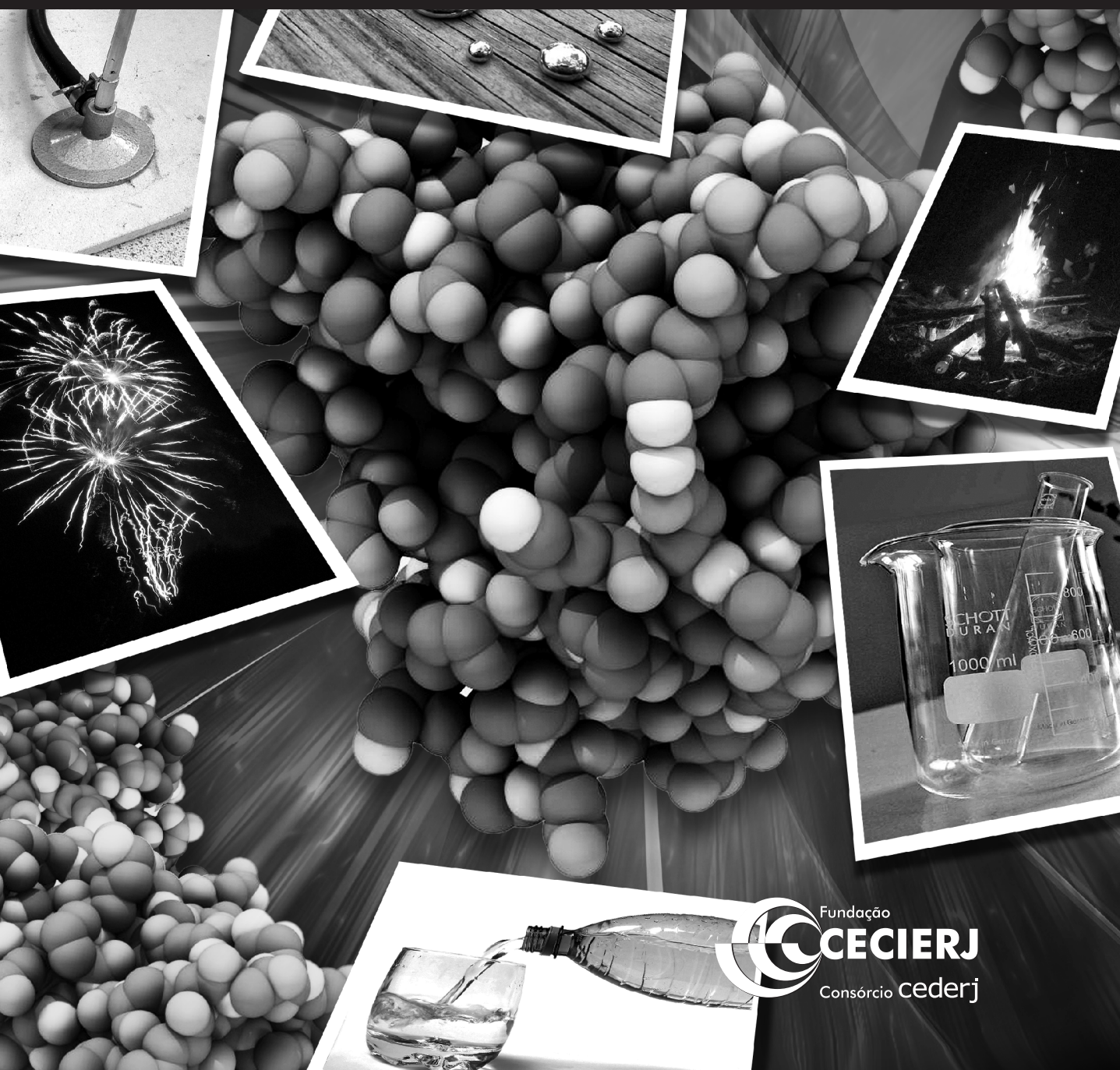


Química G - UENF





Fundação

CECIERJ

Consórcio **cederj**

Centro de Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro

Química G - UENF

Volume 1

Fernando J. Luna



GOVERNO DO
Rio de Janeiro

SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**UNIVERSIDADE
ABERTA DO BRASIL**

Ministério da
Educação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

Apoio:



FAPERJ

Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua da Ajuda, 5 – Centro – Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-000

Tel.: (21) 2333-1112 Fax: (21) 2333-1116

Presidente

Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-presidente

Masako Oya Masuda

Coordenação do Curso de Química

UENF - Luis César Passoni

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

Material Didático

ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Fernando J. Luna

COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Miguel Siano da Cunha

DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Alba Pereira

Juliana Silva

Marisa Duarte

AVALIAÇÃO DO MATERIAL DIDÁTICO

Thaïs de Siervi

Departamento de Produção

EDITOR

Fábio Rapello Alencar

COORDENAÇÃO DE REVISÃO

Cristina Freixinho

REVISÃO TIPOGRÁFICA

Carolina Godói

Cristina Freixinho

Elaine Bayma

Renata Lauria

Thelenayce Ribeiro

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Ronaldo d'Aguiar Silva

DIRETOR DE ARTE

Alexandre d'Oliveira

PROGRAMAÇÃO VISUAL

Andréia Villar

Ricardo Polato

ILUSTRAÇÃO

Fernando Romeiro

CAPA

Fernando Romeiro

PRODUÇÃO GRÁFICA

Verônica Paranhos

Copyright © 2005, Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Fundação.

L961

Luna, Fernando J.
Química G : UENF v. 1 / Fernando J. Luna. - Rio de Janeiro :
Fundação CECIERJ, 2013.
154p.; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-760-9

1. Química. 2. Metais. 3. Elementos. I. Título

CDD 540

2013.2/2014.1

Referências Bibliográficas e catalogação na fonte, de acordo com as normas da ABNT.
Texto revisado segundo o novo Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa.

Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador
Sérgio Cabral Filho

Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia
Gustavo Reis Ferreira

Universidades Consorciadas

**CEFET/RJ - CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO
TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA**
Diretor-geral: Carlos Henrique Figueiredo Alves

**UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO**
Reitor: Silvério de Paiva Freitas

**UERJ - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO
RIO DE JANEIRO**
Reitor: Ricardo Viegas de Castro

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

**UFRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO
RIO DE JANEIRO**
Reitor: Carlos Levi

**UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO**
Reitora: Ana Maria Dantas Soares

**UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO
DO RIO DE JANEIRO**
Reitor: Luiz Pedro San Gil Jutuca

SUMÁRIO

Aula 1 – Elementos do grupo 1A – metais alcalinos _____	7
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 2 – Elementos do grupo 2A – metais alcalinoterrosos _____	23
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 3 – Elementos do grupo 3A – o grupo do boro _____	41
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 4 – Grupo do carbono _____	55
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 5 – Elementos do grupo VA – o grupo do nitrogênio _____	73
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 6 – Elementos do grupo 6A – os calcogêneos _____	89
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 7 – Halogênios _____	105
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 8 – Elementos do grupo 8A _____	121
<i>Fernando J. Luna</i>	
Aula 9 – Metais de transição _____	137
<i>Fernando J. Luna</i>	
Referências _____	151

Elementos do grupo 1A – metais alcalinos

Fernando J. Luna

AULA

1

Meta da aula

Apresentar as principais características químicas dos elementos do grupo 1A da tabela periódica, os metais alcalinos.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever equações químicas de reações típicas dos metais alcalinos;
2. reconhecer a importância biológica dos metais alcalinos.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você recorde os conceitos de estrutura atômica, tendências das propriedades na tabela periódica, raio atômico, energia de ionização, eletronegatividade, nomenclatura dos compostos inorgânicos, número de oxidação e íons.

Além disso, é importante que você seja capaz de compreender o ciclo de Born-Haber.

Todos esses assuntos você estudou em Química Geral e Inorgânica.

A dureza dos metais também é uma característica que varia muito. Os metais alcalinos, que vamos estudar nesta aula, são muito moles, ou seja, podem ser cortados com uma faca de cozinha, como se fossem manteiga. A **MALEABILIDADE** e a **DUCTILIDADE** são frequentemente apontadas como sendo as características que definem um metal. No entanto, existem alguns metais que são bastante quebradiços e pouco maleáveis.

Outra característica bem conhecida dos metais é a capacidade de conduzir eletricidade. Mesmo assim, existem alguns materiais, como a grafita (outro **ALÓTROPO** do carbono, além do carvão), que são excelentes condutores de eletricidade e, por isso, usados nas pilhas das lanternas, por exemplo. Qual seria então a característica exclusiva dos metais que poderia servir para distinguir esse tipo de elemento de todos os outros na tabela periódica? Na verdade, a capacidade de conduzir uma corrente elétrica depende da temperatura. Entre os metais, quanto mais alta for a temperatura, menor será sua capacidade de conduzir eletricidade. Essa característica é exclusiva dos metais. Para os outros elementos condutores, a relação é o inverso. No caso do silício, por exemplo, que é considerado um semicondutor, quanto maior for a temperatura, mais alta será a corrente elétrica que ele é capaz de conduzir.

METAIS ALCALINOS

Os dois primeiros metais alcalinos foram descobertos na virada do século XVIII para o século XIX, quando muitos cientistas estavam pesquisando o efeito da eletricidade em diferentes tipos de substâncias, e o químico inglês Humphry Davy pesquisava o efeito obtido ao se passar uma corrente elétrica através de amostras fundidas (no estado líquido) de potassa e soda – compostos importantes usados na fabricação de vidro, sabão, papel e açúcar. Como resultado de seu experimento com a potassa, obteve no eletrodo negativo um metal macio e brilhante, que imediatamente explodiu em chamas, o potássio. Quando fez a mesma experiência com a soda, obteve o sódio metálico pela primeira vez na história. Até hoje, sódio e potássio são produzidos pela indústria pelo mesmo método eletrolítico que Davy utilizou para descobrir esses metais, há mais de duzentos anos.

O grupo dos metais alcalinos (1A da tabela periódica) é formado por seis elementos: lítio, sódio, potássio, rubídio, célio e frâncio. Como

MALEABILIDADE

É a propriedade que os metais têm de poder ser transformados em lâminas a golpes de martelo, ou seja, moldados por deformação, como uma folha de alumínio.

DUCTILIDADE

É a capacidade, típica dos metais, de formar filamentos, sendo estirados ou comprimidos até tomar a forma de um fio sem se quebrar, como os fios de cobre.

ALÓTROPO

Alotropia é a propriedade que possuem alguns elementos químicos de se apresentar com formas e propriedades físicas diferentes, tais como: densidade, organização espacial, condutividade elétrica. A grafite e o diamante, por exemplo, são alótropos do carbono.

you can verify in **Figura 1.1**, these elements occupy the column furthest to the left in the periodic table. Hydrogen, despite being placed at the top of the alkali metals, does not belong to the group. Located at the other extremity of group 1A, francium is the least stable of the natural elements: its most stable isotope has a half-life of only 22 minutes.

Despite not presenting a shiny surface, the elements of group 1A of the periodic table are considered metals because their capacity to conduct electric current varies according to the temperature, or rather, the higher the temperature, the lower the conductivity, in addition to presenting a very soft consistency.

There are other chemical properties of the elements of group 1A that characterize them as typical metals, such as the ease with which they lose the electron from the valence shell to become ionized and form salts in combination with the elements of group 7A, for example. The electron from the valence shell can be removed easily because it is shielded by the electrons of the inner shells; therefore, it suffers little electrostatic attraction from the protons that are found in the atomic nucleus.

Alkali metals have only one electron in their valence shell and the metallic bond between their atoms is relatively weak; consequently, they are solids of soft consistency, of low density, and with relatively low melting and boiling points. The properties of the five first metals of group 1A are very similar to each other. The electronic structure of alkali metals is ns^1 , where n is the principal quantum number of the outermost shell of electrons and s is the name of the orbital. The energy required to remove the ns^1 electron is relatively small. It is this ns^1 electronic structure that determines many physical and chemical characteristics in common that the alkali metals present, such as, for example, the tendency to form salts in combination with the elements of group 7A.

When they lose an electron, the atoms of alkali metals reach the +1 oxidation state, acquiring the configuration of the nearest noble gas. Oxidation states above +1 are not stable for alkali metals because they would imply the breaking of the electronic configuration similar to that of the noble gases, with the atomic orbitals completely filled.

Alkali metal ions do not have unpaired electrons, therefore, they are colorless and do not present magnetic properties.

Na verdade, todos os compostos dos cátions de metais alcalinos são incolores, a não ser aqueles em que o ânion é colorido, como os permanganatos e os dicromatos.

OS SAIS DOS METAIS ALCALINOS

Os sais formados pelos metais alcalinos podem ser facilmente dissolvidos em água. O mais típico exemplo, que faz parte do nosso dia a dia, é o cloreto de sódio (NaCl), que é o sal branco usado para cozinhar. O sódio é essencial para o nosso organismo, tendo papel fundamental na manutenção da vida celular; porém, há uma dose diária mínima e máxima de sódio que é preciso ingerir para manter a boa saúde. A facilidade com que se podem dissolver os sais dos metais alcalinos em água os torna reagentes muito úteis no laboratório de química. Quando precisamos de soluções de ânions, como o fluoreto, o fosfato ou o nitrato, podemos recorrer aos sais que têm como cátions os metais alcalinos. A alta solubilidade típica dos sais dos metais alcalinos pode ser mais bem compreendida pelo exame dos valores das energias que compõem o ciclo de Born-Haber. Lembre-se de que o ciclo de Born-Haber descreve as variações na entalpia que ocorrem quando partimos dos elementos puros. Os átomos são levados ao estado gasoso; ionizados, ainda como gases, reagem para formar um sólido iônico, e, finalmente, este sólido é convertido de volta aos elementos puros, fechando o ciclo.

Cor da chama produzida pelos metais alcalinos

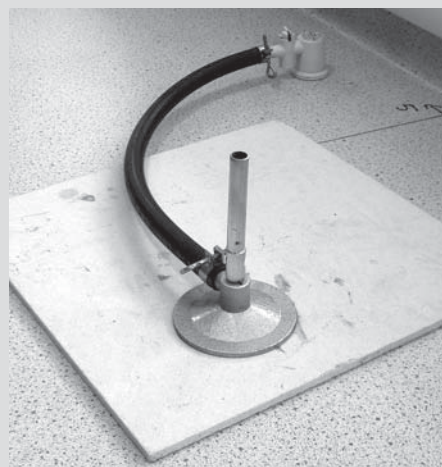
Uma atraente característica dos metais alcalinos é a beleza da cor da chama que surge quando entram em contato com o fogo (**Figura 1.2**). Na verdade, foi essa propriedade que possibilitou a descoberta de dois dos metais alcalinos: o rubídio e o cézio. Baseados nas cores que esses metais produzem quando entram em contato com uma chama, Robert Bunsen e Gustav Kirchhoff conseguiram identificar os dois elementos há cerca de 150 anos. O rubídio é assim denominado porque a sua chama assume a cor do rubi, ou seja, entre o vermelho e o violeta. O nome do cézio também foi escolhido em função da cor azul celeste que dá à chama.



