

10. O ABC da Bioquímica nutricional.

De repente, de ontem para hoje, o tempo mudou no Sítio da Goiabeira e já era madrugada quando eu acordei com um grande barulho vindo de lá de trás, entre meus bichos e ouvi Gaia me chamando assim: “Marcos, teus papagaios chegaram aqui e querem conversar com você...”.

Eram Maroto e Maroca que em revoada desde a Paraíba, chegaram ao nosso sítio em Santa Catarina e começamos a conversar.

Cusco: Maroto, me explique porque eu gosto tanto de doces feitos pelo Professor?

Maroto: Por que você precisa de glicose para o teu metabolismo imediato;

Cusco: Mas Maroto isso pode me engordar e/ou me levar a uma Diabetes, do tipo II, como Pachá adquiriu, certo? Se bem que ele era guloso mesmo e comia de tudo na cozinha do Sítio Saco e da fazenda João Vieira...

Maroto: Certo, mas o Professor conhece o teu mapa genético e não tem perigo, pois ele sabe o que faz, mas ele não oferece a mesma dieta para Gaia, OK?

Cusco: Certo! Mas me explique isso tudo...

Maroto: Cusco, tudo começa com a fantástica reação da fotossíntese que transforma água e gás carbônico em $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$ mediante a ação da clorofila nos vegetais! $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ é exatamente a composição química da glicose e da frutose, ou seja, ambas são isômeros, sendo que glicose é um aldeído (com um anel de seis membros) e frutose (com um anel de cinco membros) é uma cetona. Glicose e frutose, que são de fato isômeros, por isso são classificadas pela Química Orgânica como açúcares simples, entretanto maltose e sacarose (o açúcar comum de cana) são dissacarídeos, sendo maltose formada de monômeros de

glicose e sacarose formada a partir da reação entre glicose e frutose. Ambas têm a fórmula química = $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Uma importante reação metabólica destes dissacarídeos é a hidrólise em meio ácido, em que maltose é transformada em glicose e sacarose produz glicose e frutose que são armazenadas em nosso fígado que utiliza o glicogênio para transformar frutose em glicose! Então vou resumir essa ópera: você pode engordar tanto comendo açúcar de cana (sacarose) e/ou de frutas, como manga, de maneira exagerada!

Gaia: Então é por isso que Marcos nos fornece uma dieta variada? Mas eu não gosto de doces, entretanto gosto muito das feijoadas com carne de porco que ele faz e nos serve!

Maroca: Claro Gaia, nosso amigo e companheiro de longa data conhece Química que uma ciência central, sendo ela a base da Bioquímica nutricional e você que se cuida, pois eu sei que você é muito gulosa e que está gorda, correndo o risco de ficar diabética, igual ao nosso amigo Pachá que morreu muito gordo e sego das vistas!

11. UM PIQUENIQUE NA BACIA DO AÇUDE CABOCLO

Era janeiro, o inverno no sertão estava dos melhores, o Açude Caboclo estava cheio, quase sangrando e até os cachorros mudaram de humor!

A vida ressurgiu no sertão e a natureza estava em festa. Após o almoço, todos conversavam alegremente na varanda da casa, mas Maroto, pensativo e isolado, admirava atentamente o magnífico lago dominado pela visão da casa no alto e em seguida ele foi se deitar. A saudade da sua infância foi tanta que não seria possível ficar passivo e apenas observar a exuberante natureza em volta do Açude Caboclo. Maroto adormeceu. Em seguida ao descanso, os amigos Tupã, Maroto, Maroca, Diúra, Jacu, Tatu e Graxaim (uma raposa de estimação daquela fazenda) decidiram fazer um piquenique embaixo da sombra de um pé de manga, na bacia do Açude Caboclo.

Devido à enchente que inundou o local, eles decidiram ir de canoa, mas logo enfrentaram o primeiro problema: a correnteza era tamanha que a força da água os trouxe à direção do sangradouro. Por um descuido, eles foram arrastados pela força da água e desceram atropelando peixes em plena piracema.

Ufa, suspirou Maroto, por pouco a canoa não virou, mas agora que estamos aqui vamos aproveitar para encher um balaio com peixes e levá-los para o nosso piquenique. Eles retornaram para a sede da fazenda, decidiram por outro percurso e dessa vez eles tiveram que entrar na mata. A noite chegou e Maroto acendeu a sua lanterna de carbureto (carbeto de cálcio = CaC_2). Como isso funciona Maroto? Perguntou Graxaim. Essa luz vem da queima do acetileno (C_2H_2) gerado da reação do carbureto com água.

Obtenção do acetileno: $CaC_2(s) + 2 H_2O \rightarrow C_2H_2(gás) + Ca(OH)_2(sólido) + calor$

Combustão do acetileno: $2 C_2H_2(gás) + 5 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 2 H_2O(g) + calor$

Após ignição, o acetileno obtido entra em combustão com o oxigênio do ar atmosférico produzindo a chama com temperatura acima de 3.300°C e liberando uma quantidade de energia de 11.800 J.g⁻¹. Essa energia da chama também pode ser utilizada para soldar ou cortar metais, acrescentou Maroto. E assim, conversando, eles se distraíram e tomaram uma direção diferente. Eles se perderam no mato, mas tatu, que conhecia bem aquelas quebradas, conseguiu finalmente localizar o pé de manga bem no alto da grota de João Massa e, cansados, os aventureiros foram dormir. Maroto acordou no meio da noite e refletiu em sua confortável rede: que sonho lindo!

12. UM BANQUETE DE JABUTICABAS PARA ARACUÃ

Era época de primavera no Sítio da Goiabeira. Maroto estava aqui e procurava por Aracuã. Ele encontrou Urutau disfarçado em um pé de cafezeiro do mato, dentro da chácara do encantado, e perguntou: Urutau, você viu Aracuã? Sim, há pouco tempo ele passou por aqui e é possível que você o encontre no pé de jabuticabas. E ele encontrou dizendo: bom dia, Aracuã, por que você gosta tanto de jabuticabas?

Jabuticaba, cujo nome científico é *Myrcia cauliflora*, da família botânica *Myrtaceae* é uma fruta silvestre, típica da Mata Atlântica. Possui uma boa quantidade de vitaminas do complexo B (niacina, que facilita a digestão e ajuda a eliminar toxinas) e vitamina C = ácido ascórbico. Cada 100 gramas de jabuticaba me oferece 45 calorias, portanto, é uma fruta pouco calórica. Povos indígenas utilizavam o suco da jabuticaba para alimentar principalmente gestantes, por ela ser uma fruta rica em ferro. Ela também é rica em sais de cálcio, de ferro e de fósforo e a cor roxa desse delicioso fruto vem de *antocianinas*. As antocianinas estão presentes em frutos e flores de diversas famílias vegetais, como a peonidina-3-glicosídeo encontrada em jabuticabas.

Uma das mais importantes funções desse pigmento natural é a de agir como atraentes de insetos e pássaros, com o objetivo de polinizar e dispersar as sementes, sendo assim um dos responsáveis pela grande interação entre plantas e animais. Outra função consiste na sua atividade inibidora do crescimento de larvas de alguns insetos.

Depois da clorofila, antocianinas é a mais importante do grupo de pigmentos visíveis de plantas pelos humanos. Elas também têm a propriedade de se ligar a íons metálicos, por exemplo, Ca²⁺ e Mg²⁺, em condições levemente alcalinas, portanto, as antocianinas poderiam ser utilizadas para amolecer a água do Sítio Saco, na encosta da Serra do Araripe.

Maroto ficou interessado na conversa e perguntou a Aracuã: que outras propriedades você destacaria nas antocianinas? Elas protegem e estimulam a reparação dos tecidos ricos em colágeno (principal proteína da pele e responsável pela firmeza e elasticidade), como as paredes das artérias, conferindo proteção contra a aterosclerose e previnem e combatem as rugas; Elas reduzem a produção de histamina, o que aumenta a resistência do organismo contra a agressão de radicais livres; Melhoram a circulação sanguínea periférica; Restauram a funcionalidade dos capilares e fortalecem os vasos sanguíneos prevenindo

varizes, fragilidade capilar e derrames cerebrais; Protegem as células cerebrais, o que auxilia na melhora da memória; Melhoram as defesas imunológicas, a resistência física e a disposição, a elasticidade muscular e a visão; Auxiliam na estabilização da taxa de açúcar no sangue dos diabéticos; Apresentam propriedades anticancerígenas e têm a capacidade para conter diarreias e disenterias, por isso o suco de jabuticaba é indicado contra desarranjos intestinais.

Muito interessante Aracuaã, mas esses dois pés de jabuticabas são enxertados ou foram plantados a partir da semente? Todas as nossas jabuticabas foram plantadas pelos meus antepassados a partir das sementes e essas duas têm mais de 50 anos de idade! Vamos comer e plantar jabuticabas? Sim, vamos plantar hoje para as futuras gerações.