Fernando J. Luna

Figura 1.2: O sal de cozinha (NaCl), se lançado sobre uma chama como a do fogão, produzirá uma cor amarela intensa por causa de seus átomos de sódio.

O químico alemão Robert Bunsen (1811-1899) tem seu nome conhecido por todo estudante de química por causa do bico de Bunsen, instrumento até hoje essencial em qualquer laboratório. Mas, na verdade, foi o químico inglês Michael Faraday quem o inventou. Bunsen aperfeiçoou o instrumento que leva seu nome e o utilizou em suas pesquisas que levaram à descoberta do rubídio e do cézio.



Hidden

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1070996>

A seguir, vamos estudar com mais detalhes os metais alcalinos.

• O lítio

O lítio exibe algumas propriedades químicas que são bastante diferentes das de outros elementos de seu grupo, como, por exemplo, uma tendência a formar ligações covalentes, assim como formar cátions hidratados em solução aquosa. Em parte, essas diferenças são causadas pela pequena dimensão do cátion Li^+ , que tem, por isso, um forte poder de polarização.

O lítio faz parte do nosso dia a dia, pois está presente nas baterias recarregáveis dos telefones celulares e de outros aparelhos eletrônicos portáteis. Por causa de sua baixa densidade (metade da densidade da água), as baterias de lítio são leves e portáteis, ao contrário das pesadas baterias de chumbo e ácido sulfúrico que são usadas nos automóveis.

A baixa densidade do lítio permite que ele seja usado na indústria de aviões e foguetes, onde são necessários materiais resistentes e leves. Como o lítio puro não é resistente, é preciso combiná-lo com outros metais para formar ligas metálicas úteis. Neste caso, a liga é composta por 14% de lítio, 1% de alumínio e 85% de magnésio, resultando em uma densidade igual a $1,35 \text{ g.cm}^{-3}$, ou seja, somente 35% maior do que a densidade da água e próxima à metade da densidade do alumínio, que também é um material bastante usado em aviões por causa de sua leveza.

O lítio metálico se assemelha aos outros metais alcalinos na forma como reage rapidamente quando exposto ao oxigênio do ar. Portanto, deve ser armazenado imerso em um líquido hidrofóbico (que não absorve água), como o querosene (**Figura 1.3**).

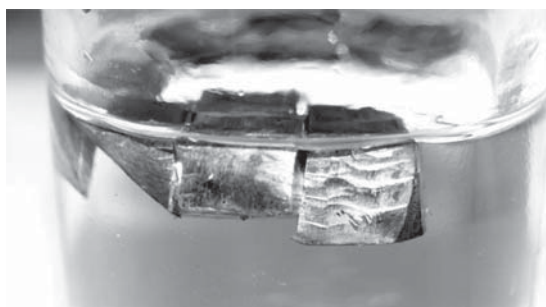
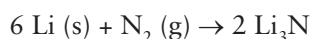


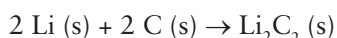
Figura 1.3: Lítio imerso em líquido hidrofóbico.

Fonte: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lithium_paraffin.jpg

Além de reagir espontaneamente com oxigênio e com água, o lítio na forma elementar é um dos poucos elementos capazes de se combinar com o nitrogênio (N_2), quebrando sua forte ligação tripla (945 kJ/mol) para formar o nitreto de lítio (Li_3N):



O lítio também se combina diretamente com o carbono puro para formar o carbetto de lítio (Li_2C_2), reação que não acontece com nenhum outro metal:

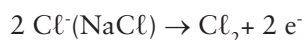
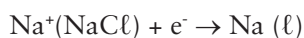


No estado líquido, o lítio é o material mais corrosivo que existe. Se uma amostra de lítio sólido for aquecida até se fundir dentro de um recipiente de vidro, o lítio, no estado líquido, reagirá com o vidro, destruindo-o e produzindo uma luz esverdeada bastante intensa.

O mineral petalita, que contém lítio, foi descoberto por um brasileiro, cujo nome aprendemos nas aulas de História, José Bonifácio de Andrada e Silva. Ele, antes de tornar-se influente político e um dos principais artífices da independência do Brasil, havia estudado Química e Mineralogia em vários países da Europa. No final do século XVIII, enquanto visitava a Suécia, descobriu um mineral até então desconhecido, que chamou de petalita. Anos depois, a petalita foi cuidadosamente analisada no laboratório do químico sueco Jons Jakob Berzelius, considerado um dos fundadores da Química moderna, por Johan Arfvedson, que conseguiu identificar um novo elemento. O nome "lítio", derivado do grego *lithos*, que significa rocha, foi escolhido por Berzelius e Arfvedson porque havia sido identificado a partir de uma rocha, justamente aquele mineral descrito por José Bonifácio.

• O sódio

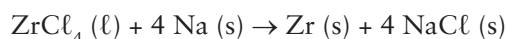
O metal alcalino mais usado na indústria é o sódio. Como os demais metais alcalinos, o sódio não se encontra no estado puro na natureza por causa de sua alta reatividade química. Para se obter o sódio puro, é preciso aquecer o cloreto de sódio a centenas de graus Celsius (cerca de 700°C) até que ele se torne líquido e, depois, passar uma corrente elétrica através desse sal, usando grafite como ânodo e as paredes de aço do reator como cátodo. As reações que ocorrem podem ser descritas pelas equações a seguir:



Nessas equações, a fórmula NaCl entre parênteses indica que os íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-) encontram-se livres, dissolvidos no meio salino, ou seja, no cloreto de sódio liquefeito. As equações descrevem a

redução do cátion sódio a sódio metálico no estado líquido e a formação de uma molécula de cloro a partir de dois íons cloreto.

Inúmeros compostos de sódio só podem ser preparados a partir do sódio metálico, mas um dos principais usos do sódio metálico é na obtenção de outros metais, como zircônio, tântalo, tório e titânio, a partir de cloretos, que são reduzidos aos estados metálicos por reação com o sódio. A seguir, temos o exemplo da reação de redução do zircônio com o sódio:



ATIVIDADE

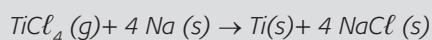
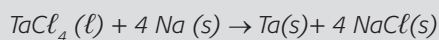


Atende ao Objetivo 1

1. Você viu que uma das principais utilidades do sódio metálico é reagir com os cloretos de metais, como zircônio, tântalo e titânio, para obtenção do metal puro. Escreva, agora, as equações químicas balanceadas para a produção do tântalo e do titânio, a partir dos seus respectivos cloretos em reações com o sódio metálico.

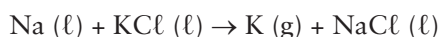
RESPOSTA COMENTADA

Tanto o tântalo como o titânio formam cátions 4^+ ao se combinar com ânions Cl^- . Portanto, vamos partir do TaCl_4 e do TiCl_4 , que reagirão com o sódio metálico (Na) para produzir os metais no seu estado livre e o cloreto de sódio. Assim, as equações são as seguintes:



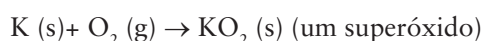
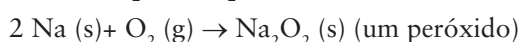
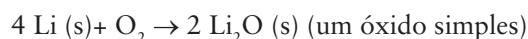
• O potássio

Um dos metais produzidos por redução com sódio puro é o potássio. A produção é feita a partir do cloreto de potássio fundido a 870°C, que é, aos poucos, adicionado a uma coluna de destilação, enquanto o vapor de sódio atravessa a coluna de baixo para cima. Por causa da contínua condensação do potássio, que é mais volátil, no topo da coluna de destilação, a reação reversível fica se deslocando continuamente em direção aos produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier:



São poucos os usos comerciais do potássio metálico. Grande parte é convertida por combustão direta em ar seco ao óxido de potássio, KO_2 , que é usado em equipamentos hospitalares para auxiliar a respiração, uma vez que libera oxigênio e remove dióxido de carbono e vapor de água. Assim como outros metais alcalinos, o potássio metálico reage vigorosamente com a água, liberando hidrogênio e formando uma solução de hidróxido de potássio, KOH.

A maioria dos metais reage com o oxigênio do ar para formar o óxido (O^{2-}) respectivo; entretanto, com os metais alcalinos a situação não é tão simples, podendo ser formado também o ânion peróxido (O^-) ou o ânion superóxido (O_2^-), como mostram as reações a seguir:



• Frâncio, rubídio e cézio

Como comentado no início desta aula, o frâncio é o menos estável dos elementos naturais. É praticamente impossível obter o frâncio em quantidades significativas. Por isso, não há aplicações comerciais para esse elemento.

Como a maioria dos metais, o rubídio e o cézio também reagem com o oxigênio para formar superóxidos. Não existem muitas aplicações práticas para o cézio e o rubídio. Entretanto, um isótopo radiativo do cézio ficou bastante conhecido no Brasil depois do acidente acontecido em Goiânia, em 1987. Naquela ocasião, um equipamento hospitalar contendo cloreto de cézio foi ilegalmente desmontado em um ferro-velho e várias pessoas que tiveram contato com o composto foram contaminadas pela radiação e acabaram morrendo. Uma das vítimas teve de ser enterrada em um caixão de chumbo lacrado por causa da quantidade

de radiação que seu corpo emitia depois que ela ingeriu uma pequena quantidade do cloreto de cézio, um pó azul brilhante.

COMPOSTOS DOS METAIS ALCALINOS

Os hidróxidos dos metais alcalinos, como a soda cáustica, por exemplo, são as bases mais fortes que existem, por causa do caráter altamente eletropositivo dos metais alcalinos. Os hidróxidos dos metais alcalinos são compostos iônicos altamente solúveis em água e o caráter básico fica maior com o aumento do peso atômico do metal, ou seja, seguindo o grupo na tabela periódica, de cima para baixo, desde o LiOH até o CsOH.

A soda cáustica, cujo nome sistemático é hidróxido de sódio (NaOH), é um sólido corrosivo formado por cristais incolores que absorvem a umidade do ar até o ponto de dissolver-se completamente, um fenômeno chamado higroscopia. É altamente corrosivo quando em contato com tecidos animais e vegetais. O hidróxido de sódio é a base mais usada em processos industriais, como, por exemplo, no refino de petróleo, no fabrico de sabão, no tratamento da celulose (para produção de papel) e na fabricação de muitos produtos químicos. É também bastante usado nas casas para desentupir canos de esgoto, porque ao entrar em contato com a água, gera calor, o que ajuda a dissolver a gordura, que geralmente é a causa dos entupimentos nos canos de cozinha. Nesse caso, a gordura reage com a soda cáustica, formando sabão, que é solúvel em água, e o problema está resolvido!

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é uma fonte de dióxido de carbono e, por isso, é usado como ingrediente do fermento (para preparar pão, por exemplo), em sais efervescentes e bebidas; além disso, é o principal ingrediente dos extintores de incêndio. A alcalinidade branda do bicarbonato de sódio permite que este seja usado como o tratamento ideal para reduzir a acidez no estômago ou na urina.

IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA DOS METAIS ALCALINOS

Tanto o sódio como o potássio são essenciais para a manutenção da vida. Uma pessoa adulta precisa ingerir pelo menos 1g de sódio por dia, mas o excesso de cloreto de sódio na dieta é um problema bastante comum, podendo causar hipertensão e até derrame cerebral. Por outro

lado, a ingestão exagerada de potássio raramente se observa. Muito pelo contrário: a deficiência de potássio é que constitui um problema, que deve ser sanado com uma dieta rica em frutas, como bananas ou água de coco. O potássio também é, junto com nitrogênio e fósforo, um dos principais macronutrientes fundamentais para o crescimento das plantas.

A função dos cátions dos metais alcalinos é contrabalançar a densidade de cargas negativas associadas com as proteínas em nosso corpo. Além disso, sódio e potássio são importantes para o equilíbrio da pressão osmótica no interior das células. A manutenção desse equilíbrio impede que o acúmulo excessivo de água no interior da célula venha a causar a ruptura da membrana celular e, conseqüentemente, a morte dessa célula.

A concentração dos íons de sódio e potássio no interior das células é bem diferente da concentração desses íons observada fora delas, o que produz uma diferença de potencial elétrico na membrana celular. Essa diferença de potencial é fundamental para que os músculos e as terminações nervosas funcionem adequadamente.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

2. Alguns metais alcalinos apresentam importante função biológica. Determinado metal alcalino é necessário para a dieta alimentar humana e pode ser encontrado em diversas frutas. Esse mesmo metal é considerado um nutriente essencial para as plantas completarem o seu ciclo de vida. Baseado nessas informações e no conteúdo desta aula, responda: A qual metal alcalino as informações se referem? Cite, pelo menos, uma fruta que possui esse metal.



Andronikos Deligiannis

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/503332>

RESPOSTA COMENTADA

O metal alcalino é o potássio, que pode ser encontrado em diversas frutas, como, por exemplo, banana, coco (também na água de coco) e em frutas secas, como uva, damasco e ameixa.

CONCLUSÃO

A distinção entre os metais e todos os outros elementos na tabela periódica, apesar de parecer algo simples, na verdade exige o conhecimento de determinadas características dos metais. A característica exclusiva dos metais é sua capacidade de conduzir corrente elétrica, a qual varia de acordo com a temperatura, ou seja, quanto mais alta for a temperatura, menor será a condutividade. Alguns não-metais também conduzem, mas a relação com a temperatura será diferente. Verificamos, neste nosso estudo, que os metais alcalinos apresentam consistência bastante mole e são formados por seis elementos (Li, Na, K, Rb, Cs e Fr), grupo 1A da tabela periódica; e que esses metais apresentam diferentes aplicações no nosso dia a dia. Concluí-mos que o lítio, o potássio e o sódio são os principais metais alcalinos e os mais utilizados na indústria; inclusive, o K e o Na são essenciais para a manutenção da vida, enquanto o rubídio, o cézio e o frâncio praticamente não apresentam muitas aplicações práticas.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 1

As reações químicas que fazem a massa de pão crescer

Você já sabe que o padeiro adiciona bicarbonato de sódio à massa de pão para fazê-la crescer. O bicarbonato reage com os ácidos presentes na massa (ácido láctico ou ácido cítrico) para produzir milhões de pequenas bolhas de gás carbônico (CO_2). É o surgimento dessas bolhas no interior da massa que a faz crescer,

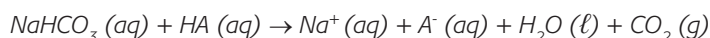


Fernando J. Luna

pois quando o pão é aquecido no forno, essas bolhas aumentam de tamanho, porque o CO_2 se expande pelo efeito do calor, e o resultado é um pãozinho macio e fofinho, em que é possível enxergar as bolhas produzidas pela ação do bicarbonato. Escreva a reação entre o bicarbonato de sódio e os ácidos presentes na massa de pão (Use HA para representar os ácidos de forma geral).

RESPOSTA COMENTADA

Uma reação entre um ácido e uma base de Bronsted produz sal e água. Sabemos que nesta reação resultará o CO_2 . Podemos, então, escrever a seguinte reação:



RESUMO

A característica exclusiva dos metais é a capacidade de conduzir corrente elétrica, a qual varia de acordo com a temperatura, ou seja, quanto mais alta for a temperatura, menor será a condutividade. Alguns não-metais também conduzem, mas a relação com a temperatura será diferente. Existem outras propriedades dos metais alcalinos que os caracterizam como típicos metais, como a facilidade com que perdem o elétron da camada de valência para se ionizar e formar sais em combinação com os elementos do grupo 7A, por exemplo; além de apresentar consistência bastante mole. Os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs e Fr) são muito semelhantes entre si, do ponto de vista químico e das propriedades físicas. O frâncio (elemento menos estável na natureza), o rubídio e o cézio não têm muitas aplicações práticas, exceto o cézio, como fonte radioativa em equipamentos hospitalares. Em contrapartida, o lítio, o sódio e o potássio são os mais importantes e apresentam muitas utilidades. Os metais alcalinos, especialmente o sódio e o potássio, são vitais para o funcionamento dos seres vivos, e também têm importância no nosso cotidiano, porque são insumos para a fabricação de materiais usados pelo homem há milhares de anos, como o vidro, mas também para a fabricação de instrumentos modernos, como as baterias dos telefones celulares. O lítio, por causa do seu tamanho reduzido, apresenta algumas diferenças mais pronunciadas, e seus compostos exibem algum caráter covalente nas ligações. Os compostos de sódio são abundantes na natureza e bastante solúveis em solução aquosa. Já os compostos que contêm potássio são, em geral, menos higroscópicos que os compostos de sódio. Alguns metais alcalinos formam peróxidos e superóxidos quando combinados com o oxigênio molecular.

Elementos do grupo 2A – metais alcalinoterrosos

Fernando J. Luna

AULA 2

Meta da aula

Apresentar as principais características químicas dos elementos do grupo 2A da tabela periódica, os metais alcalinoterrosos.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever equações químicas de reações típicas dos metais alcalinoterrosos;
2. descrever o uso dos compostos dos metais alcalinoterrosos como bases;
3. relacionar os metais alcalinoterrosos com sua importância biológica.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você recorde os conceitos sobre estrutura atômica, tendências das propriedades na tabela periódica, raio atômico, energia de ionização, eletronegatividade, nomenclatura dos compostos inorgânicos, número de oxidação e íons. Além disso, deve ser capaz de compreender o ciclo de Born-Haber. Todos esses assuntos você estudou em Química Geral e Inorgânica.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, sobre os metais alcalinos, verificamos que a maioria dos elementos na tabela periódica é considerada metal. Discutimos também a melhor maneira de definir um metal. Vamos lembrar essa discussão, pois nesta segunda aula, sobre química descritiva dos elementos, vamos continuar aprendendo sobre os metais do bloco s.

Vimos que os metais são definidos por causa de seu comportamento na condução de eletricidade, que dependerá da temperatura: quanto mais alta a temperatura, menor será sua capacidade de conduzir eletricidade. Essa característica é exclusiva dos metais. Para os outros elementos que são capazes de conduzir eletricidade, a relação entre temperatura e condutividade é o inverso, ou seja, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura.

A seguir, vamos conhecer as características dos metais alcalinoterrosos.

METAIS ALCALINOTERROSOS

O grupo 2A, dos metais alcalinoterrosos, é formado por seis elementos: berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário e rádio. Esses elementos podem ser considerados metais, pois apresentam todas as características químicas típicas dos metais, que discutimos na aula anterior, como, por exemplo, formar óxidos e hidróxidos de caráter básico. Porém, há uma exceção. O berílio, localizado no topo do grupo 2A, tende a se comportar como um não metal. Você verá, posteriormente, as propriedades do berílio que o fazem se comportar dessa maneira.



Ashley Voortman

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1168874>

Agora, vamos ver como os metais alcalinoterrosos foram descobertos. Desde a Antiguidade, os egípcios e os romanos utilizavam várias formas de calcário como materiais de construção ou como argamassa. As terras alcalinas, ou seja, com caráter básico, são conhecidas desde a Idade Média, mas apenas em 1808 Humphry Davy (pronuncia-se *râmfri dêivi*) isolou os elementos cálcio

(Ca), magnésio (Mg), bário (Ba) e estrôncio (Sr), a partir dos seus respectivos óxidos ou cloretos. O berílio (Be) foi identificado em esmeraldas e no mineral berilo por Louis Vauquelin (pronúncia: *luí vôclan*), em 1798, e isolado por eletrólise em 1828. Já o cloreto de rádio foi obtido

a partir de minérios de urânio, por Marie Curie (pronuncia-se *marri curri*), no começo do século XX. O elemento rádio (Ra), na forma metálica, foi isolado por meio de eletrólise na mesma época.

Os metais alcalinoterrosos têm esse nome porque os óxidos de cálcio, estrôncio e bário eram chamados de terras alcalinas, devido ao seu caráter básico. Lembre-se de que alcalino e básico são sinônimos. Nesta aula, vamos nos concentrar mais no berílio, no magnésio e no cálcio, elementos muito importantes pelas razões que serão discutidas mais adiante. O estrôncio, o bário e o rádio receberão menos atenção por causa das poucas aplicações práticas que têm e porque não participam de processos biológicos.

O que determina várias propriedades dos metais alcalinoterrosos é a facilidade com que perdem dois elétrons da camada de valência para se ionizar. Ao perderem os dois elétrons de valência, os átomos do grupo 2A alcançam o estado de oxidação +2, adquirindo a configuração do gás nobre mais próximo e formando assim cátions, que podem ser representados da seguinte forma: M^{2+} , onde M é o metal do grupo 2A, típico de todos os compostos iônicos que forma.

Os elementos do grupo 2A são bastante reativos e facilmente se combinam com outros elementos, sendo, portanto, impossível encontrá-los livres na natureza. Ao formar compostos químicos com outros elementos, geralmente aparecem como cátions com duas cargas positivas. O elemento berílio pode ser encontrado na natureza na forma do **MINERAL** berilo, às vezes em cristais enormes, pesando várias toneladas. A pedra preciosa esmeralda (**Figura 2.1**) é uma forma de berilo; sua cor verde é causada pela presença de crômio (Cr^{3+}) em pequenas quantidades, como impureza no mineral. O Brasil é famoso por suas esmeraldas muito apreciadas.

MINERAL

É todo material sólido natural, inorgânico, de composição química definida e estrutura interna regular.



Figura 2.1: A esmeralda é uma forma de berilo, mineral do qual foi isolado o metal berílio.

Fonte: <http://www.flickr.com/photos/mararie/188619797/>

O magnésio pode ser encontrado, principalmente, na água do mar e na forma do mineral dolomita. Já o cálcio ocorre na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) em depósitos formados a partir de conchas de organismos marinhos (**Figura 2.2**) acumuladas durante milênios, e, também, como exoesqueletos de minúsculos organismos unicelulares.

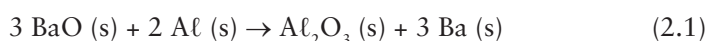


Figura 2.2: As conchas são compostas por carbonato de cálcio.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1204877>

Compostos de cálcio, como calcário (CaCO_3), cal viva (CaO), cal extinta (Ca(OH)_2) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), apresentam grande número de aplicações comerciais, como na produção de vidro, laticínios, açúcar e papel. Também são usados no controle do pH e na produção de diversos materiais, tais como: sabões, detergentes, remédios antiácidos, cimento, acetileno, alvejantes e materiais de construção.

Os metais alcalinoterrosos propriamente ditos, cálcio, estrôncio e bário, são obtidos por eletrólise ou por redução com alumínio, como mostra a equação 2.1 a seguir:



Esses três elementos receberam a denominação de alcalinoterrosos porque os óxidos que os formam eram chamados antigamente de terras, uma vez que eram encontrados em depósitos no solo, e essas terras, ou óxidos, mostravam propriedades básicas. Os outros elementos (berílio, magnésio e rádio) também fazem parte do grupo dos metais alcalinoterrosos, porque possuem estrutura eletrônica análoga à estrutura do cálcio, do estrôncio e do bário, ou seja, a camada de valência de todos eles pode ser descrita na forma ns^2 , onde n , como você já sabe, é o número quântico principal.

ATIVIDADE



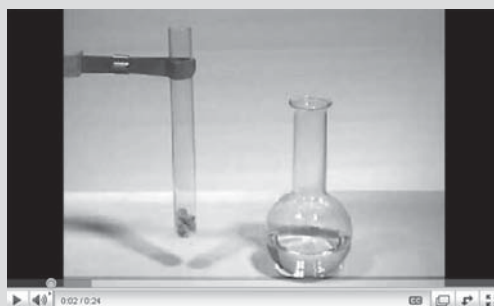
Atende aos Objetivos 1 e 2

1. O carbonato de cálcio é o ingrediente ativo nos remédios antiácidos que são vendidos livremente em farmácias.

a) Escreva a equação da reação entre o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o ácido clorídrico estomacal (HCl).

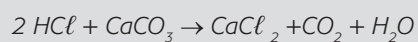
b) Responda: Por que algumas pessoas sentem vontade de arrotar depois de tomar esse tipo de medicamento?

Dica: Acesse o site <http://www.youtube.com/watch?v=bOXyC4kWwd0&feature=related> e você encontrará um vídeo demonstrativo da reação entre o carbonato de cálcio e o ácido clorídrico, produzindo gás carbônico. Nesse vídeo, não se atenha ao idioma falado, apenas observe a reação para responder a esta atividade.



RESPOSTA COMENTADA

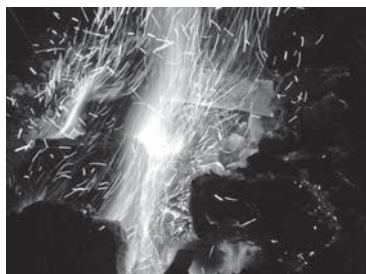
A equação que descreve a reação entre o CaCO_3 e o ácido clorídrico estomacal é:



Os produtos da reação são: cloreto de cálcio, dióxido de carbono e água. A vontade de arrotar é causada pela produção do gás dióxido de carbono (CO_2) no estômago.

METAIS ALCALINOTERROSOS E SUA PRODUÇÃO DE CORES

Já vimos, na aula anterior, que os metais alcalinos podem ser detectados pelas cores que dão às chamas quando os seus compostos se



queimam. Isso também vale para os alcalinoterrosos. O cálcio, por exemplo, produz uma chama vermelho-alaranjada; já o estrôncio e o bário produzem um vermelho escuro e um verde-amarelado, respectivamente.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1267991>

Fogos de artifício (**Figura 2.3**) são geralmente feitos com os sais dos metais alcalinoterrosos juntamente com pó de magnésio puro. É comum usar os nitratos e os cloratos dos metais alcalinoterrosos, os quais são capazes de fornecer uma quantidade adicional de oxigênio para facilitar a combustão, além do oxigênio da atmosfera. Na fabricação dos fogos de artifício são utilizados: um material combustível, um oxidante, colorantes e algumas substâncias para dar liga à mistura.



Jayson Kingsbeer

Figura 2.3: As cores dos fogos de artifício são produzidas com sais dos metais alcalinoterrosos.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1083377>

Os materiais combustíveis normalmente usados incluem enxofre, carvão, boro, magnésio e alumínio. Quanto aos oxidantes, são usados sais de bário, potássio e estrôncio, tais como nitratos, cloratos, percloratos e peróxidos. Os colorantes são geralmente sais de estrôncio (vermelho), cálcio (vermelho-alaranjado), bário (verde-amarelado), cobre (verde-azulado), sódio (amarelo), bem como de magnésio elementar (branco). Grânulos de ferro e alumínio produzem raios brancos e dourados, enquanto que os corantes orgânicos são responsáveis por fumaças coloridas. O som das explosões resulta da adição de titânio em pó. Outras aplicações derivadas dos sais dos metais alcalinoterrosos são as balas traçantes de armas de fogo, que deixam um rastro luminoso em sua trajetória. Antigamente também se usavam flashes de magnésio para fotografia.

PRINCIPAIS METAIS ALCALINOTERROSOS

Vamos discutir a seguir as características mais importantes do berílio, do magnésio e do cálcio, que são os três primeiros elementos do grupo 2A. Além das propriedades físicas e químicas, vamos aprender também como são obtidos esses elementos a partir de suas fontes na natureza.

Berílio

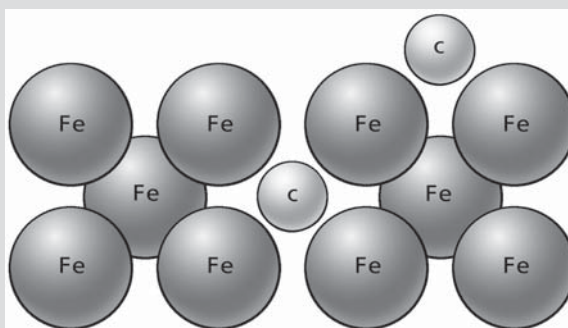
O berílio, no topo do grupo 2A, e o alumínio, seu vizinho na diagonal, apresentam propriedades químicas parecidas, como, por exemplo, a capacidade de formar ligações covalentes. O berílio é o elemento menos metálico do grupo e é justamente essa tendência a formar ligações covalentes que explica as propriedades de muitos de seus compostos. O berílio é anfótero e reage com ácidos e bases, e é o único membro do grupo 2A que reage na presença de hidróxido de sódio aquoso, de forma semelhante ao alumínio. Lembre-se de que um composto anfótero é aquele que pode se comportar como ácido ou como base.

Compostos de berílio são muito tóxicos e devem ser manuseados com grande cuidado. As propriedades dos compostos de berílio são determinadas pelo forte poder de polarização do íon Be^{2+} e por seu tamanho reduzido. O forte poder de polarização permite a formação de compostos moderadamente covalentes, e o tamanho reduzido limita a quatro o número de grupos que podem se acomodar em volta do íon berílio. Essas duas características são determinantes para a estabilidade da unidade BeX_4 tetraédrica, como no íon berilato. Uma unidade tetraédrica semelhante também é encontrada no caso do cloreto de berílio, no estado sólido, e no hidreto de berílio.