13. A MAGIA DAS PEDRAS PRECIOSAS

Maroto e Maroca se encontravam em um final de semana nos Sertões do Brígida (PE) e Tupã lhes deu uma boa notícia: quero lhes mostrar este belo cristal que encontrei na Fazenda Tombo. Vejam que maravilha, disse Tupã ao casal de amigos. Maroto examinou o cristal e disse: acho que se trata de *quartzo* simples (SiO_2), mas também temos espécies coloridas de quartzo chamadas de *ametista* e *citrino*, você conhece? São variedades coloridas por conterem traços de Fe^{3+} e de outros íons metálicos que contaminam o quartzo. Posso fazer um teste para a confirmação do quartzo? Tupã concordou e Maroto utilizou um vidro que riscou aquele cristal, confirmando que se tratava de quartzo e completou: quartzo apresenta dureza 7 na escala de Mohs (utilizada na Mineralogia), que varia de 1 a 10.

Nessa escala de dureza, o mineral mais mole é o *talco* ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e o mais duro é o *diamante* (C). Depois dos feldspatos (silicatos de alumínio, com potássio, sódio, cálcio e raramente bário), quartzo, que é constituído de dióxido de silício (SiO_2), é o mineral mais abundante na crosta terrestre.

Maroto, qual a diferença química entre diamante e grafite? Perguntou Maroca. Bem, ambos são compostos de carbono. Mas por que esses minerais são tão diferentes, tanto no aspecto visual quanto em suas propriedades físicas? Questionou Maroca. São *alótropos*, isto é, são substâncias diferentes e, embora elas tenham a mesma composição elementar, eles apresentam diferentes estruturas por apresentarem diferentes ligações químicas entre os átomos de carbono. Explicou Maroto.

Ambos são sólidos covalentes e simulam uma gigantesca molécula, mas diamante é duro e não conduz a eletricidade, enquanto grafite é mole e é condutor de eletricidade. Observem a seguir a estrutura tetraédrica para o diamante (à esquerda) e hexagonal para o grafite ($1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$).

Maroca ficou cada vez mais interessada na conversa e solicitou: Maroto, como estamos conversando sobre cristais naturais e de suas gemas lapidadas, como aquelas que você me presenteou, eu gostaria que você falasse um pouco sobre pedras preciosas.

As pedras preciosas sempre seduziram os seres humanos e em especial você, Maroca! Por exemplo, a *esmeralda* é a mais nobre variedade do mineral *berilo* ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$), sendo a *água-marinha* outra variedade desse mineral. A cor da água-marinha varia do verde-azul a azul-claro, dependendo do teor de outros íons metálicos que contaminam o berilo, já a cor verde da esmeralda é devida geralmente à presença de quantidades mínimas de íons cromo (III).

Até o século XVII, a distinção entre um cristal e um diamante era feita pela diferença de idade, pois a composição química das pedras preciosas ainda era desconhecida. Nessa época, descrevia-se que “o *Rubi* nasce, pouco a pouco, na mina, sendo que a primeira pedra é branca e depois, quando maduro, lentamente torna-se vermelho”. Sabemos hoje que Rubi é uma variedade do *coríndon*, um mineral à base de trióxido de alumínio (Al_2O_3), que pode ter cores diferentes de acordo com as impurezas que estejam incorporadas à sua matriz. O mineral de coloração vermelha é chamado de rubi, devido à presença de cromo (III), mas ocorrem variações de cores, tais como: amarela, rosa, púrpura, verde e cinzento. O azul é chamado de *safira*.

Maroto, mas, quanto às terapias com cristais, que você tem a nos dizer? Acrescentou Maroca. Bem, eu não saberia explicar esse tipo de utilização dos cristais, mas diz-se que o nome ametista tem origem no grego, em que “a” significa “não” e *methuskein* significa “intoxicar”. De acordo com uma antiga crença, essa pedra protegeria seu dono da embriaguez. Nesse momento, Tupã, que estava acompanhando a conversa, perguntou: Maroca, você poderia emprestar a tua ametista para o nosso amigo gambá? Por quê? Indagou Maroca. Bem, hoje à noite iremos tomar umas cervejas e queremos testar se essa pedra funciona contra a embriaguez. A resposta foi de imediato: não, pois eu prefiro não arriscar!

14. INVASÃO DE ABELHAS NO SÍTIO SACO

Que bela manhã de sol, mas onde estão os cães Tupã, Diamante e Sentinela? Perguntou Diúra a 360°, um coelho branco, atento e muito querido da Casa Grande no Sítio Saco. Eles devem estar exaustos com a algazarra noturna! O prejuízo foi grande e daqui dá para ver tudo revirado lá embaixo, no bananal! Temos que tomar uma providência definitiva, replicou Diúra. Mas fazer o quê? Perguntou 360°.

Eu assisti a um seminário na Fundação Pachá em que um pesquisador falava sobre o *acetato de isoamila*, uma substância que imita o cheiro de banana madura, comentou Diúra. Então poderemos utilizá-lo no paiol, para fazer de conta que existem bananas maduras por lá, e assim os cachorros terão uma folga e até pode ser que descobrimos o autor do delito.

Mas, Diúra, diga-me, que substância é essa?

Durante o amadurecimento de bananas, amido é convertido em açúcares e se desenvolvem aromas, devido a substâncias voláteis, principalmente os *ésteres* e, entre eles, o acetato de isoamila, que é o principal responsável pelo odor de bananas maduras.

Ésteres podem ser sintetizados pelo aquecimento de um ácido carboxílico na presença de um álcool e de um *catalisador* ácido. O acetato de isoamila é preparado a partir da reação entre álcool isoamílico e ácido acético, usando ácido sulfúrico como catalisador, isto é, para acelerar a *reação de esterificação*. A reação de esterificação é reversível e, para aumentar o rendimento do acetato formado como produto da reação, utiliza-se ácido acético em excesso.

A reação reversa (da direita para a esquerda) é denominada *hidrólise*. O amadurecimento de bananas é afetado pelo etileno (C₂H₄) gasoso produzido pelo fruto, mas também pode ser sintetizado para regular e acelerar o processo de maturação de frutas, porém iniciado o amadurecimento a deterioração é rápida, que é uma preocupação tanto para o produtor, para o mercado, como para o consumidor. Comercialmente, uma vez que as bananas são induzidas a amadurecer com aplicação de etileno, sua vida útil é de 3 a 5 dias, dependendo das condições de tratamento com etileno e da temperatura de armazenamento. No entanto, se os frutos uma vez retirados do pomar não forem induzidos a amadurecer com etileno, corre-se o risco de não amadurecerem!

Acetato de isoamila tem um forte odor de banana quando concentrado e um odor remanescente de pera quando está diluído em solução. Outros ésteres como *propanoato de isobutila* (presente no rum), *acetato de benzila* (no pêssego e rum), *butirato de metila* (na maçã), *butirato de etila* (no abacaxi), *formiato de etila* (no rum, groselha e framboesa), *acetato de octila* (na laranja), são outros exemplos de ésteres muito apreciados por gambás, acrescentou Diúra. Será que gambás ou raposas selvagens atacaram o bananal do Sítio Saco? Perguntou 360°.

Então, Diúra, objetivamente, o que podemos fazer para garantir o descanso noturno dos cachorros e preservar o bananal do Sítio Saco? Vamos abrir o frasco com o acetato de isoamila, que eu trouxe como amostra grátis para você, daquele seminário na Fundação Pachá, no paiol, e assim as bananas podem amadurecer naturalmente no bananal, o que é muito mais gostoso e saudável, como nos velhos tempos! Mas devemos cuidar para que a gente não acordar os cachorros que escolheram logo o paiol para descansar.

E assim, os dois amigos prepararam o ambiente, mas, para a surpresa deles, surgiu de repente um grande enxame de abelhas assassinas que invadiu o antigo paiol. Foi um corre-corre danado e os cachorros Tupã, Diamante, Sentinela e outros acordaram sem entender o que estava acontecendo!

“A força da Natureza é indomável quando o problema é a perpetuação da espécie”! O fato é que na natureza moléculas pequenas podem ter funções bem diferentes. No caso dos humanos, o acetato de isoamila tem odor agradável, mas, para as abelhas, é um dos *feromônios* liberados durante as ferroadas, atuando como alarme, ou seja, quando

uma abelha sente um intruso, um feromônio de alarme formado por acetato de isoamila é secretado pela abelha!

Portanto, o acetato de isoamila logo atrai outras abelhas, formando um grande enxame e essa parte do seminário Diúra não pôde assistir, pois ele teve que retornar às pressas para o Sítio Saco por causa de um ataque sofrido por Cotó por um gavião malvado.

15. UM COELHO MULTICOLORIDO NA COMUNIDADE DO SAQUINHO

Todos observaram que surgiam diferentes cores nos pelos de 360° à medida que a temperatura aumentava em sua festa de aniversário. As cores eram ativadas em diferentes temperaturas, a partir de 25°C, com uma tonalidade de verde pálido, que se misturava com verde esmeralda, em seguida, lilás e azul-turquesa.