O berílio metálico pode ser obtido pela redução eletrolítica do cloreto de berílio fundido, e sua baixa densidade faz com que seja útil na construção de satélites e mísseis. Além disso, folhas finas de berílio são usadas em janelas transparentes à radiação dos aparelhos de raios X encontrados nos hospitais. Essas janelas de folhas de berílio são transparentes aos raios X porque cada átomo de berílio tem somente quatro elétrons na eletrosfera, que não são suficientes para impedir que a radiação escape da fonte geradora e chegue até o paciente. O termo “janela” é usado porque a radiação passa livremente, da mesma forma que a radiação solar entra pelas janelas de nossas casas, ao contrário do elemento chumbo, por exemplo, que tem 82 elétrons na eletrosfera e consegue barrar totalmente a passagem dos raios X.

Pequenas quantidades de berílio são adicionadas ao cobre para formar uma liga usada em ferramentas que não produzem faíscas. Ferramentas desse tipo são necessárias em plataformas de exploração de petróleo e em outros ambientes industriais onde existe grande risco de explosão por acúmulo de gases. A presença dos átomos de berílio leva à formação de uma liga intersticial que é mais rígida do que o cobre puro, mas, ainda assim, condutora de eletricidade.

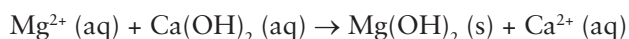
Liga intersticial ou composto intersticial — é o composto formado quando um átomo de raio suficientemente pequeno se aloja em um buraco “intersticial” no retículo cristalino de um metal. Esse buraco se localiza entre os átomos do metal, como mostrado na figura a seguir, em que está ocupado por átomos de carbono. Além do carbono, átomos pequenos, como os de hidrogênio, boro e nitrogênio, podem se alojar nos buracos para formar esse tipo de liga. O aço, formado por ferro e carbono, é um exemplo de liga intersticial.



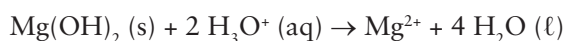
Magnésio

Pode-se produzir magnésio metálico por redução química ou eletrolítica a partir de seus compostos. Na redução química, o óxido de magnésio é obtido a partir da decomposição do mineral dolomita, cuja fórmula é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Em seguida, uma liga de ferro e silício é utilizada para reduzir o óxido de magnésio (MgO) para produzir o magnésio metálico ($\text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Mg}$) em temperatura próxima de 1.200°C . A essa temperatura, o magnésio produzido é imediatamente vaporizado e pode ser, então, facilmente recolhido já na forma metálica.

A principal matéria-prima no método eletrolítico é a água do mar. Na primeira fase, o hidróxido de magnésio é precipitado pela adição de cal (hidróxido de cálcio), como verificado a seguir:



A cal é produzida pela decomposição térmica do carbonato de cálcio das conchas retiradas do fundo do oceano. O hidróxido de magnésio precipitado é filtrado e recebe tratamento com um ácido de Brønsted:



Finalmente, o cloreto de magnésio é seco e o sal fundido é adicionado a uma célula eletrolítica, onde se obtém o magnésio metálico no cátodo e o gás cloro no ânodo:



O magnésio é um metal branco prateado que é protegido da oxidação profunda por uma película de óxido de magnésio, insolúvel em água, que se forma sobre a superfície e impede o contato do metal com o oxigênio do ar, evitando que a oxidação avance. O magnésio metálico é considerado macio para um metal e sua densidade não passa de 2/3 da densidade do alumínio. No entanto, as ligas que contêm magnésio são muito resistentes e apresentam variadas aplicações em que leveza e resistência são características imprescindíveis, como, por exemplo, nos aviões. Por outro lado, o magnésio é mais caro que o aço e mais difícil de ser moldado. O magnésio se funde em temperaturas relativamente baixas e deforma-se facilmente por ação do calor produzido quando é usinado. Água não pode ser usada para arrefecer os instrumentos de usinagem, pois o magnésio reage com água quente, produzindo hidrogênio. O cálcio, o estrôncio e o bário também reagem com a água, mesmo na temperatura ambiente.

O magnésio queima vigorosamente quando em contato com o ar atmosférico, produzindo uma chama branca brilhante, pois reage com o nitrogênio e o dióxido de carbono presentes na atmosfera, além do oxigênio. A reação se acelera quando o magnésio em combustão entra em contato com água ou dióxido de carbono; por isso, extintores à base de água ou CO_2 nunca devem ser usados em um incêndio em que haja magnésio.

O cientista inglês Humphry Davy (pronuncia-se *râmfri dêivl*) foi quem primeiro isolou os principais membros do grupo 2A, em um único ano (1808): magnésio, cálcio, estrôncio e bário. O alemão Friedrich Wöhler (pronuncia-se *frídriche vêler*) foi o responsável pelo isolamento de uma amostra pura do berílio, em 1828. Já se sabia da existência desse elemento desde sua identificação por Vauquelin. Já o casal Marie e Pierre Curie, trabalhando na França, isolaram o rádio, em 1898. Para confirmar a hipótese do novo elemento que suspeitavam existir, Pierre e Marie Curie pegaram toneladas de resíduos de minério de urânio e fizeram todo o processamento manualmente. Marie Curie nos deu uma ideia de suas dificuldades quando escreveu que “trabalhava em um galpão de madeira com piso betuminoso e um telhado de vidro que não impedia a entrada da chuva”. Segundo ela, “foi um trabalho exaustivo ficar movendo os

recipientes um depois do outro, fazer a transferência do líquido, mexer por horas a fio com uma barra de ferro o material em ebulição na bacia de ferro fundido”. Finalmente, depois de quatro anos de trabalho penoso, ela conseguiu extrair um décimo de um grama de cloreto de rádio a partir de toneladas do minério.

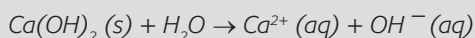
ATIVIDADE



Atende aos Objetivos 1 e 2

2. Escreva a equação que demonstra que o hidróxido de cálcio é uma base de Brønsted, cuja definição você já estudou em Química Geral, e explique por que esse hidróxido age dessa maneira.

RESPOSTA COMENTADA



O hidróxido de cálcio age como uma base de Brønsted porque libera íons OH^- (hidróxido) ao ser dissolvido em água. Além dos íons OH^- , a dissolução do hidróxido de cálcio leva também à formação de íons Ca^{2+} porque na presença de água são rompidas as ligações químicas entre os cátions Ca^{2+} e os ânions OH^- .

Cálcio

Embora o cálcio apresente um caráter metálico mais acentuado do que o magnésio, os compostos desses dois elementos têm várias propriedades semelhantes.

O carbonato de cálcio pode ser encontrado na natureza na forma de diferentes tipos de calcário. O mármore é uma forma densa de carbonato de cálcio que, para ser usado em construções, deve ser polido até apresentar a superfície brilhante característica. As conchas dos animais marinhos também são feitas de carbonato de cálcio. No passado, era a partir da queima dessas conchas (Figura 2.4) que se produzia a cal, usada na argamassa para construir muros e edifícios, e para caiar, ou seja, passar cal nas paredes, deixando-as brancas. A reação para produzir cal a partir das conchas pode ser escrita da seguinte forma:



Onde:

Δ = calor

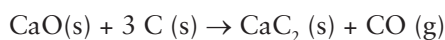


Figura 2.4: Gravura do século XIX do pintor francês Debret, mostrando homens no litoral do Rio de Janeiro recolhendo conchas, que eram empilhadas junto com lenha para combustão e produção de cal (CaO), de acordo com a equação mostrada.

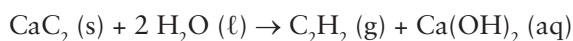
Fonte: J.B. Debret, *Voyage pittoresque et historique au Brésil*, Vol. 2, p. 111, disponível em http://www.brasiliiana.usp.br/bbd/bitstream/handle/1918/00624520/006245-2_COMPLETO.pdf

O composto de maior importância industrial que contém cálcio é o óxido de cálcio, que é produzido em grandes quantidades em todas as partes do mundo. Cerca de 40% dessa produção é utilizada na metalurgia. O óxido de cálcio é também usado como um álcalis (ou seja, uma base) de baixo custo em várias operações industriais, assim como na agricultura, para ajustar o pH de solos muito ácidos, problema este bastante sério em várias regiões do Brasil.

O carboneto de cálcio, CaC_2 , é usado na preparação do gás acetileno (necessário em maçaricos de acetileno para soldagens) e na fabricação de plásticos. Desde sua descoberta, em 1888, a conversão de óxido de cálcio em carboneto de cálcio constitui um elo entre os compostos orgânicos e os compostos inorgânicos, como mostrado na seguinte reação:



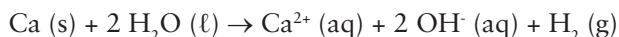
O íon carboneto ($\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$) é uma base de Brønsted que pode ser facilmente protonada na presença de água, levando à formação do composto orgânico acetileno, de acordo com a reação:



REATIVIDADE

Em relação às reações dos metais do grupo 2A com água ou com oxigênio, a tendência é que se tornem mais vigorosas à medida que se passa de um elemento para outro, de cima para baixo, ao longo do grupo na tabela periódica. Berílio, magnésio, cálcio e estrôncio são parcialmente passivados no ar por uma camada superficial protetora de óxido. Passivar, nesse sentido, significa tornar inerte, ou seja, forma-se uma fina camada de óxido sobre a superfície do metal, que impede a reação entre as moléculas de oxigênio e os átomos de metal na superfície. O bário, contudo, não forma o óxido protetor e pode pegar fogo em contato com o ar úmido.

Todos os elementos do grupo 2A, com exceção do berílio, reduzem a água, como, por exemplo, na seguinte reação:



O berílio não reage com a água, mesmo quando aquecido até temperaturas acima de 1.000°C (aquecimento ao rubro): a sua película de óxido protetora resiste a altas temperaturas.

Logo abaixo do berílio, na tabela periódica, encontramos o magnésio, cujas propriedades metálicas são mais acentuadas do que as do berílio, formando compostos essencialmente iônicos com algum caráter covalente. Lembre-se de que não existem ligações 100% iônicas. Todos os compostos iônicos têm certo grau de ligação covalente, sendo que quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos, mais iônica será a ligação.

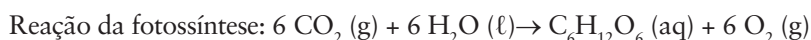
IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA DOS METAIS ALCALINOTERROSOS: MAGNÉSIO E CÁLCIO



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1019911>

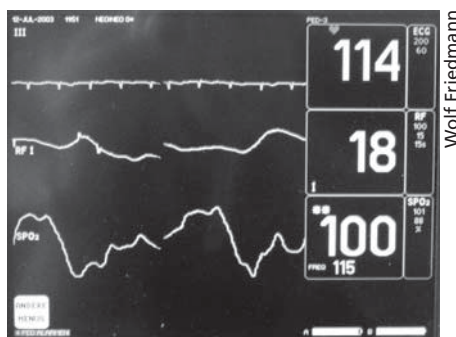
Ove Topfer

O magnésio é um elemento fundamental para a vida na Terra, por causa do seu papel na fotossíntese. O magnésio é o átomo central da clorofila, que é molécula responsável por absorver a energia do sol e transformar o dióxido de carbono e água em açúcares e oxigênio.



Além de produzir comida para os animais e para o homem, de acordo com a reação da fotossíntese mostrada, as plantas também são a fonte do oxigênio que respiramos. Até cerca de dois bilhões de anos atrás, a atmosfera da Terra era muito pobre em oxigênio e havia dióxido de carbono em abundância. A partir daí, foram as plantas e algumas espécies de algas que, por meio da fotossíntese, tornaram a atmosfera rica em quase 21% de oxigênio. A clorofila absorve luz principalmente nas porções vermelha e azul do espectro eletromagnético. A energia absorvida é usada para deslocar um elétron em direção a outros compostos envolvidos na fotossíntese, até que a energia luminosa se transforma na energia acumulada nas ligações químicas das moléculas de açúcar resultantes do processo. Todos os detalhes do processo da fotossíntese ainda não foram inteiramente desvendados, mas sabe-se que o magnésio funciona como átomo central na clorofila porque é pouco reativo e por causa do tamanho do cátion que forma quando perde os dois elétrons da camada de valência. Sua função é impedir que a configuração da molécula de clorofila se modifique durante a transferência de elétrons que ocorre com a absorção da energia solar.

O cálcio e o magnésio estão presentes em abundância no corpo humano. Assim como os metais alcalinos sódio e potássio, íons de magnésio são encontrados no interior das células, enquanto que os íons de cálcio se concentram em fluidos intracelulares. Íons de cálcio têm um papel importante na coagulação do sangue, evitando que o sangramento em um ferimento dure tempo demais. Além disso, são fundamentais nos mecanismos de contração muscular, como, por exemplo, nos batimentos cardíacos. O papel do cálcio nas contrações musculares explica por que alguns tipos de câibras podem ser prevenidas pela ingestão de bebidas isotônicas, que são líquidos ricos em cálcio.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/36776>

Já os mamíferos e os répteis se valem do cálcio na forma do mineral apatita, ou seja, hidróxido fosfato de cálcio, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, para formar os esqueletos. O cálcio também é importante na dieta dos jovens, sendo fundamental que haja uma quantidade suficiente desse metal para favorecer a integridade na formação da estrutura óssea durante a fase de crescimento. Assim, podem-se prevenir fraturas, sendo também um fator importante para a prevenção da osteoporose na idade adulta.

ATIVIDADE



Atende aos Objetivos 2 e 3

3. Analise as informações 1, 2 e 3.

1. Esse elemento é extremamente inflamável, especialmente quando está na forma de pó. Reage rapidamente em contato com o ar, com liberação de calor, motivo pelo qual deve ser manipulado com precaução. O fogo produzido por esse elemento, portanto, não deverá ser apagado com o uso de extintores à base de água ou de CO_2 .	2. Metal usado como material refratário, ou seja, material capaz de suportar altas temperaturas em fornos para a produção de ferro e aço. Usado também na agricultura, na indústria química e de construção.	3. Clorofila é a designação de um grupo de pigmentos fotossintéticos presente nos cloroplastos das plantas. Esse elemento faz parte da molécula de clorofila.
--	--	---

Com base nessas três informações e no conteúdo desta aula, responda: A qual metal alcalinoterroso as informações se referem?

RESPOSTA COMENTADA

O metal alcalinoterroso em questão é o magnésio. O magnésio apresenta importante papel biológico, pois faz parte da molécula da

clorofila, essencial para a realização da fotossíntese das plantas. Em relação às suas propriedades, o magnésio queima no ar, produzindo uma chama branca brilhante, pois reage com o nitrogênio e o dióxido de carbono presentes na atmosfera, além do oxigênio. Uma vez que a reação se acelera quando o magnésio em combustão entra em contato com a água ou com dióxido de carbono, extintores à base de água ou à base de CO_2 nunca devem ser usados em um incêndio em que haja magnésio.