Com o aumento da temperatura, pouco a pouco, 360° ia mudando de cor para roxo, depois rosa e finalmente atingindo o verde esmeralda, próximo aos 40°C. Como você conseguiu esse efeito? Perguntou Tupã, e 360° respondeu que se tratava de uma experiência com uma mistura de pigmentos obtidos por Maroto e Maroca na Fundação Pachá. Maroto se aproximou, tomando uma cerveja bem gelada e explicou: estamos trabalhando com *termocromismo* e 360° está nos ajudando nessa pesquisa. Mas como funciona um pigmento termocrômico? Indagou Tupã.

Termocromismo se refere à capacidade de uma substância em mudar de cor sob a ação da temperatura. Utilizamos *cristais líquidos e corantes leuco*, cujas moléculas podem adquirir diferentes formas e cores. Cristais líquidos são usados em aplicações de precisão, pois suas respostas podem ser utilizadas para aferir temperaturas, mas o intervalo de mudança de cor é limitado. Por outro lado, corantes leuco permitem uma ampla faixa de mudanças de cor, mas suas respostas a temperaturas específicas são mais difíceis. Por isso, 360° está experimentando uma mistura de pigmentos cujos resultados estamos conhecendo agora, acrescentou Maroto.

Cristal líquido é um estado intermediário da matéria, entre o estado sólido e o líquido. Trata-se de um estado *mesomórfico* (do Grego *mesos morphe*, significando entre dois estados). Um sólido cristalino apresenta átomos, íons ou moléculas organizados em uma rede espacial tridimensional, mas um líquido não apresenta essa organização e as moléculas se movem de maneira aleatória.

Assim, um cristal líquido tem propriedades tanto de um sólido cristalino quanto de um líquido! Embora o seu aspecto seja de um líquido, quando o observamos em um microscópio especial, equipado com uma unidade de aquecimento e sob a ação da *luz polarizada*, podemos observar certo grau de *birrefringência*, devido a efeitos de orientações de curto e longo alcance. A birrefringência é a formação de dupla refração apresentada por certos cristais e está relacionada com a velocidade e a direção de propagação da luz polarizada. Os primeiros cristais líquidos foram descobertos em 1888, por Friedrich Reinitzer, um botânico austríaco.

Maroto, por que em sua lata de cerveja aparece uma marca que muda de cor quando a cerveja esquenta um pouco? Perguntou 360º e, antes que Maroto pudesse explicar, surgiu Maroca com o seguinte comentário: isso também faz parte da nossa pesquisa na Fundação Pachá, e Maroto somente toma cerveja bem gelada! Mas como isso ocorre Maroca? Perguntou Tupã, e Maroca respondeu: trata-se de uma tinta termocrômica, que atua até 8°C, mas atinge a sua ativação máxima aos 40°C, ou seja, a mudança de cor ocorre devido às microcápsulas com agentes termocrômicos presentes nessa tinta especial.

16. SOLUÇÃO PACÍFICA AO ATAQUE DO GAVIÃO

Maroto se encontrava revoltado com um gavião que habitava o Sítio da Goiabeira. Ele queria resolver o problema, pois definitivamente essa ave de rapina não era bem-vinda ao nosso sítio e, por isso, ele reuniu os amigos Tupã, Diamante, Sentinela e 360º para procurem uma solução pacífica para se evitar mais mortes nos limites do sítio. Eu tenho todo o interesse em resolver esse problema, pois, embora utilize a minha capacidade de visão periférica, certa vez quase cai nas garras desse malvado gavião!

Comentou 360º. Infelizmente, nós também não podemos contribuir para a solução desse problema, pois ficamos no solo e temos que proteger nossos filhotes brincalhões das garras dos gaviões, afirmaram os cães. Então vamos criar beija-flor e bem-te-vi, sugeriu Maroto, pois eles perseguem gaviões e assim teremos uma solução viável e pacífica para esse problema.

Maroto, você tem alguma ideia de como as aves de rapina conseguem enxergar tão longe? Perguntou 360º. Sim, eles, por serem predadores, adaptaram-se para a caça, com visão e audição muito apuradas, além de garras, bicos fortes e afiados, respondeu Maroto, que acrescentou mais informações.

A visão binocular das aves de rapina é resultado de uma adaptação para a localização de sua presa, dando noção de distância e profundidade. A águia-real, por exemplo, consegue ver uma lebre a mais de 3 km de distância. As aves de rapina possuem olhos proporcionalmente grandes em relação à cabeça, com milhares de células especializadas (cones e bastonetes) e, enquanto a visão de humanos utiliza apenas uma banda muito restrita do espectro eletromagnético (constituída por comprimentos de onda entre 390nm e 770nm, conhecida como a faixa visível), as aves de rapina como corujas e gaviões enxergam além do visível (1nm, onde $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$).

As corujas, por exemplo, possuem adaptações morfológicas para caçar à noite, pois elas captam imagens no infravermelho (comprimento de onda mais longo que 770 nm) e os gaviões têm a habilidade de ver a luz ultravioleta (comprimentos de onda inferiores a 390 nm). Para essas aves, a precisão visual é um requisito básico para elas conseguirem o jantar e o almoço de cada noite e de cada dia. Vamos então plantar flores na chácara do Sítio da Goiabeira, para atrair beija-flor, pois o teto dos velhos palmitos, dos ingazeiros e da figueira central já está repleto de bem-te-vis. Mas como fica a nossa situação individual? Perguntaram todos e Maroto respondeu: cada um que se cuide até que surjam os beija-flores para ajudar os bem-te-vis a nos proteger do ataque desse malvado gavião.

17. O ACIDENTE FATAL DE PACHÁ

Pachá, em sua juventude, tornou-se o grande mestre fogueteiro do Sítio Saco. Era ele quem preparava os fogos de artifício para a comemoração da passagem de ano e para as festas juninas, mas agora, velho, quase cego e doente, ele foi aconselhado pelos amigos a não mais realizar aquela tarefa e de não mais se meter com bombas, nem com fogos de artifício. Para ele isso foi um grande desânimo e um possível anúncio do final da sua vida. Ele sentiu que perderia a sua importância na hierarquia da Casa Grande do Sítio Saco e resistiu em se aposentar da função de mestre fogueteiro!

Então Correria, zombando de Pachá, desafiou-o a falar sobre a sua arte e a sua ciência e a demonstrar toda a sua habilidade e experiência de grande mestre fogueteiro do Sítio Saco. Pachá topou e iniciou dizendo: Correria, você sabia que a pólvora foi descoberta na China, durante a dinastia Han? A descoberta foi feita por alquimistas, por acidente, que procuravam pelo *elixir da longa vida*, mas somente muito depois é que a pólvora começou a ser usada na China na forma de foguetes e de bombas explosivas com propósitos militares e lançadas de catapultas contra o exército inimigo.

Entretanto, aqui no Sítio Saco, nós utilizamos a pólvora em traques, rojões, rabo de saia e em fogos de artifício para os festejos de final de ano ou nas festas juninas.

Sempre fui eu o mestre fogueteiro do Sítio Saco! E Pachá acrescentou: a pólvora negra é composta dos seguintes ingredientes granulares, em valores aproximados: enxofre (12%); carvão vegetal (13%), que provê o carbono; e salitre ($\text{KNO}_3 = 75\%$), que provê oxigênio como agente oxidante do carbono e do enxofre. Após a ignição, ocorre a seguinte reação básica: $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{calor}$.

Portanto, trata-se de uma reação de oxidação do carbono e de redução do nitrogênio e do enxofre, mas existem outras propostas na literatura tal como:



Quando realizada em recipiente aberto, após ignição, essa reação ocorre com grande desprendimento de calor, mas sem problemas. Entretanto, se o recipiente estiver fechado, a reação se torna explosiva devido aos gases liberados no produto da reação — como ocorre em bombas e nos fogos de artifício.

Muito bem Pachá, você é muito bom na teoria e me convenceu que conhece tudo sobre a pólvora, mas faça uma demonstração para você me convencer também da sua capacidade de ser o grande mestre fogueteiro do Sítio Saco! Como Pachá nunca aceitou ser desafiado, ele demonstrou o processo de obtenção da pólvora negra, mas, quando ele preparou a primeira bomba e ocorreu um acidente fatal e Pachá morreu. Correria, muito ligeiro, desapareceu no meio do cafezal e dos grotões do Sítio Saco e somente retornou após o funeral de Pachá.

Maroto, Diúra e Cotó desconfiaram de Correria e decidiram realizar exames detalhados no material coletado no gato e enviaram o material para Urutau analisar, pois ele é especialista em Química Forense. Urutau realizou testes químicos no material coletado em Correria e descobriu resíduos de pólvora negra! Maroto, Diúra e Cotó concluíram que Correria provocou o óbito de Pachá e que “um cachorro nunca deve de envolver com gatos”.

18. A FUNDAÇÃO PACHÁ E O PROJETO LABODEX: REAÇÕES QUÍMICAS ESPETACULARES

Intelectuais da região do Cariri — como Diúra, Maroto, Maroca, Urutau e Cotó — queriam homenagear o amigo Pachá e inauguraram uma fundação com o seu nome para a divulgação da ciência. Com isso, eles esperavam atrair estudantes do ensino médio para o estudo da Química e, com a ajuda do Dr. Napoleão, eles montaram o Laboratório de Demonstração e de Experimentação (Labodex) na comunidade do Saquinho.

Eles decidiram realizar um show de Química, iniciando com duas reações espetaculares: a reação do açúcar com ácido sulfúrico e a reação oscilante de Briggs-Rauscher. As visitas ao Labodex eram realizadas em finais de semana e agendadas via internet na página da Fundação Pachá. Esse projeto alcançou muito sucesso, pois foram agendadas visitas antecipadas em anos. Maroto fez questão de apresentar o primeiro show de Química no projeto Labodex da Fundação Pachá, mas, em seguida, ele e Maroca se ausentaram do Saquinho para visitarem Pilões (PB) e depois o Sítio da Goiabeira (SC). Diúra, Urutau e Cotó assumiram a Fundação Pachá, e as atividades de divulgação da ciência no referido projeto científico.

17.1 Reação do açúcar com ácido sulfúrico

Trata-se de uma demonstração de uma reação química muito simples, mas ao mesmo tempo espetacular. O ácido remove água do açúcar (sacarose) em uma reação que libera muito calor enquanto os gases CO_2 (gás) e SO_2 (gás) são depreendidos forçando a subida do carbono no recipiente da reação.

Materiais:

70 g de açúcar;

20 mL de água;

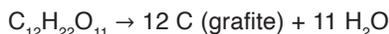
70 mL de ácido sulfúrico concentrado;

béquer de 300 mL;

um bastão de vidro para agitar a solução.

Atenção: Para evitar acidentes, realize a experiência em uma *capela química* com o exaustor ligado e em ambiente bem arejado. Não entre em contato com os gases liberados na reação, nem com os vapores tóxicos do ácido sulfúrico! Após a demonstração, neutralize o excesso de ácido com $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$.

O que ocorreu na demonstração? Perguntou Maroto, que comentou em seguida: basicamente o açúcar foi desidratado e o ácido sulfúrico foi hidratado, de acordo com a seguinte equação química:



Mas o processo acima representa uma simplificação, pois parte do carbono é oxidado a CO (gás) + CO_2 (gás) e o enxofre é reduzido de 6^+ (em H_2SO_4) para 4^+ (em SO_2), portanto, ácido sulfúrico, além de atuar como desidratante do açúcar, também atua como *agente oxidante* e sofre redução no processo redox, conforme as seguintes etapas:

Alguns carbonos são oxidados a monóxido de carbono (CO) e a dióxido de carbono (CO_2) e parte do ácido sulfúrico é reduzido a ácido sulfuroso ($\text{HSO}_3(\text{aq})$) que se transforma em dióxido de enxofre (SO_2), que se libera da reação. O calor despreendido na reação facilita a liberação dos gases que levam o carbono produzido na câmara de reação. Vocês teriam uma boa aplicação para o carbono (grafite) produzido nessa reação? Essa foi a pergunta que Maroto faz aos primeiros alunos que visitaram o Projeto Labodex da Fundação Pachá. Após algum debate sobre as possibilidades do aproveitamento do carbono, ele mesmo respondeu: nós pretendemos transformar o *grafite* em *diamante* e, com a venda desse cobiçado produto, nós manteremos a Fundação Pachá!

17.2 A reação oscilante de Briggs-Rauscher

Essa reação é geralmente utilizada em shows de Química, pois se trata de uma impressionante reação periódica. Entretanto, devido à complexidade, ela se torna de difícil entendimento. A reação de Briggs-Rauscher faz parte de uma série de reações denominadas oscilantes ou periódicas, pois oscilam em um determinado período, apresentando diferentes cores.

Vocês irão acompanhar uma reação química entre três soluções incolores, que lentamente se tornam âmbar e repentinamente mudam para um azul escuro. Em seguida, a solução volta a ser incolor e o processo se repete, por cerca de 10 vezes, até se estabilizar em um azul escuro. Assim, Maroto fez a preleção para a demonstração da reação oscilante de Briggs-Rauscher e acrescentou: temos duas palavras-chaves na Química redox, *redução* que corresponde ao ganho de elétrons e *oxidação* que é a perda de elétrons.

Introdução

A reação que vocês acabaram de assistir foi desenvolvida por Thomas S. Briggs e Warren C. Rauscher, como uma adaptação de duas outras reações oscilantes: a reação de Bray-Liebfafsky (BL) e a reação de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Bray (1921) investigava o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como *agente oxidante* (que sofre redução) e como *agente redutor* (que sofre oxidação), quando descobriu oscilações na produção de oxigênio gasoso a partir de uma mistura reacional. Ele misturou peróxido de hidrogênio, iodato de potássio (KIO_3) e ácido sulfúrico. Nessa mistura, peróxido de hidrogênio reduz iodato (IO_3^-) a iodo (I_2), sendo oxidado a O_2 (gás) no processo redox. Por outro lado, Belousov publicou uma reação oscilante a partir da mistura de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) com íons bromato (BrO_3^-) em meio ácido e íons cério (IV).

Zhabotinsky (1958) descobriu que essas oscilações também ocorrem quando o ácido cítrico é substituído por ácido malônico ($C_3H_4O_4$) e quando os íons cério (IV) são substituídos por íons Mn^{2+} . Assim, Briggs e Rauscher (1973) combinaram o peróxido de hidrogênio e iodato da reação BL com o ácido malônico e íons Mn^{2+} da reação BZ e descobriram a reação que leva os seus nomes, chegando a cerca de 10 ciclos de cores, que variam do âmbar ao azul escuro, sendo uma das reações oscilantes mais impressionantes.

Como funciona a reação de Briggs–Rauscher?

Essa é uma pergunta complicada para ser explicada aqui, mas vamos apresentar uma ideia, iniciando pela preparação das soluções dos reagentes, seguido do procedimento de como se deve realizar a reação e de como o resíduo deve ser tratado, comentou Maroto. Assistam novamente ao vídeo, que foi gravado em minha demonstração, e, em seguida, acompanhem atentamente os nossos comentários sobre um possível mecanismo para essa interessante reação química.

1) Preparação das soluções

O preparo das soluções deve ser realizado na capela química, com o exaustor ligado e utilizando óculos de proteção.

Solução A: adicione 43 g de iodato de potássio (KIO_3) a cerca de 800 mL de água destilada; adicione 4,5 mL de H_2SO_4 concentrado e com agitação constante; continue agitando até que todo o KIO_3 se dissolva; dilua, com água destilada, a solução até 1L.

Solução B: adicione 15,6g de ácido malônico ($HOOCCH_2COOH$) e 3,4g de sulfato de manganês monidratado ($MnSO_4 \cdot H_2O$) em cerca de 800 mL de água destilada; adicione a essa solução 4,0g de amido e agite até a completa dissolução; dilua, com água destilada, a solução até 1L.

Solução C: dilua, com água destilada, 400 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% até 1L.

Observação: Ácido sulfúrico é utilizado para manter o meio ácido realizando o ajuste de cargas na reação redox. Mn^{2+} participa como catalisador de alguma etapa da reação e o amido funciona como um indicador de iodo e iodeto durante essa reação periódica.

Procedimento para a realização da reação

Adicione 50 mL da solução A e igual volume da solução B em um béquer de 250 mL e inicie a agitação; adicione 50 mL da solução C; a oscilação de cor na mistura irá iniciar em cerca de 15 segundos.

Tratamento dos resíduos da reação.

Na reação, irá se formar iodo (I_2), que deverá ser neutralizado via redução a iodeto (I^-). Para isso, adicione cerca de 10g de tiosulfato de sódio sólido ($Na_2S_2O_3$) à mistura. Agite até que a mistura se torne incolor. A reação entre tiosulfato e iodo é exotérmica (libera calor), portanto, deve ser realizada em um banho de gelo/água. Uma vez neutralizada, a mistura poderá ser descartada no esgoto da pia e drenada com água.

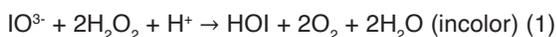
Caso você queira entender sobre um possível mecanismo que ocorre na reação oscilante de Briggs-Rauscher, acompanhem a seguinte discussão, mas essa parte foi evitada por Maroto, pois o seu público eram alunos do Ensino médio.