CONCLUSÃO

Depois de terminada esta nossa aula sobre os metais alcalinoterrosos, podemos concluir que esses elementos são muito importantes, tanto para a sustentação da vida na Terra como para usos práticos. Discutimos os métodos de obtenção, as várias propriedades químicas e físicas desses metais e sua função biológica. Vimos que o berílio não é um típico metal, que o cálcio e o magnésio são os elementos mais importantes desse grupo, enquanto que o estrôncio, o bário e o rádio apresentam pouca utilização no dia a dia.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1 e 3

Maria Clara Moraes

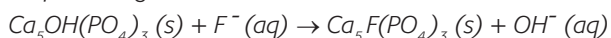


Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/480106>

Os principais agentes causadores da cárie dentária são os ácidos produzidos quando as bactérias atuam sobre os restos de comida que ficam entre os dentes. Um revestimento mais resistente se forma nos dentes quando os íons OH^- da apatita são substituídos por íons F^- , formando assim a chamada fluorapatita. Escreva a equação da formação da fluorapatita quando os nossos dentes entram em contato com pastas que contêm flúor.

RESPOSTA COMENTADA

Trata-se de uma simples reação de substituição em que o OH^- é dissolvido na água que usamos para enxaguar a boca, enquanto que os íons fluoreto da pasta de dentes ocupam o lugar deixado.

**RESUMO**

Os metais alcalinoterrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra) guardam muitas semelhanças com os metais alcalinos. Entre os metais alcalinoterrosos, o berílio apresenta propriedades singulares e mais parecidas com as de um não metal, como, por exemplo, a capacidade de formar ligações covalentes. O magnésio é de caráter intermediário, sendo mais próximo do comportamento dos metais do que o berílio. O magnésio puro é um material macio e pouco denso, mas as ligas que forma são muito resistentes. Já o cálcio, o estrôncio e o bário têm propriedades químicas muito semelhantes entre si, como o fato de formarem bases fortes, por exemplo. O rádio, último elemento do grupo, é raro e radioativo. Os elementos do grupo 2A são bastante reativos e facilmente se combinam com outros elementos. O berílio é encontrado na forma do mineral berilo. O magnésio pode ser obtido a partir da decomposição do mineral dolomita e pode ser encontrado na água do mar, e o cálcio ocorre na forma de carbonato de cálcio. Os metais do grupo 2A têm sido usados na fabricação de fogos de artifício por causa da cor brilhante que emitem quando em combustão: o magnésio é branco, os sais de estrôncio são vermelhos, os de cálcio têm cor vermelho-alaranjada e os sais de bário são verde-amarelados. Os metais alcalinoterrosos, especialmente o cálcio e o magnésio, são vitais para o funcionamento dos seres vivos, e também têm importância no nosso cotidiano porque são insumos para a fabricação de medicamentos, na construção de edifícios e na composição de ligas metálicas.

Elementos do grupo 3A – o grupo do boro

Fernando J. Luna

AULA

3

Meta da aula

Apresentar as principais características químicas dos elementos do Grupo 3A da tabela periódica.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever equações químicas de reações típicas dos elementos do grupo 3A;
2. identificar o uso prático dos compostos formados pelos elementos do grupo 3A;
3. explicar como podem ser obtidos os elementos do grupo 3A.

Pré-requisitos

Para acompanhar esta aula é fundamental ter claro o conceito de eletrólise, o conceito de metal, rever as tendências das propriedades na tabela periódica e a nomenclatura dos compostos inorgânicos. Além disso, é necessário relembrar o fundamento das técnicas espectroscópicas e os conceitos de ácido e base.

INTRODUÇÃO

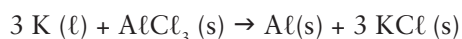
O grupo 3A é constituído de cinco elementos: boro, alumínio, gálio, índio e telúrio. Com exceção do boro, todos os outros elementos desse grupo são metais. Vamos começar nossa aula falando um pouco sobre a história da descoberta de cada elemento e, depois, vamos nos concentrar nos dois elementos mais importantes desse grupo, que são o boro e o alumínio. Os outros elementos deste grupo (gálio, índio e telúrio) são raros na natureza e encontram poucas aplicações práticas.

DESCOBERTA E OBTENÇÃO DOS ELEMENTOS

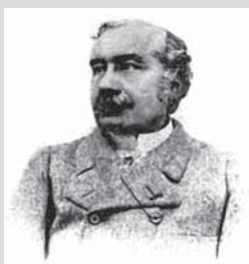
Para começar, vamos conhecer um pouco da história dos elementos do grupo 3A da tabela periódica. Todos os cinco elementos foram isolados durante o século XIX, quando os fundamentos da química moderna se estabeleceram aproximadamente na forma que reconhecemos até os dias de hoje.

O *boro*, na forma de bórax, usado no preparo de vidro e esmaltes, é conhecido pelo homem desde a antiguidade. O nome desse elemento deriva da palavra bórax, que designa a substância $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, encontrada principalmente em desertos e áreas vulcânicas. O elemento boro encontra-se quase sempre ligado ao oxigênio e é difícil de preparar na forma pura. Foram os químicos franceses Joseph Gay-Lussac e Louis Thénard quem primeiro isolaram o boro puro, pela reação do óxido de boro com potássio metálico, em 1808.

O nome do *alumínio* vem da palavra alume, que é um sulfato duplo de alumínio e metais alcalinos usado na fabricação de corantes, papel, porcelana, na purificação de água e na clarificação de açúcar. O químico alemão Friedrich Wöhler (pronuncia-se *frídriche vêler*), trabalhando no laboratório com a ajuda de sua irmã Emilie, foi o primeiro a preparar alumínio metálico puro a partir da reação de cloreto de alumínio com potássio, no ano de 1828, como mostra a reação a seguir.



O *gálio* foi descoberto pelo químico francês Paul Lecoq de Boisbaudran (pronuncia-se *buabodran*) em 1875, cinco anos após Dmitri Mendeleev ter publicado sua tabela periódica com um lugar reservado para o elemento ainda desconhecido que chamou de eka-alumínio. Nessa ocasião, Mendeleev foi capaz de prever várias propriedades do ‘eka-alumínio’, que depois foram confirmadas pelo químico francês.



Paul Lecoq de Boisbaudran chamou seu novo elemento de gálio. Como o nome em latim do território onde hoje se localiza a França é *Gallia*, então, podemos supor que Paul quis fazer uma homenagem ao seu lugar de nascimento. Porém, temos que lembrar que “o galo” em francês se diz *le coq*, então pode ser que ele estivesse fazendo uma homenagem a si mesmo também.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Lecoq_de_Boisbaudran.jpg.

Boisbaudran identificou o elemento em uma amostra de minério de zinco, usando a então recém-inaugurada técnica da espectroscopia, que Bunsen e Kirchhoff tinham empregado para detectar emissões características de elementos como o célio e o rubídio, como foi discutido em nossa Aula 1.

Revendo problemas

Paul Boisbaudran conseguiu isolar uma quantidade suficiente do gálio puro para medir várias de suas propriedades físicas, incluindo sua densidade. Ele inicialmente encontrou o valor $4,7 \text{ g.cm}^{-3}$ para a densidade do gálio, mas Mendeleev logo lhe escreveu, sugerindo que medisse o valor novamente, porque não coincidia com o valor que ele havia previsto. Quando o francês repetiu a medida, encontrou 5,9, o mesmo valor que Mendeleev tinha previsto cinco anos antes, e no qual acreditava piamente, mesmo contra as evidências experimentais iniciais de Boisbaudran (que estavam erradas, como constatou ao repetir a medida).

Os elementos *índio* e *tálio* foram também descobertos usando espectroscopia. O índio foi identificado pela primeira vez em 1863, por Ferdinand Reich, devido a uma linha de emissão de intensa coloração azul-violeta em uma análise de minério de zinco. O nome foi escolhido por causa da palavra índigo, que significa azul-violeta, a cor da emissão típica do novo elemento.

O *tálio* foi descoberto em 1861, pelo cientista inglês William Crookes (pronuncia-se *crúques*), que tem o seu nome também ligado à descoberta do elétron. Crookes analisou amostras de um minério de selênio e encontrou uma linha verde que não estava associada com nenhum elemento conhecido até então. O nome do elemento vem da palavra *thallos*, que em grego significa ramo verde. Sabe-se, hoje em dia, que o tálio é extremamente tóxico e deve ser manuseado com muito cuidado. Entretanto, durante os primeiros 50 anos após sua descoberta, pesquisadores descobriram que o tálio era eficaz no tratamento de várias doenças, como sífilis, gonorréia, gota, disenteria e tuberculose. Seu uso na medicina acarretou muitos efeitos tóxicos e desastrosos, como a perda dos cabelos nos pacientes. Mais tarde, compostos de tálio, como o Tl_2SO_4 , que é inodoro e incolor, passaram a ser usados como formicida e como veneno contra ratos, mas essas e outras utilizações já foram proibidas em muitos países devido à alta toxicidade do tálio.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

1. Examine o rótulo do desodorante que você usa e o de mais alguma outra marca, e descreva quais os ingredientes ativos que fazem parte da fórmula desses produtos.



Darren Kidd

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/360455>

RESPOSTA COMENTADA

Independente do desodorante que você escolheu, possivelmente você observou a presença de um composto de alumínio chamado cloridrato de alumínio, cuja fórmula é $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$. Esse composto atua como antitranspirante, ou seja, essas substâncias inibem a transpiração em algumas marcas de desodorante.

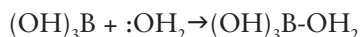
Vamos agora conhecer melhor o primeiro elemento do nosso grupo 3A. Apesar de pertencerem ao mesmo grupo e serem vizinhos na tabela periódica, o boro é bastante diferente do alumínio, o segundo elemento desse grupo.

BORO

O alumínio é um metal que forma óxidos anfóteros, enquanto o boro é um semimetal com muitas propriedades típicas dos não metais, como, por exemplo, o de formar óxidos ácidos. Tanto os óxidos de boro quanto os de alumínio têm aplicações importantes, são as fontes naturais dos elementos e são usados na fabricação de outros compostos.

O ácido bórico, $B(OH)_3$, é um sólido branco que funde a $171^\circ C$. É tóxico para muitos insetos e para as bactérias e, por isso, tem sido utilizado como pesticida e como antisséptico suave, sob a forma de **ÁGUA BORICADA**.

Como o átomo de boro na molécula do $B(OH)_3$ tem um octeto incompleto, pode agir como um ácido de Lewis e formar uma ligação química, aceitando um par de elétrons de uma molécula de água, como mostra a seguinte equação:



O principal uso do ácido bórico é como matéria-prima para o seu anidrido, o óxido de boro, B_2O_3 . O óxido de boro é usado para limpar a superfície dos metais durante a soldagem, assegurando a durabilidade e resistência da solda.

ÁGUA BORICADA

É uma solução aquosa contendo 3% de ácido bórico, recomendada para lavar os olhos, por exemplo.



Figura 3.1: Vidro à prova de choque térmico usado em laboratório, podendo ser colocado diretamente sobre o fogo sem risco de se quebrar.

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Schott-duran_glassware.PNG

Cerca de 40% de todo o boro produzido são usados na fabricação de vidro de borossilicato. O vidro comum sofre com choque térmico, ou seja, quando um recipiente de vidro comum é aquecido rapidamente, o lado de fora fica quente e tende a se expandir, enquanto o interior ainda está frio, porque o vidro é um mau condutor de calor. Surgem então rachaduras no vidro por causa da tensão entre a parte exterior e a parte interior.

Quando os íons de sódio na estrutura do vidro são substituídos por átomos de boro, a dilatação se reduz à metade comparada com o vidro convencional. Como resultado, os recipientes de vidro de borossilicato (às vezes chamado vidro pirex) podem ser aquecidos sem grande perigo de rachaduras. Por essa razão, podem ser usados nos laboratórios de química, bem como na cozinha em nosso dia a dia.



Vince Petaccio

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/832009>

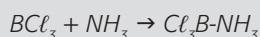
ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

2. Escreva a equação química da reação entre o cloreto de boro (BCl_3) e a amônia (NH_3). Lembre-se de que nessa reação, o BCl_3 funcionará como ácido de Lewis, e a amônia será a base de Lewis.

RESPOSTA COMENTADA



A reação é semelhante àquela que ocorre entre a água, agindo como uma base de Lewis, e o B(OH)_3 , que age como um ácido de Lewis.

ALUMÍNIO

O alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre. Na verdade, é o terceiro elemento mais abundante, depois do oxigênio e do silício. Entretanto, o teor de alumínio na maioria dos minerais é muito baixo.

O alumínio tem uma densidade baixa, é um metal resistente e um excelente condutor elétrico. Embora seja fortemente redutor e, portanto, facilmente oxidado, o alumínio é resistente à corrosão, pois, em contato com o ar, forma-se em sua superfície uma fina película de óxido estável e insolúvel. Essa película impede o contato das moléculas de oxigênio da atmosfera com os átomos de alumínio de uma panela, por exemplo.

Você já deve ter notado que as painéis de alumínio ficam brilhantes logo após serem limpas com palha de aço, por causa da remoção dessa película de óxido. Entretanto, depois de pouco tempo, a superfície torna-se opaca novamente, porque se forma uma nova película de óxido de alumínio. Por outro lado, esse tipo de fenômeno não se observa em um prego de ferro, por exemplo, que acaba oxidando por completo quando exposto ao ar.

A baixa densidade do alumínio e sua ampla disponibilidade e resistência à corrosão o tornam material ideal para a construção e para a indústria aeroespacial. O Brasil é o quarto maior produtor de alumínio do mundo e um dos poucos países que têm uma indústria de aviões bem desenvolvida. A baixa densidade, leveza e boa condutividade elétrica do alumínio também propiciam sua utilização em linhas aéreas de transmissão de energia. Para melhorar as propriedades estruturais, o alumínio é misturado a vários metais, como cobre, silício, magnésio, manganês e zinco, formando ligas metálicas com diferentes propriedades para variadas utilizações.



Jim Alken

Figura 3.2: O alumínio é muito utilizado para a fabricação de aviões por causa de sua leveza e alta resistência.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/226165>

O alumínio é produzido a partir da bauxita, um óxido hidratado impuro, cuja fórmula é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, onde x pode variar até 3. Para isso, o minério bauxita, de cor vermelha por causa da quantidade de óxidos de ferro que também contém, é inicialmente transformado em alumina, Al_2O_3 .

No Brasil, uma empresa estrangeira chamada Alcoa produz alumina em refinarias em São Luís, no Maranhão, e em Poços de Caldas, Minas Gerais, a partir da bauxita encontrada principalmente no Pará. Com uma reserva de cerca de 700 milhões de toneladas métricas, a mina de Juruti, no Pará, possui um dos maiores depósitos de bauxita de alta qualidade do mundo.

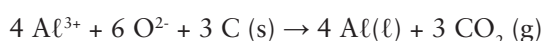
É preciso fazer um pré-tratamento antes do processo de isolamento do metal, porque o minério bruto geralmente contém impurezas de óxidos de ferro, titânio e silício. A bauxita bruta deve ser triturada, lavada e seca em um forno para remover também argilas ricas em silicatos, que interferem com as etapas de purificação.