Discussão

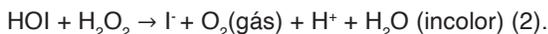
Esta reação envolve muitas etapas, sendo uma delas a formação de iodo e gás oxigênio. Quando a concentração de iodo se torna elevada, forma-se I_3^- (representando a associação de $I_2 + I^-$) que, associado ao amido, torna a solução azul escura. Em uma segunda etapa, os íons iodeto são consumidos, revertendo o complexo azul e, assim, à medida que a concentração dos íons iodeto oscila, provoca uma oscilação na cor da solução, de incolor para âmbar e para azul intenso. Portanto, o principal conceito dessa reação periódica é evidenciar que duas reações podem oscilar, sendo o produto de uma das reações o reagente da outra reação. Apresentamos a seguir um resumo das equações químicas envolvidas na reação oscilante de Briggs-Rauscher.

Trata-se de um mecanismo complicado, mas vamos tentar apresentar algumas ideias do que ocorre durante um ciclo nessa reação. Devemos enfatizar que todas as etapas propostas a seguir têm suporte em dados experimentais (cinéticos, termodinâmicos de ativação e em análises químicas), que não serão apresentados nem discutidos aqui, ou seja, não se trata apenas de propostas mirabolantes de químicos que se interessam pela área de mecanismos de reações, mas de “um jogo entre teorias e experimentações em Química”.

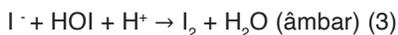
Inicialmente, iodato e peróxido de hidrogênio reagem (reação catalisada pelo íon Mn^{2+}) para formar ácido hipiodoso (HOI), com evolução de oxigênio na forma gasosa.



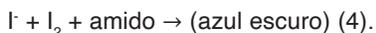
Essa reação pode ocorrer por meio de duas possibilidades de mecanismos intermediários, sendo um deles lento e o outro rápido. O mecanismo lento requer íons iodeto como intermediários, sendo consumidos (como reagentes) e regenerados (como produtos) na reação. Como no início da reação não existe íons iodeto, a reação (1) ocorre inicialmente pelo mecanismo rápido. O ácido HOI, produzido na reação (1) é consumido pela reação com peróxido de hidrogênio (equação 2).



O iodeto produzido nessa reação é consumido a partir de duas rotas competitivas. Primeiro, o iodeto provoca a reação (1) a mudar para o mecanismo lento. Com isso, resulta em uma menor produção de HOI na reação (1). Segundo, o iodeto reage com HOI, para produzir iodo o que causa o aparecimento da cor âmbar no início da reação, de acordo com (3).



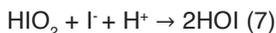
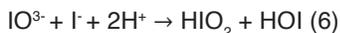
Quando essa reação ocorre, existe uma grande quantidade de HOI presente no meio, mas somente uma pequena quantidade de iodeto. Como resultado, os íons iodeto são rapidamente consumidos para formar iodo, assim, à medida que a reação (2) ocorre, a concentração de HOI decresce e a concentração de iodo aumenta. Quando existirem suficientes íons iodeto no meio, eles irão formar a cor azul escura, juntamente com iodo elementar e o amido presente na mistura reacional (4).



O iodo formado é eventualmente consumido pela reação redox com o ácido malônico (5).



Quando iodo for suficientemente consumido, então a cor da solução muda de azul escuro para clara. Os íons iodeto formados, pela redução do iodo, provocam a mudança da reação (1) para o seu mecanismo lento e esse mecanismo consiste em três etapas. As duas primeiras estão representadas a seguir:



A terceira etapa é a reação (2). A combinação das equações (6) + (7) + 2x(2) resulta na equação (1). As etapas (6) e (7) são lentas, quando comparadas a equação (3). Portanto, o iodo é consumido mais rapidamente que regenerado pela equação (2). Como resultado do consumo dos íons iodeto, a reação (1) muda para o seu mecanismo rápido e o ciclo se reinicia. Assim, como resultado final, podemos visualizar uma reação periódica, ou seja, apresentando ciclos de cores, entre incolor, âmbar e azul escuro, e de volta para incolor, mas, ao final de mais de 10 ciclos, a reação fica lenta devido ao consumo do peróxido de hidrogênio e do ácido malônico.

19. UM EVENTO CULTURAL NA FUNDAÇÃO PACHÁ

Como parte das atividades da Fundação Pachá, Urutau foi o convidado da noite para falar sobre “o que é vida” e Maroto foi incumbido de ser o moderador daquele evento cultural na comunidade do Saquinho.

Urutau iniciou a sua palestra abordando um livro de Erwin Schrödinger, de 1944. Esse autor, que junto com Paul Dirac ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1933, lançou um livro com o título: *What is life?* Schrödinger, que também era filósofo, matemático e poeta, discutiu nesse livro a seguinte questão fundamental: “como eventos no espaço e no tempo, que ocorrem dentro dos limites espaciais de um organismo podem ser abordados pela Física e pela Química?” O autor buscava interpretar a vida utilizando conceitos físicos, químicos e matemáticos e a ideia de que as instruções hereditárias deveriam estar armazenadas no tecido molecular dos cromossomas.

No contexto do final da Segunda Guerra Mundial, a comunidade científica se encontrava confusa pela explosão das duas bombas atômicas no Japão e refletia sobre o papel da ciência para a humanidade. Entre alguns dos cientistas provocados pela pergunta do livro de Schrödinger estavam Francis Crick (físico), James Watson (biólogo) e Maurice Wilkins, um físico desiludido com a sua participação no projeto Manhattan.

Em 1953, Watson e Crick, baseados nos estudos cristalográficos de Maurice Wilkins e Rosalind Frankin, publicaram o modelo da dupla hélice para a estrutura do DNA e, assim, a natureza química dos genes havia sido desvendada. Sabemos que o tempo de meia vida do DNA, quando extrapolado para condições fisiológicas, é estimado em 2×10^8 e essa fantástica estabilidade demonstra porque a natureza escolheu o DNA como o responsável pelo código genérico.

Por outro lado, Platão (428 a.C. – 347 a. C.) nos ensinou que:

“Devemos aprender durante toda a vida, sem imaginar que a sabedoria vem com a velhice.”

Por sua vez, Aristóteles (384 a. C. – 322 a. C.) nos ensinou que: “A dúvida é o princípio da sabedoria”. Maroto finalizou aquele encontro cultural com as seguintes palavras: Agradecemos a Urutau, pois ele conseguiu nos lançar dúvidas que nos motivaram a continuar questionando sobre “o que é vida”. Mas vejam o que é a força da genética, pois Tupã, que não poderia negar a sua descendência do nosso saudoso Pachá, está em sono profundo ao ponto de roncar! Eu suponho que já temos elementos para se iniciar uma boa discussão sobre “o que é vida”. Assim, Urutau finalizou a sua palestra e Maroto questionou o público: mas, afinal, “o que é vida”?

Mas vejam o que é a força da genética, pois Tupã, que não poderia negar a sua descendência do nosso saudoso Pachá, está em sono profundo ao ponto de roncar!

Com as palmas do público, Tupã acordou meio atordoado e perguntou a Cotó, que estava ao seu lado: ele conseguiu explicar “o que é vida”? E Cotó respondeu: não e ainda me deixou mais confusa! Pois bem, vida para mim é caçar preá, pescar traíra e tomar um bom banho nas águas do Açude do Sítio da Goiabeira.

20. UM PRESENTE ESPECIAL DE MAROCA PARA COTÓ

Maroca queria presentear Cotó com um espelho personalizado com o nome da amiga gravado no vidro. Inicialmente ela gravou o nome COTÓ, em seguida Maroca obteve o espelho e Maroto, utilizando imburana de cheiro, esculpiu uma moldura que ficou belíssima. Maroca embalou o espelho em uma folha de bananeira, enfeitada com flores do campo, amarrou o presente com um delicado cipó e o entregou para a amiga.

Cotó ficou muito feliz com tanta delicadeza de Maroca e pelo fato de o seu nome se encontrar gravado no espelho, com isso chamou a sua atenção. Cotó perguntou: Maroca, você encomendou este lindo espelho no Juazeiro do Norte (CE)? Maroca respondeu: não, eu fiz este espelho para você à sombra de um pé de Juá! Mas como? Indagou Cotó. Eu consegui um vidro comum, parafina, ácido fluorídrico, nitrato de prata, ácido tartárico, no Juazeiro do Norte e, após obter o espelho, Maroto fez a sua moldura utilizando imburana de cheiro que ainda existe nas matas do Caboclo.

O trabalho foi feito em duas etapas: (1) aqueci a parafina até fundir e apliquei o líquido sobre o vidro comum, na parte onde eu queria gravar o teu nome; utilizando um estilete, eu escrevi o teu nome, apliquei o ácido fluorídrico (HF) e, em seguida, eu lavei com água corrente. Como o vidro comum é composto de silicatos de cálcio e de sódio que reagem com HF e se forma $[\text{SiF}_6(\text{aq})]^{2-}$, foi possível remover o excesso do ácido lavando-se com água ao final do processo. Por isso HF deve ser estocado em recipiente de plástico e não de vidro. Em seguida, apliquei novamente a parafina líquida sobre o teu nome, para evitar que ficasse recoberto com prata metálica na reação subsequente.