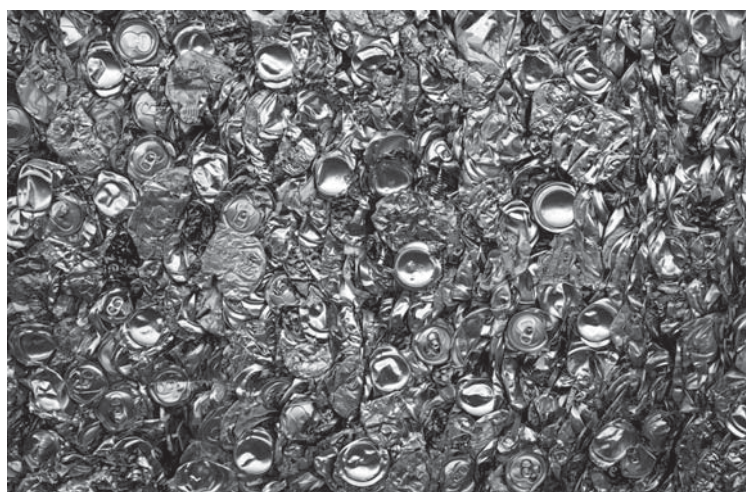
Figura 3.3: Uma célula eletrolítica de laboratório.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/539088>

Adicionar o mineral criolita, Na_3AlF_6 , à alumina vai resultar numa mistura que se funde a uma temperatura muito mais baixa e, portanto, mais econômica do que o alumínio puro. Essa fusão é feita em uma célula eletrolítica (**Figura 3.3**) utilizando ânodos de grafite e um recipiente de aço revestido com carbono que serve de cátodo. A equação da reação total é a seguinte:



Observe que o eletrodo de carbono participa da reação. Podemos calcular, pela estequiometria da equação, que uma corrente de 1 A durante 80 horas é necessária para a obtenção de 1 mol de alumínio (isso corresponde a 27 g de Al, suficiente para cerca de duas latas de refrigerante).



David Ritter

Figura 3.4: Latas de refrigerante feitas de alumínio prontas para serem recicladas.
Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1088413>

Esse alto consumo de energia significa que a reciclagem de alumínio é de extrema importância econômica e ambiental. No processo de reciclagem, gastam-se apenas 5% dessa quantidade de energia. Veja também que a produção de uma tonelada de alumínio é acompanhada pela liberação de mais de uma tonelada de dióxido de carbono na atmosfera. Aproximadamente 55% do alumínio de uma lata de alumínio são provenientes de reciclagem. O Brasil é o país com o maior índice de

reciclagem de alumínio e é comum encontrar os catadores de latinhas pelas ruas das cidades. Uma lata de alumínio só precisa ser lavada e fundida para ser reprocessada. O gasto de energia não é muito alto, por causa do ponto de fusão relativamente baixo do alumínio, 660°C , e de sua baixa entalpia de fusão, $11\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

GÁLIO, ÍNDIO E TÁLIO

Há relativamente poucas utilizações para o gálio, índio e tálio. O arseneto de gálio funciona bem como semicondutor e é utilizado nos diodos emissores de luz que eram usados na tela das primeiras calculadoras.

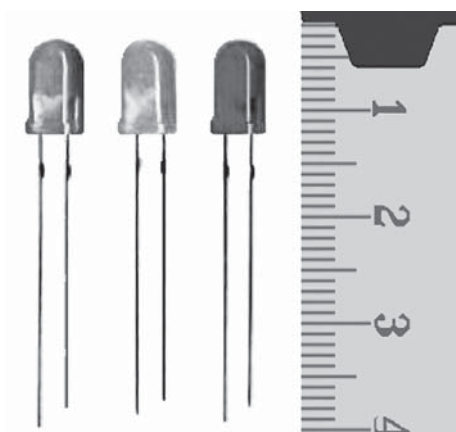


Figura 3.5: LEDs coloridos.

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Diodos_LED_foto.png

Embora agora substituídos por telas de cristal líquido, os **LEDs** ainda são usados em aplicações onde uma fonte de luz é necessária. O composto $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ é um exemplo de supercondutor de alta temperatura contendo gálio, e o In_2O_3 , assim como o Tl_2O , são utilizados na fabricação de vidros e cristais de TlBr e de TlI , que têm a capacidade especial de transmitir luz infravermelha. No entanto, esses últimos três elementos do grupo 3A continuam a ser raros e subutilizados.

O termo **LED** é a abreviação de *light emitting diode*, que significa diodo emissor de luz.

IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA

A função biológica dos elementos do grupo 3A ainda não foi muito bem elucidada pelos pesquisadores da química bioinorgânica. Sabe-se, entretanto, que o boro é vital para o crescimento das plantas. O alumínio, por outro lado, é um elemento tóxico para a vida. Pesquisas mostram que o dano às populações de peixes em lagos acidificados não é devido à redução de pH causada pela chuva ácida. Deve-se, na verdade, à maior concentração de íons de alumínio na água que resulta do abaixamento do pH. Mesmo uma concentração de íons de alumínio na faixa de $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ já é suficiente para causar a morte de peixes. Entre seres humanos, a tolerância é maior, mas é preciso ser cuidadoso com o consumo de alumínio. Parte do nosso consumo alimentar vem de antiácidos contendo alumínio, assim como do chá, que é rico em íons de alumínio, mas que formam compostos inertes na presença de leite ou de limão. É aconselhável não inalar o *spray* de desodorantes contendo alumínio, porque o íon metálico é absorvido pelo nariz e cai diretamente na corrente sanguínea. Os pesquisadores suspeitam que outro elemento essencial, o silício, reduz o risco causado pela ingestão de alumínio. Há indícios de que o silício, sob a forma de silicatos solúveis, combina-se com os íons de alumínio para formar silicatos de alumínio insolúveis, que são, por isso, inofensivos. Assim, um elemento do grupo 4A, o silício, acaba sendo útil para nos proteger dos perigos de outro elemento – o alumínio.

CONCLUSÃO

Com o estudo que fizemos nesta aula, podemos concluir que o grupo 3A é formado por um semimetal e por quatro metais. Sendo que um desses metais é muito usado no nosso dia a dia. Os usos mais comuns desses elementos vão desde a fabricação de aviões até a produção de desodorantes, como é o caso do alumínio, sob a forma de ligas ou de sais contendo cloro, respectivamente. Estudamos também um pouco da história da descoberta desses elementos e quais os processos químicos utilizados para produzi-los a partir dos minerais que os contêm.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

Entre os elementos do grupo 3A, não se encontra nenhum que seja altamente radioativo, como o sexto elemento presente tanto no grupo dos metais alcalinos quanto nos alcalinoterrosos, que estudamos nas aulas anteriores. Porém, principalmente na Rússia e nos Estados Unidos, novos elementos superpesados estão sendo sintetizados, e, de vez em quando, surge a notícia de um novo elemento artificial. Qual seria então o número atômico do sexto elemento do grupo 3A? Esse elemento seria um metal ou um não metal? Explique sua resposta.

RESPOSTA COMENTADA

Consultando a tabela periódica mostrada nesta aula, podemos deduzir que o novo elemento localizado logo abaixo do tálio, último elemento do grupo 3A, teria o número atômico 113. A exemplo do eka-alumínio, nome dado por Mendeleev ao elemento ainda desconhecido que ficaria localizado abaixo do alumínio em sua tabela periódica, podemos imaginar também que este hipotético elemento 113 teria propriedades metálicas semelhantes às dos outros elementos do grupo 3A.

RESUMO

Como muitos outros elementos, os do grupo 3A foram isolados por redução (boro) ou por eletrólise (alumínio e gálio), no século XIX, por químicos europeus. O índio e o tálio foram identificados por meio de métodos espectroscópicos.

O boro não apresenta propriedades metálicas, e forma compostos com importantes aplicações práticas, como na fabricação de vidros resistentes ao calor e antissépticos para uso medicinal.

O alumínio, em combinação com outros metais, é um dos materiais mais versáteis que estão disponíveis para a engenharia. Porém, é preciso uma grande quantidade de energia elétrica para a produção de alumínio a partir da bauxita, numa reação química que resulta também em dióxido de carbono e óxidos de enxofre. Gálio, índio, tálio e seus compostos não têm muitas aplicações práticas conhecidas.

Grupo do carbono

Fernando J. Luna

AULA

4

Meta da aula

Apresentar as principais características químicas dos elementos do grupo 4A da tabela periódica, também conhecido como o grupo do carbono.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever equações químicas de reações típicas dos elementos do grupo 4A;
2. descrever a estrutura cristalina dos compostos de carbono e de silício;
3. identificar as fontes onde podem ser obtidos os elementos do grupo 4A.

Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, você precisará de uma tabela periódica.

INTRODUÇÃO

Os cinco elementos do grupo 4A da tabela periódica são o carbono, o silício, o germânio, o estanho e o chumbo. Esse grupo contém um não metal (carbono), dois semimetais (silício e germânio) e dois metais (estanho e chumbo). O carbono apresenta a química mais importante e mais rica desse grupo, mas há um interesse cada vez maior em pesquisas visando elucidar as propriedades físico-químicas do elemento silício.

A posição dos elementos do grupo 4A, situados na tabela periódica bem na fronteira entre os metais e os não metais, e a camada de valência parcialmente preenchida desses elementos são os fatores que determinam suas propriedades físico-químicas, que vamos estudar nesta aula. O carbono, por exemplo, é um elemento tão especial e forma tantos compostos diferentes que um ramo das ciências químicas (a Química Orgânica) foi criado somente para o estudo desses compostos.

Como no grupo 3A, os elementos do grupo 4A são muito diferentes entre si, e esse grupo não recebeu nenhuma denominação específica, como no caso dos halogênios ou dos metais alcalinos. No grupo 4A, o caráter metálico se acentua de cima para baixo na tabela periódica, à medida que se passa do carbono, que é considerado um não metal, até chegar ao chumbo, que é um típico metal.

Se você consultar a tabela periódica, encontrará o silício, que também é um não metal, logo abaixo do carbono. Já o germânio é considerado um semimetal, porque apresenta tanto propriedades típicas dos metais como dos não metais, dependendo do elemento ao qual está ligado. O estanho, que vem logo abaixo, também pode ser considerado um metal, mas exibe comportamento anfótero, ou seja, pode reagir tanto com um ácido como com uma base.

A seguir, você verá como os elementos do grupo 4A da tabela periódica foram descobertos.

HISTÓRIA DOS ELEMENTOS DO GRUPO 4A DA TABELA PERIÓDICA

Andrei Carlescu



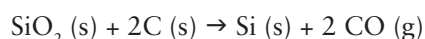
Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1278000>

O *carbono* acompanha a humanidade desde a descoberta do fogo, ou seja, desde a pré-história. Antes mesmo da criação das primeiras cidades e da domesticação das plantas e dos animais, o homem já tinha contato frequente com o carbono impuro sob a forma de carvão.

O *silício*, sob a forma de *sílica*, é um dos principais elementos que compõem o vidro, material de enorme importância para as civilizações antigas e modernas, conhecido há pelo menos 3.500 anos. As tentativas de obter silício puro iniciaram-se em 1811, quando os químicos franceses Gay-Lussac e Thénard, que juntos já tinham isolado o boro, tentaram reagir o tetrafluoreto de silício gasoso com potássio, conseguindo apenas uma forma impura de silício.

Em 1824, Berzelius, depois de purificar com muito cuidado os produtos dessa reação, conseguiu isolar o silício amorfo. Ele resolveu dar esse nome ao seu novo elemento, baseando-se na palavra *sílex*, que designa uma rocha de grão muito fino que é uma das principais fontes de sílica. Somente 25 anos depois foi possível preparar silício cristalino, que é um sólido brilhante de coloração azul-acinzentada.

Atualmente, o silício razoavelmente puro é preparado pela reação de sílica com carbono em um forno elétrico, como mostra a seguinte equação:



O germânio não era conhecido até 1886. Porém, apresenta especial interesse para a história da Química, porque antes de ser descoberto sua existência foi prevista por Dmitri Mendeleev. O elemento germânio (**Figura 4.1**) é obtido a partir do pó que resulta do processamento de minérios de zinco (ocorrendo como impureza), encontrando uso, principalmente, na indústria de informática como **SEMICONDUTOR**.

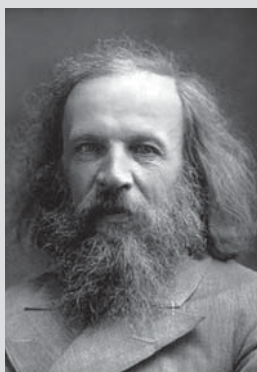


Figura 4.1: O germânio puro tem a superfície brilhante típica dos metais.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Germanium.jpg>

SEMICONDUTOR

Substância capaz de conduzir uma corrente elétrica com uma resistividade intermediária entre a de um bom condutor e a de um isolante total, e que pode variar segundo as condições físicas a que está submetida.



Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:%D0%94%D0%BC%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B9_%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B3%D1%87_%D0%9C%D0%B5%D0%BD%D0%B4%D0%B5%D0%B8%D0%B5%D0%B5%D0%B2_2.jpg

Foi o químico russo Dmitri Mendeleev quem criou a tabela periódica, em que os elementos são agrupados de acordo com suas características físico-químicas. Uma das maiores dificuldades que enfrentou foi que ainda havia muitos elementos desconhecidos na segunda metade do século XIX. Quando nenhum elemento conhecido se ajustava aos padrões que havia imaginado, Mendeleev simplesmente resolveu deixar um espaço em branco no lugar do elemento, já prevendo que essas lacunas seriam um dia preenchidas por elementos ainda a serem descobertos. Ele previu, por exemplo, que alguém iria identificar um elemento novo que ocuparia o espaço entre o silício e o estanho. Chamou esse elemento de eka-silício e descreveu suas prováveis propriedades. Quando o germânio foi descoberto, verificou-se que as previsões de Mendeleev estavam corretas.

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

ОСНОВАННОЙ НА ИХ АТОМНОМ ВЕСЕ И ХИМИЧЕСКОМ СХОДСТВЕ

	V = 50	Zr = 90	? = 180.
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
	Mn = 53	Rh = 104,4	Pt = 197,4
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
	Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.
	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
N = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2
			Cd = 112
	B = 11	Al = 27,4	? = 68
			U = 116
			Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70
			Sn = 118
	N = 14	P = 31	As = 75
			Sb = 122
			Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4
			Te = 128?
	F = 19	Cl = 35	Br = 80
			I = 127
Li = 7	N = 23	K = 39	Rb = 85,4
			Cs = 133
			Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6
			Ba = 137
			Pb = 207
		? = 45	Ce = 92
		?Er = 56	La = 94
		?Yt = 60	Di = 93
		?In = 75,6	Th = 118?