(2) Coloquei o vidro comum em uma pequena bacia de plástico e adicionei uma solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3), seguida de outra solução aquosa de ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) e deixei em repouso até se formar o espelho; ao final do processo, retirei toda a parafina, que protegia o teu nome, lavei com água corrente e estava pronto o teu

espelho personalizado. Foi simples, pois o ácido tartárico reduziu os íons $\text{Ag}^+(\text{aq})$ para a prata metálica (Ag) que se depositou no vidro comum e formou o espelho.

Diúra: Eu acho que se trata de um conceito muito amplo, que admite diversas definições, discussões e que leva a dúvidas.

Maroca: De onde viemos e para onde vamos? Seria outra interessante pergunta, mas trata-se de outra questão com múltiplos enfoques, por exemplo, teológico, filosófico, científico, entre outros. Sócrates (470 a.C. – 399 a.C.) que, junto a Platão e Aristóteles, formou o tripé da Filosofia ocidental, nos ensinou que “Eu só sei que nada sei.”

Com as palmas do público, Tupã acordou meio atordoado e perguntou a Cotó, que estava ao seu lado: ele conseguiu explicar “o que é vida”? E Cotó respondeu: não e ainda me deixou mais confusa! Pois bem, vida para mim é caçar preá, pescar traíra e tomar um bom banho nas águas do Açude do Sítio da Goiabeira.

21. O MUNDO MÁGICO NAS CORES DAS FLORES

Os pesquisadores da Fundação Pachá convidaram Bizunga para apresentar um seminário sobre o *policromismo* nas flores e ele aceitou o convite. O auditório foi preparado com flores do Sítio Saco, da Serra de Guaramiranga e com girassol do Sítio Cumbe, pois o povo e os bichos do sítio utilizam essa e a flor coração de homem como um relógio natural. No Sítio Saco também existem flores que absorvem no ultravioleta, sendo atraídas por abelhas e beija-flores que enxergam nessa região do espectro eletromagnético.

Os *chromóforos* (pigmentos responsáveis pela cor) nas flores são os *flavonoides*, cuja estrutura química com os anéis A, B e C. Nas antocianinas, pigmentos da classe dos flavonoides, uma ou mais hidroxilas das posições 3, 5 e 7 estão ligadas a açúcares. Existem diferentes grupos nas posições 3' e 5' e açúcares ligados nas posições 3, 5 e 7, que caracterizam os diferentes tipos de pigmentos e como exemplo temos pelargonidin encontrado no gerânio (*Pelargonium hortorum*).

As *antocianinas* (do grego anthos = flor; kyanos = azul) são pigmentos que sofrem alterações na cor em função pH do solo, da intensidade da luz, da temperatura ambiente, da presença de íons metálicos e são responsáveis pela coloração rosa, laranja, vermelha, violeta e azul da maioria das flores e frutas.

Terminada a apresentação, Mocó perguntou: Bizunga, você apresentou a estrutura química das antocianinas, mas por que uma pequena mudança na composição química ou no pH do solo, por exemplo, leva a diferentes cores nas flores de determinadas plantas?

A resposta surgiu de imediato e Bizunga respondeu o seguinte: não temos uma resposta simples, mas o fato das antocianinas apresentarem diferentes cores, dependendo do pH do meio que se encontrem, nos faz pensar que esses pigmentos se comportem como indicadores naturais de pH e realmente são, ou seja, ocorrem mudanças estruturais nesses pigmentos naturais, em função do pH do meio e dos nutrientes do solo, que são as responsáveis pelo aparecimento das espécies com colorações diferentes nas flores de determinadas plantas.

Por isso, os químicos precisam conhecer, mediante experimentos, a composição química de cada substância pura e determinar a sua estrutura química, para poderem utilizar modelos teóricos avançados que expliquem a origem da cor em cada composto, mas esse é um assunto que extrapola aos objetivos do nosso seminário.

22. PALESTRA DE MAROTO NA FUNDAÇÃO PACHÁ

Vamos falar da parte histórica e mais antiga sobre *corantes*, mas sem interpretar a origem da cor, pois isso nos levaria a utilizar alguns aspectos de Química quântica, o que seria complicado para o nosso público presente. Assim, Maroto iniciou a sua palestra na Fundação Pachá, cujo auditório estava lotado de estudantes.

O uso de corantes pelo homem tem mais de 4000 anos e muitos dos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos bem como as inscrições rupestres, que são muito mais recentes e apresentam pigmentos naturais, de origens orgânicas e minerais principalmente. Entretanto a síntese de corantes artificiais iniciou-se em 1856, com William Henry Perkin, que sintetizou a *mauveína*. Há séculos a cor púrpura era exclusiva da natureza ou dos muito ricos e mais de 12.000 *múrices* (moluscos cujo muco era utilizado para obter um corante púrpuro) eram necessários para tingir uma só toga romana.

Perkin trabalhava como assistente de Wilhelm von Hofmann, no Royal College of Chemistry (que agora faz parte do Imperial College of London) e buscava sintetizar *quinina* utilizada no tratamento da malária. Ele tentou oxidar a alitoluidina (C₁₀H₁₂N, um derivado da *anilina*), mas não conseguiu obter a quinina. Entretanto, agitando o frasco, Perkin observou um sólido, como subproduto da reação, que se dissolvia na solução alcoólica e originava uma solução púrpura intensa que chamou de *mauveína*, por referência à cor da flor da malva silvestre.

A obtenção da mauveína, como subproduto da reação planejada por Perkin para a síntese do quinino, demonstra que o cientista deve ficar muito atento durante o seu trabalho experimental sintético, pois às vezes um composto inicialmente indesejado pode se tornar o principal produto de uma reação química.

Quinina é um alcaloide de sabor amargo, utilizado atualmente como antitérmico, antimalárico e analgésico. A quinina foi isolada por Pierre J. Pelletier e Joseph Caventou, em 1817, da planta cinchona originária do Peru, Colômbia, Equador e Bolívia. Originalmente o refrigerante água tônica continha apenas soda e quinina. A água tônica é feita com hidróclorato de quinina, um pó branco extraído da casca da cinchona, que dá o gosto amargo ao produto.

Em 1853 Louis Pasteur obteve quinotoxina a partir da quinina e em 1856 William H. Perkin falhou em obter quinina, mas obteve mauveína que levou ao nascimento da indústria química dos corantes. Em 1918 Paul Rabe e Karl Kindler, revisando o trabalho de Pasteur, sintetizaram quinina a partir da quinotoxina (Chem. Ber. 1918, 51, 466. (10.1002/cber.19180510153) e em 2008 Aaron C. Smith e Robert M. Williams confirmaram a rota de

P. Rabe e K. Kindler para a síntese da quinina (Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 1736. (10.1002/anie.200705421).

Outro pigmento azul, o *índigo*, extraído da planta *indigofera tinctoria*, foi sintetizado em 1880 por Karl Heumann, mas logo o cultivo dessa planta deixou de ser um bom negócio. Era do pau-brasil (*Caesalpinia echinata*) que se extraía um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho ou marrom, e originou o nome do nosso país, Brasil. W. H. Perkin também se dedicou ao estudo do corante vermelho do pau-brasil, obteve passo a passo a *brasilina* e demonstrou que é a *brasileína* (o produto de oxidação da brasilina) é a substância responsável pela cor vermelha no pigmento extraído do pau-brasil.

Como a demanda por tintas é muito grande e diversa, os químicos foram desafiados a produzir pigmentos com propriedades particulares, atualmente já existindo mais de 10.000. As cores estão relacionadas com comprimentos de onda particulares, visto que a cor observada pelo nosso olho, pois essa é a cor transmitida pelo composto, corresponde ao complementar da cor absorvida. Observem a seguinte tabela de cores complementares.

Cor absorvida	λ (nm) $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$	Cor observada
Vermelho	650 a 800	Verde azulada
Amarelo	570 a 600	Azul
Verde	490 a 570	Púrpuro
Azul	440 a 475	Amarelo
Violeta	400 a 440	Verde amarelado

23. A DESPEDIDA DE MAROTO E DE MAROCA DA FUNDAÇÃO PACHÁ

A notícia de uma possível aposentadoria de Maroto e de Maroca levaram os seus colegas da Fundação Pachá a lhes solicitarem uma palestra de despedida. Embora ambos não gostassem de despedidas, mesmo assim aceitaram o convite, pois essa seria uma oportunidade para explicar o mito dos cinco elementos clássicos “água, terra, ar, fogo e éter” para os estudantes da comunidade do Saquinho. Maroto conduziu a palestra, pois Maroca encontrava-se muito emocionada e chorou muito durante a apresentação de Maroto.

A ideia de que terra, água, ar e fogo seriam os quatro elementos clássicos está relacionada aos estados físicos da matéria (sólido, líquido, gasoso e plasma) e remonta aos primórdios da Filosofia representada por Aristóteles, na antiga Grécia. Ela foi divulgada no Ocidente, no período pré-socrático, passou pela Idade Média e chegou ao Renascimento, mas, desde os tempos de Lavoisier, os químicos modificaram o conceito sobre o que seria um elemento, pois consideravam e comprovaram como elemento os diferentes *átomos* naturais ou sintéticos, sendo átomos constituídos por núcleo e eletrosfera.

Para os gregos que seguiam a tradição aristotélica, o “quinto elemento”, proposto por Platão, seria não palpável e somente existiria no plano cósmico, formador do céu, do Sol, da Lua e das estrelas e estaria relacionado à ideia de éter (uma substância hipotética), que representava a inexistência do vácuo no cosmos.

Essa teoria declinou quando Galileu observou com a sua luneta a existência de relevos (imperfeições) na superfície da Lua, mas, para a Astrologia, cada “elemento” clássico se relaciona com quatro signos: **Ar** (Gêmeo, Libra e Aquário); **Água** (Peixes, Câncer e Escorpião); **Terra** (Touro, Virgem e Capricórnio); **Fogo** (Áries, Sagitário e Leão). A ideia sobre um suposto éter foi abandonada a partir da teoria da relatividade restrita de Albert Einstein (1905) e os cientistas sabem, por exemplo, que cada *mol* de moléculas de água (H₂O) é composto por dois mols de átomos de hidrogênio e de um mol de átomos de oxigênio intimamente ligados.

Mol é uma unidade SI (Sistema Internacional de Unidades), adimensional, para se quantificar a matéria (átomos, moléculas, íons, elétrons etc.) e corresponde ao número de Avogadro (1 mol ≈ 6,02 x 10²³ ou precisamente 1 mol = 6,0221415 x 10²³) de partículas ou espécies químicas. A palavra mol foi introduzida por Friedrich Wilhelm Ostwald, em homenagem a Amadeu Avogadro, que concebeu a ideia básica, mas nunca determinou o valor para 1 mol.

Terra é uma mistura complexa e de composição química variável, conforme o local do planeta onde a amostra foi coletada. O ar da atmosfera terrestre é composto basicamente de nitrogênio (N₂) 78%; oxigênio (O₂) 21%; e o restante é uma mistura de gases nobres (hélio, argônio, neônio, criptônio, xenônio), todos monoatômicos e de hidrogênio (H₂), amônia (NH₃), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), vapor de água (H₂O), dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido nitroso (N₂O) etc. Os gases de *efeito estufa* incluem vapor de água, CH₄, CO₂, N₂O e O₃.

Todos aplaudiram, e Maroto agradeceu mais uma vez, entretanto surgiu nova pergunta. “O que é fogo?”, perguntou Preá. Fogo é a manifestação de uma reação química de *redução-oxidação* específica denominada *combustão*, em que o combustível, por exemplo, a parafina de uma vela acesa, sofre oxidação e o oxigênio do ar sofre redução com liberação de gases e calor, conforme a fábula “Um churrasco feito por Maroto” e solicito que vocês mantenham essa vela acesa simbolizando a Química e as nossas vidas.

Maroto terminou a sua participação na Fundação Pachá, aposentou-se e retornou a Pilões junto de Maroca e, em seguida, mudou-se para o Sítio da Goiabeira, onde eles deixaram o seu legado. Muito obrigado pela atenção e pela amizade de vocês durante a nossa convivência na Fundação Pachá, finalizou Maroto, mas as perguntas não paravam de surgir e, dessa vez, sobre “metais pesados”, que nosso conferencista respondeu assim: Então, eu vou finalizar falando sobre metais pesados e o nosso sistema endócrino.

Convencionou-se, na química antiga, utilizar o termo “metal pesado” para indicar alta densidade, mas isso caiu em desuso. Mesmo assim, estou utilizando essa palavra-chave, por ela ainda ser utilizada na mídia. Chamo a sua atenção que, embora se costume utilizar o termo “metal”, por exemplo, metal zinco (Zn), metal ferro etc., implica em considerar o seu estado de oxidação, isto é, íon zinco (II) = Zn²⁺, íon ferro (II) = Fe²⁺, íon ferro (III) = Fe³⁺ etc., presente(s) no composto do referido “metal”.

Os seres vivos necessitam de quantidades precisas de alguns metais (quero dizer, íons metálicos) considerados “essenciais”, incluindo vanádio (V), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), molibdênio (Mo) etc., como constituintes do sítio ativo de metaloenzimas que executam funções vitais em nosso organismo, mas níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos.

Os químicos bioinorgânicos projetam, sintetizam e caracterizam compostos modelos para o sítio ativo de metaloenzimas para tentarem entender o mecanismo de ação dessas importantes biomoléculas. As metaloenzimas somam cerca de 30% das enzimas encontradas nos seres vivos e essa foi uma das áreas em que eu atuei e mais me apaixonei na pesquisa acadêmica.

Outros metais, considerados pesados, como mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) não possuem nenhuma função nos organismos vivos e a sua acumulação pode provocar doenças, principalmente nos mamíferos. Quando lançados no meio ambiente (na água, no solo e no ar) como resíduos indústrias, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando sérios problemas à nossa saúde física e mental.

REFERÊNCIAS

1. **Química – um curso universitário** / B. H. Mahan – Ed. Edgard B., 1993.
2. **Química & reações químicas** / J. Kotz e P. Treichhel – Ed. LTC, 1996.
3. **Química Geral e Inorgânica** - O reino periódico: uma jornada à terra dos elementos químicos / P. W. Atkins – Ed. Rocco, 1996.
4. **Experimentação na educação em Química**: fundamentos, propostas e reflexões / Fábio Peres Gonsalves, Marcos Aires de Brito. – Florianópolis : Ed. da UFSC, 2014.
5. **Inorganic Chemistry** / Gary L., Miesler, Paul J. Fischer, Donald A. Tarr. – Pearson, New York, 2014.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

1. Química Geral / J. B. Russel – São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1994.

Trata-se de um texto utilizado pela maioria dos professores de Química Geral do Departamento de Química da UFSC. Apresenta apenas a parte teórica da Química.

2. Química básica: teoria e experimentos / M. A. de Brito, A. T. N. Pires. – Florianópolis: Ed. da UFSC (série didática), 1997. Publicamos esse livro para ser utilizado em uma disciplina de Química Geral, em que seja previsto uma correlação entre teorias e experimentos em Química.

3. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 1: Átomos / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Curitiba: Appris, 2018.

4. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 2: Moléculas / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Curitiba: Appris, 2018.

5. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 3: Simetria Molecular / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Maringá: Viseu, 2023.

6. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 4: Química de Coordenação / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Ponta Grossa: Atena, 2023.

OUTROS LIVROS DO AUTOR COM ISBN E CATALOGAÇÃO NA FONTE

1. Química básica: teoria e experimentos / M. A. de Brito, A. T. N. Pires. – Florianópolis: Ed. da UFSC (série didática), 1997. Publicamos esse livro para ser utilizado em uma disciplina de Química Geral, em que seja previsto uma correlação entre teorias e experimentos em Química.

2. Química experimental / Marcos Aires de Brito, Ricardo José Nunes, Valdir Rosa Coreia, Eduardo Antônio Pinheiro, Valfredo Tadeu de Fávère, Dílson Roque Zanette. -Florianópolis: Laboratório de Ensino a Distância / Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

3. Química Inorgânica: compostos de coordenação / Marcos Aires de Brito. – Blumenau: Edifurb, 2002.

4. Química básica impresso/Marcos Aires de Brito. – 2. Ed. ampl. – Florianopolis: UFSC/EAD/CED/CFM, 2011.

5. Química básica online - plataforma MOODLE, UFSC / Marcos Aires de Brito. – 2. Ed. ampl. – Florianopolis: UFSC/EAD/CED/CFM, 2011.

6. Tópicos de Química impresso /Marcos Aires de Brito. – 2. Ed. - Florianopolis: UFSC/EAD/CED/CFM, 2011.

7. Tópicos de Química online - plataforma MOODLE, UFSC/Marcos Aires de Brito. –2. Ed. - Florianopolis: UFSC/EAD/CED/CFM, 2011.

8. Experimentação na educação em química: fundamentos, propostas e reflexões / Fábio Peres Gonsalves, Marcos Aires de Brito. – Florianópolis: Ed. da UFSC, 2014.

9. Historinhas da minha Vida / Marcos Aires de Brito – 1ª ed. – Maringá: Viseu, 2021.

10. Fábulas científicas / Marcos Aires de Brito. – 1ª ed. – Curitiba: Appris, 2022.

11. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 1: Átomos / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Curitiba: Appris, 2018.

12. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 2: Moléculas / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Curitiba: Appris, 2018.

13. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 3: Simetria Molecular / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Maringá: Viseu, 2023.