Д. Менделѣевъ

Como se pode ver na tabela acima, entre o silício e o estanho Mendeleev deixou um espaço reservado para um elemento ainda desconhecido, marcado com um ponto de interrogação.

A produção de *estanho* metálico tem uma história de mais de cinco mil anos, provavelmente, porque seu óxido pode ser facilmente reduzido ao metal puro nas brasas de uma simples fogueira. A produção e o uso do **BRONZE** (Figura 4.2) tornaram-se tão importantes para o homem pré-histórico que o período respectivo passou a ser denominado *Idade do Bronze*. Mais recentemente, no século XVIII, pratos, copos e outros objetos de estanho tornaram-se utensílios comuns na Europa. O mesmo aconteceu como uma grande variedade de materiais recobertos com estanho.

BRONZE

Liga de cobre e estanho. Lembre que uma liga é uma mistura homogênea sólida de um ou mais elementos em uma matriz metálica.



Figura 4.2: Espada de bronze (liga feita de cobre e estanho) de 3.500 anos.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sword_bronze_age_%282nd_version%29.jpg

O *chumbo* talvez seja o mais antigo metal conhecido, porque pode ser encontrado na natureza no estado metálico. Por ser bastante maleável, era fácil moldar o chumbo com um simples martelo para transformá-lo em recipientes para cozinhar e armazenar alimentos, em tubos para transporte de água ou em folhas para escrita ou para revestimento. O sistema de canalização de águas na Roma Antiga, até hoje encontrado em condições de uso, era todo feito de chumbo. Entretanto, sabemos que o chumbo é prejudicial à saúde, como veremos ainda nesta aula, e há cientistas que afirmam ter sido a intoxicação da elite dirigente de Roma por chumbo uma das causas da queda do Império.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Supondo que as brasas de uma fogueira fornecem átomos de carbono como agente redutor, escreva uma equação para a redução do óxido de estanho (IV) ao metal, na forma em que foi observado pelos povos antigos.

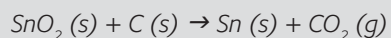


Elvis Santana

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/577787>

RESPOSTA COMENTADA

A reação de redução do óxido de estanho ao metal estanho feita em uma fogueira ao ar livre pode ser escrita da forma a seguir:



Não se esqueça de indicar a fase dos reagentes e dos produtos entre parênteses.

Carbono

Além de ser o principal elemento químico que sustenta a vida em nosso planeta, o carbono, nas suas várias formas alotrópicas, encontra aplicações práticas muito importantes na indústria e no cotidiano. Eram conhecidas três formas alotrópicas do carbono: o diamante, a grafita e o carvão. Mas, em 1985, uma nova variedade alotrópica foi identificada e denominada fulereno (**Figura 4.3**).

O fulereno é uma molécula esférica feita apenas com átomos de carbono, com uma estrutura um pouco parecida à de uma bola de futebol. A esfera de fulereno é formada por 60 átomos de carbono localizados nos vértices de gomos em forma de pentágono, como mostra a **Figura 4.3**.

O fulereno pode ser encontrado na fuligem que sai de uma vela, por exemplo, e está presente em grande quantidade no espaço sideral, em estrelas. A descoberta dos fulerenos foi uma surpresa para os químicos e abriu um novo campo de pesquisa na ciência de materiais, somente dedicado à síntese de compostos derivados dos fulerenos que exibem propriedades muito especiais. O fulereno de potássio, K_3C_{60} , por exemplo, é um supercondutor em temperaturas muito baixas, enquanto outros compostos de fulerenos parecem ser ativos contra o câncer e outras doenças.

Há também outro tipo de material, parecido com a grafita, que foi recentemente identificado, e que poderá ser útil em aplicações tecnológicas avançadas. São os nanotubos de carbono, cuja estrutura fibrosa tem paredes formadas por hexágonos de carbono puro, que funcionam como supercondutores de eletricidade.

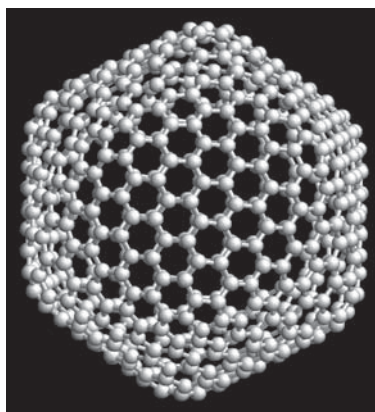


Figura 4.3: Estrutura de um fulereno, formado somente por átomos de carbono.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Fullerene_c540.png

Dentre os alótropos do carbono, a grafita é a forma mais estável termodinamicamente, com uma estrutura que pode ser comparada a folhas empilhadas. Esse tipo de estrutura lamelar é o que torna possível escrever com um lápis, uma vez que as camadas de grafita se descolam facilmente umas das outras sob a ação da força de atrito entre o papel e a ponta do lápis.

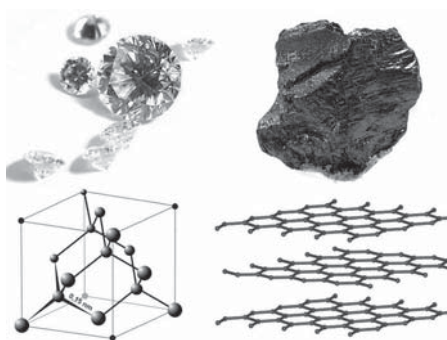


Figura 4.4: O elemento carbono, quando se apresenta com uma estrutura bidimensional em forma de folhas sobrepostas, é chamado de grafita. Já o diamante tem uma estrutura com fortes ligações covalentes nas três dimensões, o que o torna uma das substâncias mais duras que existem.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Keatite.png>

- Óxidos e hidróxidos

O dióxido de carbono e o dióxido de silício são compostos com estruturas e ligações químicas bastante diferentes, embora tenham fórmulas empíricas muito parecidas. O dióxido de carbono, encontrado no estado gasoso em condições ambientes, é uma molécula linear ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) com um átomo central pequeno capaz de formar fortes ligações duplas. Já o dióxido de silício, que tem o átomo central bem maior, é encontrado sob a forma de um sólido polimérico tridimensional, cujas propriedades serão discutidas com mais detalhes ainda neste curso.

Compare na **Figura 4.5** as diferentes estruturas desses dois dióxidos. O silício também não forma nenhum composto estável análogo ao monóxido de carbono (CO), um gás tóxico encontrado em pequena concentração na atmosfera.

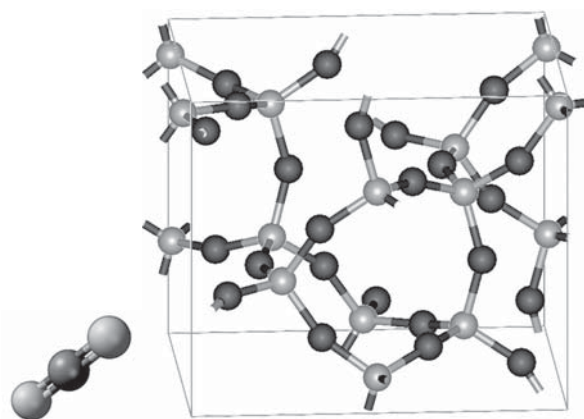


Figura 4.5: Na molécula de dióxido de carbono, mostrada à esquerda, há um átomo de carbono ligado a dois átomos de oxigênio por ligações duplas. Já no dióxido de silício não há moléculas discretas, mas uma superestrutura em que cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, como mostrado na estrutura à esquerda.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon_dioxide_structure.png

Uma propriedade que tanto o dióxido de carbono quanto o dióxido de silício têm em comum é que ambos são anidridos ácidos. O dióxido de silício, o principal componente do vidro, tem caráter ácido o suficiente para reagir com soluções aquosas de bases, como o NaOH, por exemplo. Por isso, essas soluções devem ser armazenadas em recipientes de plástico e não de vidro. O dióxido de carbono, por

exemplo, ao reagir com o hidróxido de sódio, resultará na formação de bicarbonato de sódio, como mostra a equação seguinte:



Já os outros elementos do grupo são menos ácidos. À medida que se avança de cima para baixo no grupo, partindo do carbono, passando pelo silício, depois pelo germânio e pelo estanho, até chegar ao chumbo, o átomo central torna-se menos eletronegativo, o que confere aos óxidos um maior caráter iônico e, por causa disso, uma maior basicidade.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

2. Por que o fulereno é solúvel em vários solventes, enquanto a grafita e o diamante são insolúveis em todos os tipos de solventes?

RESPOSTA COMENTADA

Como você pode verificar pela **Figura 4.3**, a estrutura do fulereno é bastante diferente das estruturas do diamante e da grafita. A estrutura da grafita pode ser representada por folhas de tamanho praticamente infinito (quando comparada à terceira dimensão, que tem a espessura de um único átomo), feitas de átomos de carbono ligados por três fortes ligações covalentes. Um monocristal de diamante, por sua vez, é formado somente por átomos de carbono ligados tridimensionalmente entre si por ligações covalentes. Para dissolver o diamante e a grafite, o solvente teria que promover a quebra dessas ligações, o que na verdade destruiria as respectivas estruturas, sobrando somente átomos isolados. No caso do fulereno, sendo uma estrutura esférica muito pequena, o papel do solvente é somente afastar uma esfera da outra, sem que seja preciso haver nenhuma quebra de ligação química. Vários solventes comuns, como acetona, etanol, tolueno etc., são capazes de realizar essa tarefa.

Chumbo

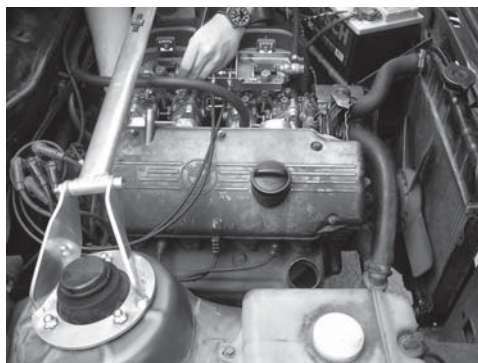
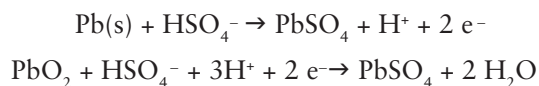
O chumbo é um dos elementos mais tóxicos a que estamos expostos. Tintas à base de chumbo eram comuns durante muitos anos, e costumava-se adicionar esse elemento à gasolina para aumentar-lhe a potência. Além de todas as substâncias cancerígenas contidas nos cigarros, o fumante ingere 1 µg (1 micrograma = 1×10^{-6} g) de chumbo a cada cigarro fumado. O íon chumbo (II) interfere em uma grande variedade de processos bioquímicos, sendo, por isso, considerado o mais prejudicial. Os sintomas de envenenamento por chumbo vão depender do nível de concentração desse íon. Em concentrações baixas causa anemia e dores de cabeça, mas em concentrações elevadas leva a insuficiência renal, convulsões, danos cerebrais e até a morte.

A bateria elétrica recarregável de chumbo foi inventada em 1859, mas quando começou a ser utilizada em automóveis (**Figura 4.6**), no início do século XX, revolucionou o transporte de pessoas e cargas. Mais de 100 anos depois de criada, a bateria de chumbo e ácido continua tendo basicamente a mesma configuração, por causa de suas características especiais, ou seja, tem uma longa vida útil (de 3 a 5 anos) e um custo de produção acessível. Além disso, esse tipo de bateria pode operar tanto nas temperaturas elevadas que ocorrem no motor de um automóvel em movimento como em baixas temperaturas, e resiste bem às trepidações a que é submetida durante os deslocamentos.

Na bateria dos automóveis, tanto o ânodo como o cátodo são telas de chumbo contendo o metal e o dióxido de chumbo, respectivamente. A reação que fornece a energia necessária para dar partida ao motor é mostrada a seguir:



Essa reação também produz sulfato de chumbo (que é armazenado nas telas), e pode ser invertida, o que acontece quando a bateria está sendo carregada pelo alternador enquanto o motor já está funcionando. Como você já estudou em Físico-Química, essa reação também pode ser escrita sob a forma das duas meias-reações que ocorrem nos dois eletrodos, da seguinte maneira:



Eduardo Valério

Figura 4.6: Os automóveis dependem de baterias de chumbo para funcionar.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/267356>

Até alguns anos atrás, no processo de recarga era impossível evitar a eletrólise da água, que tinha de ser substituída de vez em quando para evitar que a bateria secasse. Hoje em dia, com o uso de ligas de cálcio e chumbo nos eletrodos, esse problema diminuiu significativamente e não é mais necessário completar o nível de água na bateria de tempos em tempos. As baterias agora são lacradas.

Silício

Há décadas sabe-se que o silício é essencial para a vida animal, incluindo os humanos. Mas não havia certeza sobre a função exata que ele exercia no metabolismo. Agora, começam a surgir fortes indícios de que o silício, sob a forma de silicato de íons solúveis, inibe os efeitos tóxicos do íon alumínio sobre o corpo. Essa inibição ocorre provavelmente pela formação de silicatos de alumínio altamente insolúveis, que precipitam e se tornam inertes.

O amianto (Figura 4.7), material composto de fibras longas contendo silício, pode causar graves doenças pulmonares. A poeira produzida a partir de rochas de silicato também pode causar danos nos pulmões, em uma doença denominada silicose. Os problemas nos pulmões causados por esses compostos são devidos à completa ausência de solubilidade dos silicatos. Uma vez que as partículas aspiradas alcançam os pulmões, ficam aderidas para sempre, causando lesões, irritação e as respostas imunológicas do corpo humano, que são os sintomas característicos dessa doença.



Figura 4.7: Fibras de amianto.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/119041>

Estanho

Embora o estanho e seus compostos inorgânicos simples exibam uma toxicidade relativamente baixa, os compostos organometálicos de que faz parte são muito tóxicos. Compostos como o hidróxido de tributilestanho, $(C_4H_9)_3SnOH$, são venenos eficazes contra infestações de fungos em plantações de batata, de uva e de arroz. Por muitos anos, os compostos organoestânicos eram adicionados às tintas utilizadas nos cascos dos navios porque serviam para eliminar larvas de moluscos, como as cracas, que tendem a proliferar sobre a superfície externa dos navios em contato com a água do mar, afetando a velocidade de navegação. No entanto, esses compostos organoestânicos lentamente escorrem para o oceano, atacando outros organismos marinhos, especialmente nos arredores dos portos. Por essa razão, a sua utilização marítima não é mais permitida.