14. Série didática para o apoio à formação de professores de Química: volume 4: Química de Coordenação / Marcos Aires de Brito. 1ª ed.- Ponta Grossa: Atena, 2023.

15. Química para todos / Marcos Aires de Brito. 1ªed. Ed. do autor, 2023, com ISBN-CBL 978-65-00-82658-5 e com depósito na FBN 5691/23.

MARCOS AIRES DE BRITO: Nasceu no Sertão da Paraíba, em 1952, e mudou-se para o Sertão Cearense. Em 1975, graduou-se como Licenciado em Química pela UFC/Fortaleza. Em 1976, tornou-se professor no Departamento de Química da UFSC/Florianópolis, aposentando-se como Professor Associado IV em 2015. Tem Mestrado em Ciências/Físico-Química/UFSC (1981) e Doutorado em Química/Bioinorgânica/UFSC (1994). É autor de vários livros didáticos em Química e em Ensino de Química nas modalidades presencial e EaD.

CONSIDERANDO NOSSA SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA, OS ESTUDOS SOBRE ÁTOMOS (VOLUME 1), MOLÉCULAS (VOLUME 2), SIMETRIA MOLECULAR (VOLUME 3) SÃO TEÓRICOS-MATEMÁTICO, VISANDO O VOLUME 4 (QUÍMICA DE COORDENAÇÃO), QUE FOI CONCEBIDO DE MANEIRA TEÓRICAS-EXPERIMENTAIS.

O VOLUME 5 (QUÍMICA: UMA CIÊNCIA CENTRAL), TAMBÉM COM ABORDAGENS TEÓRICAS-EXPERIMENTAIS SOBRE A QUÍMICA E SUA EVOLUÇÃO HISTÓRICA, APRESENTA OS ELEMENTOS QUÍMICOS MAIS IMPORTANTES DA TABELA PERIÓDICA E SEUS PRINCIPAIS COMPOSTOS, DE INTERESSE PARA O NOSSO DIA-A-DIA, INCLUINDO TAMBÉM SUAS APLICAÇÕES NA TECNOLOGIA, NA MEDICINA, ETC., EM UMA VISÃO TOTAL SOBRE OS FUNDAMENTOS E AS APLICAÇÕES DA QUÍMICA QUE É UMA CIÊNCIA CENTRAL, FASCINANTE, MAS COMPLEXA!

DE FATO, A QUÍMICA ENVOLVE TEORIAS E EXPERIMENTOS E TEM RELAÇÕES COM A FÍSICA, A BIOQUÍMICA, A TECNOLOGIA, ETC., E NESSE CONTEXTO TORNA-SE NECESSÁRIO ENVOLVER ALGUNS ASPECTOS DA MATEMÁTICA QUANDO SE TRATA, POR EXEMPLO, SOBRE O ÁTOMO QUE É DO DOMÍNIO DA FÍSICA. NOS TÓPICOS SOBRE MOLÉCULAS E REAÇÕES QUÍMICAS, QUE SÃO DO DOMÍNIO DA QUÍMICA, O AUTOR PROCUROU INTER-RELACIONAR TEORIAS COM RESPECTIVOS EXPERIMENTOS EM UMA VISÃO MULTIDISCIPLINAR, MAS DEPENDERÁ DE CADA PESSOA EM TENTAR VIVENCIAR OS ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA QUÍMICA.

VOCÊ IRÁ PERCEBER QUE ESTE LIVRO, CASO VOCÊ CONHEÇA TODOS OS VOLUMES DESTA SÉRIE DIDÁTICA, QUE O AUTOR INVERTEU O ENSINO DA QUÍMICA, DE MODO QUE O VOLUME 1 INICIA COM O ESTUDO DO ÁTOMO MATEMATIZADO, SEGUIDO DO VOLUME 2 EM QUE SE APRESENTAM AS MOLÉCULAS EM UMA VISÃO FÍSICO-MATEMÁTICO-QUÍMICO, ENQUANTO QUE NO VOLUME 3, O MESMO AUTOR MUDA DE ESTILO DE MODO A FAZER UMA ADAPTAÇÃO DA MATEMÁTICA AOS INTERESSES DA QUÍMICA COM A QUESTÃO DA SIMETRIA MOLECULAR QUE PREPARA O ESTUDO DO VOLUME 4 (QUÍMICA DE COORDENAÇÃO, TÍPICAMENTE INORGÂNICA) E COM ESTE VOLUME, O AUTOR RETORNA AO COMEÇO DA CIÊNCIA QUÍMICA E, ASSIM, A QUESTÃO SE TORNA ABSTRATO- EXPERIMENTALISTA COM A DESCRIÇÃO DE CADA REAÇÃO QUÍMICA E FINALMENTE EXPLORA TÓPICOS DE QUÍMICA GERAL, MAS PARA INOVAR ELE ACRESCENTA FÁBULAS CIENTÍFICAS ONDE CERTOS BICHOS FALAM POR ELE!

CONSIDERANDO NOSSA SÉRIE DIDÁTICA PARA O APOIO À FORMAÇÃO DE PROFESSORES DE QUÍMICA, OS ESTUDOS SOBRE ÁTOMOS (VOLUME 1), MOLÉCULAS (VOLUME 2), SIMETRIA MOLECULAR (VOLUME 3) SÃO TEÓRICOS-MATEMÁTICO, VISANDO O VOLUME 4 (QUÍMICA DE COORDENAÇÃO), QUE FOI CONCEBIDO DE MANEIRA TEÓRICAS-EXPERIMENTAIS.

O VOLUME 5 (QUÍMICA: UMA CIÊNCIA CENTRAL), TAMBÉM COM ABORDAGENS TEÓRICAS-EXPERIMENTAIS SOBRE A QUÍMICA E SUA EVOLUÇÃO HISTÓRICA, APRESENTA OS ELEMENTOS QUÍMICOS MAIS IMPORTANTES DA TABELA PERIÓDICA E SEUS PRINCIPAIS COMPOSTOS, DE INTERESSE PARA O NOSSO DIA-A-DIA, INCLUINDO TAMBÉM SUAS APLICAÇÕES NA TECNOLOGIA, NA MEDICINA, ETC., EM UMA VISÃO TOTAL SOBRE OS FUNDAMENTOS E AS APLICAÇÕES DA QUÍMICA QUE É UMA CIÊNCIA CENTRAL, FASCINANTE, MAS COMPLEXA!

DE FATO, A QUÍMICA ENVOLVE TEORIAS E EXPERIMENTOS E TEM RELAÇÕES COM A FÍSICA, A BIOQUÍMICA, A TECNOLOGIA, ETC., E NESSE CONTEXTO TORNA-SE NECESSÁRIO ENVOLVER ALGUNS ASPECTOS DA MATEMÁTICA QUANDO SE TRATA, POR EXEMPLO, SOBRE O ÁTOMO QUE É DO DOMÍNIO DA FÍSICA. NOS TÓPICOS SOBRE MOLÉCULAS E REAÇÕES QUÍMICAS, QUE SÃO DO DOMÍNIO DA QUÍMICA, O AUTOR PROCUROU INTER-RELACIONAR TEORIAS COM RESPECTIVOS EXPERIMENTOS EM UMA VISÃO MULTIDISCIPLINAR, MAS DEPENDERÁ DE CADA PESSOA EM TENTAR VIVENCIAR OS ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA QUÍMICA.

VOCÊ IRÁ PERCEBER QUE ESTE LIVRO, CASO VOCÊ CONHEÇA TODOS OS VOLUMES DESTA SÉRIE DIDÁTICA, QUE O AUTOR INVERTEU O ENSINO DA QUÍMICA, DE MODO QUE O VOLUME 1 INICIA COM O ESTUDO DO ÁTOMO MATEMATIZADO, SEGUIDO DO VOLUME 2 EM QUE SE APRESENTAM AS MOLÉCULAS EM UMA VISÃO FÍSICO-MATEMÁTICO-QUÍMICO, ENQUANTO QUE NO VOLUME 3, O MESMO AUTOR MUDA DE ESTILO DE MODO A FAZER UMA ADAPTAÇÃO DA MATEMÁTICA AOS INTERESSES DA QUÍMICA COM A QUESTÃO DA SIMETRIA MOLECULAR QUE PREPARA O ESTUDO DO VOLUME 4 (QUÍMICA DE COORDENAÇÃO, TÍPICAMENTE INORGÂNICA) E COM ESTE VOLUME, O AUTOR RETORNA AO COMEÇO DA CIÊNCIA QUÍMICA E, ASSIM, A QUESTÃO SE TORNA ABSTRATO- EXPERIMENTALISTA COM A DESCRIÇÃO DE CADA REAÇÃO QUÍMICA E FINALMENTE EXPLORA TÓPICOS DE QUÍMICA GERAL, MAS PARA INOVAR ELE ACRESCENTA FÁBULAS CIENTÍFICAS ONDE CERTOS BICHOS FALAM POR ELE!