Germânio

O germânio não era conhecido até 1886, mas sua existência e suas características físico-químicas foram previstas por Mendeleev antes mesmo de ter sido descoberto. O germânio é um sólido quebradiço de cor acinzentada, obtido por meio da redução do dióxido de germânio com o hidrogênio sob calor intenso. O germânio é um elemento raro encontrado em quantidades ínfimas em depósitos de carvão betuminoso. Quando esse coque é queimado, o dióxido de germânio (GeO_2), juntamente com muitos outros óxidos metálicos, pode ser obtido, mas a extração de dióxido de germânio dessa mistura é um processo complexo. Quando estão no estado sólido, os átomos de germânio formam uma estrutura igual ao diamante, que estudamos nesta aula.

IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA DO CARBONO

Dentre os vários ciclos biogeoquímicos que existem no nosso planeta, o ciclo do carbono é o de maior escala. A maior parte do total de 2×10^{16} toneladas de carbono está contida na crosta terrestre sob a forma de carbonatos, de carvão e petróleo, enquanto cerca de $2,5 \times 10^{12}$ toneladas estão disponíveis como dióxido de carbono. Anualmente, cerca de 15% desse total são absorvidos pelas plantas e algas no processo de fotossíntese, que utiliza a energia do Sol para sintetizar moléculas maiores como a sacarose, assunto já discutido na segunda aula deste curso.

Uma fração das plantas é ingerida pelos animais (incluindo os humanos), que usam parte da energia química nelas armazenada e liberam o dióxido de carbono e água, que retornam à atmosfera pelo processo de respiração. No entanto, a maior parte do dióxido de carbono incorporado às plantas é devolvida à atmosfera apenas depois da morte e decomposição dos organismos vegetais.

Outra parte do material vegetal acaba sendo enterrada, transformando-se em húmus no solo ou em **TURFA** com o passar do tempo. No ciclo do carbono, também deve ser levada em conta a contribuição dos vulcões, que injetam enormes quantidades de carbono na atmosfera a cada erupção.

TURFA

Massa de tecido de várias plantas produzida por lenta decomposição anaeróbica associada à ação da água.

A partir do século XX, as demandas por energia de nossa sociedade industrial têm nos levado a queimar os depósitos de carvão e petróleo, formados, principalmente, no período carbonífero (cerca de 300 milhões de anos atrás). A cada ano, são acrescentadas toneladas de dióxido de carbono à atmosfera. Apesar de estarmos apenas devolvendo o dióxido de carbono que saiu da própria atmosfera, a velocidade do processo tem sido tão alta que já se tornou uma grave preocupação para a comunidade científica e os governos dos países mais industrializados, como é o caso do Brasil. A hipótese postulada é que a rápida injeção de toneladas de carbono na atmosfera possa sobrecarregar os mecanismos de absorção que vêm funcionando naturalmente de forma equilibrada até agora e possa ocorrer um descontrole no clima da Terra.

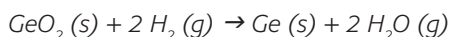
CONCLUSÃO

Concluimos nesta aula que os elementos do grupo do carbono são importantes sob o ponto de vista biológico na sustentação da vida, além de serem usados pelo homem há muito tempo sob a forma de maquiagem para o rosto (carbono), vidro (silício), armas de bronze (estanho) e no encanamento para conduzir água (chumbo). Entender a química desses elementos é fundamental para a manutenção da vida na Terra e para que o equilíbrio ecológico do planeta seja mantido em condições favoráveis ao homem. Além disso, os elementos do grupo 4A são fundamentais na Eletroquímica e o estilo de vida que levamos na sociedade atual é inteiramente dependente da eletricidade.

ATIVIDADE FINAL

Atende aos Objetivos 1 e 3

A redução do óxido de germânio com hidrogênio, que dá como subproduto a água, é usada para se obter o germânio puro. Escreva a equação balanceada para essa reação.

RESPOSTA COMENTADA

Como a reação somente acontece em altíssimas temperaturas, o subproduto água vai se encontrar no estado gasoso, portanto não se esqueça de escrever (g) depois da fórmula da água.

RESUMO

A maioria dos elementos do grupo 4A já era conhecida pelo homem na Antiguidade. Carbono, estanho e chumbo são conhecidos em sua forma elementar há milhares de anos.

Nas primeiras décadas do século XIX, o silício foi isolado por redução com fluoreto de potássio, enquanto que o germânio, cujas propriedades foram previstas por Mendeleev, foi descoberto em uma mina de prata no final do mesmo século.

Os alótropos de carbono são a grafita, o diamante e o fulereno, além do carbono amorfo (carvão). A grafita, que exibe ligações deslocalizadas em um plano, é uma forma macia de carbono, com uma estrutura em camadas. A outra forma alotrópica do carbono é o fulereno, geralmente com a fórmula C_{60} , uma molécula altamente simétrica e estável.

Embora tenham fórmulas empíricas muito parecidas, o dióxido de carbono e o dióxido de silício são compostos com estruturas e ligações químicas bastante diferentes, mas ambos são considerados anidridos ácidos. Nos últimos anos, uma grande preocupação dos cientistas é o desequilíbrio que a atividade industrial tem causado nesse ciclo, por causa da queima de combustíveis fósseis, que promove a transferência de enormes quantidades de carbono da litosfera (o petróleo) para a atmosfera (CO_2).

O chumbo é um metal muito tóxico, mas essencial para a vida moderna, por ser o componente principal das baterias dos automóveis. O silício é essencial para a vida animal, mas sua importância biológica somente há pouco tempo tem sido

mais bem compreendida. Já é certo, entretanto, que o amianto, que é um material composto de fibras de silício, causa graves doenças pulmonares. O estanho também pode ser prejudicial à vida e tem sido usado como defensivo agrícola.

Elementos do grupo VA – o grupo do nitrogênio

Fernando J. Luna

AULA

5

Meta da aula

Apresentar algumas características químicas dos elementos mais importantes do grupo VA da tabela periódica.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever reações típicas do nitrogênio e seus principais compostos;
2. determinar o número de oxidação do nitrogênio em óxidos específicos;
3. escrever reações típicas do fósforo.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você recorde os seguintes conceitos: eletronegatividade, número de oxidação, estrutura atômica, acidez e basicidade de Lewis. É preciso também relembrar a diferença entre ligação covalente e ligação iônica, ter noções da nomenclatura dos compostos inorgânicos, desenhar estruturas de Lewis e conseguir balancear equações químicas. Todos esses assuntos você já estudou em Química Geral e Química Inorgânica.

INTRODUÇÃO

O grupo VA é constituído de cinco elementos: nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio e bismuto. Três desses elementos, o fósforo, o arsênio e o antimônio, têm sua história ligada à alquimia. Vamos começar nossa aula falando um pouco sobre o papel dos alquimistas na descoberta desses elementos. Depois, vamos nos concentrar nos dois elementos mais importantes desse grupo, que são o fósforo e o nitrogênio, ametais típicos. O arsênio e o antimônio são semimetais e o bismuto é um metal. Para começar, vamos conhecer o histórico dos elementos do grupo VA da tabela periódica.

HISTÓRIA DOS ELEMENTOS DO GRUPO VA DA TABELA PERIÓDICA

Os alquimistas eram homens que manipulavam substâncias (elementos e compostos) com dois objetivos principais: o primeiro era produzir o que chamavam de “pedra filosofal”, que teria a capacidade de converter metais menos nobres em ouro, e o outro objetivo era obter o “elixir da longa vida”, que concederia a imortalidade a quem o tomasse. O antimônio era bem conhecido pelos alquimistas, que, no entanto, se preocupavam em manter segredo sobre esse elemento. Os descobridores do arsênio e do fósforo foram também praticantes da alquimia.



Adam Korzeniewski

Figura 5.1: O laboratório de um alquimista.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/410469>

Até mesmo a origem do nome do elemento antimônio parece envolto no mistério com que os alquimistas costumavam trabalhar. É provável que o termo antimônio tenha se originado a partir de uma palavra ou frase em árabe, que foi modificada para parecer latim ou grego. O termo em latim *stibium*, anteriormente utilizado para designar o elemento, entrou na língua portuguesa como estíbio, termo que os dicionários listam como sinônimo de antimônio até hoje, e que pode ser encontrado na raiz do nome de vários dos compostos de antimônio. A estibinita, que hoje conhecemos como sulfeto de antimônio, Sb_2S_3 , era empregada na Antiguidade como cosmético para escurecer e embelezar as sobrancelhas, como faziam os egípcios, por exemplo. Um médico e alquimista persa do século X chamado Razes fez uma descrição detalhada do antimônio metálico, mas não se sabe quando esse frágil metal cinza foi isolado pela primeira vez. Além de cosmético, o antimônio era usado como remédio para induzir o vômito (que era uma maneira muito comum de tentar curar doenças) e também era usado como aditivo para conferir um som mais nobre aos metais dos sinos das igrejas e em ligas de metais usados na tipografia.

Já o nome arsênio vem da palavra persa *arsenikon*, que designa um minério composto por sulfeto de arsênio. Assim como no caso do antimônio, não se sabe quem foi o primeiro a isolar o arsênio a partir de um mineral. No entanto, Alberto Magno, um alquimista alemão que viveu no século XIII, deixou descrições bastante precisas sobre o elemento e, por isso, é considerado o seu descobridor. Nessas descrições, a redução do sulfeto de arsênio (III) a arsênio livre incluíam o aquecimento, primeiro com cascas de ovos (feitas de CaCO_3) ou com cal (CaO), e depois com carvão, que é carbono puro, como você já aprendeu em aulas anteriores.

Há séculos que o poder letal dos compostos contendo arsênio é bem conhecido. A história registra tanto intoxicações acidentais como também intencionais, pois foi usado muitas vezes como veneno.

O elemento fósforo foi isolado no século XVII por Henning Brandt, médico e alquimista alemão, que estava à procura de uma substância capaz de converter prata em ouro, e resolveu investigar a urina humana para ver se conseguia algum resultado novo. Um dos métodos de pesquisa que ele usou foi deixar cerca de 50 baldes de urina apodrecendo em um tonel (Figura 5.2)! Depois de algum tempo, levou à fervura o que restou no

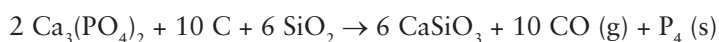
tonel, enquanto recolhia os vapores em um recipiente contendo água. No final, obteve uma substância branca, com uma consistência de cera, que brilhava no escuro. Brandt chamou esse produto de fogo frio, porque quando o material era retirado da água, explodia em chamas. Mais tarde, foi chamado de fósforo, baseado na expressão em grego que significa “o que dá ou anuncia luz”.



Figura 5.2: Método de pesquisa empregado: 50 a 60 baldes de urina apodrecendo em um tonel.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1035057>

Hoje em dia, é claro que não se produz mais fósforo a partir da urina. O fósforo é produzido pelo simples aquecimento da rocha fosfática com areia e com coque (carbono), como mostrado na equação química a seguir:



Nessa reação, a rocha fosfática ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) reage com carbono e areia rica em silício (SiO_2) para formar silicato de cálcio (CaSiO_3) e fósforo elementar, cuja estrutura é mostrada na **Figura 5.3**.

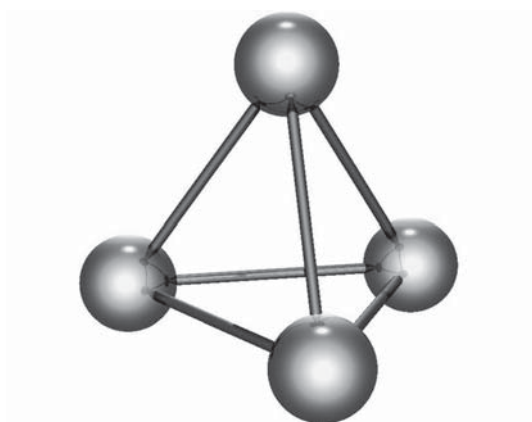


Figura 5.3: Estrutura da molécula de P₄.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:White_phosphorous_molecule.jpg

Em 1753, Claude Geoffrey (pronuncia-se *clôde jefri*) fez uma investigação bastante completa sobre o bismuto, e por causa disso é costume citá-lo como sendo o seu descobridor. Na **Figura 5.4** é mostrado um cristal de bismuto, que é um metal branco cristalino com uma coloração levemente rosada.



Figura 5.4: Cristal artificial do elemento bismuto.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Bi-crystal.jpg>

O bismuto era adicionado ao estanho, ao cobre e a outros metais empregados na fabricação de sinos para as igrejas porque isso gerava um som mais profundo nas badaladas dos sinos. Ligas de bismuto têm um ponto de fusão relativamente baixo, por isso são usadas como fusíveis em alarmes de incêndio e em válvulas de alívio.

Em 1771, Daniel Rutherford anunciou que havia conseguido isolar um gás desconhecido durante um experimento que envolvia a queima de materiais carbonáceos. Anos depois, Lavoisier sugeriu para esse gás o nome de azoto, mas esse nome foi modificado para nitrogênio, que permanece até hoje. Nitrogênio significa “o que dá origem ao nitro” (nitro é o nome antigo do nitrato de potássio), por causa de sua presença no ácido nítrico e nos nitratos. Para se produzir o nitrogênio hoje em dia, é preciso comprimir e resfriar o ar atmosférico até que este se torne líquido, o qual, então, é processado por destilação fracionada, para separá-lo do oxigênio e dos outros gases atmosféricos. É o elemento mais abundante que ocorre isolado na natureza, sendo que a atmosfera contém quatro trilhões de toneladas de nitrogênio.

PROPRIEDADES DO NITROGÊNIO E DO FÓSFORO

Nitrogênio

O nitrogênio é necessário para o crescimento das plantas, sendo considerado um elemento essencial, pois na sua ausência a planta não completa o seu ciclo de vida. No entanto, as plantas não podem usar o nitrogênio em sua forma elementar, porque a força da ligação tripla covalente $N \equiv N$ é muito grande, o que torna o nitrogênio um elemento tão inerte quanto os gases nobres. A fim de ser utilizado pelas plantas e outros organismos vivos, o nitrogênio deve ser antes fixado ou combinado com outros elementos em compostos que podem ser absorvidos pelas plantas. Uma vez fixado, o nitrogênio pode ser convertido em outros compostos para utilização como fertilizantes, medicamentos, explosivos e plásticos.



Igor Spanholi

Figura 5.5. O Brasil é um grande produtor de soja (leguminosa), que depende enormemente de fertilizantes fabricados a partir de amônia.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/758546>

A fixação do nitrogênio do ar também ocorre quando relâmpagos promovem a conversão de nitrogênio atmosférico em óxidos de nitrogênio, que são trazidos para o solo pela chuva. Algumas bactérias têm a capacidade de fixar nitrogênio em nódulos nas raízes de certas plantas, como, por exemplo, em leguminosas (família *Fabaceae*). Atualmente, um campo de pesquisa de intensa atividade é a busca de **CATALISADORES** que consigam imitar as bactérias e fixar nitrogênio na temperatura ambiente.

Hoje em dia, a síntese de amônia (NH_3) pelo processo Haber-Bosch é a principal via industrial para a fixação de nitrogênio, mas requer altíssimas temperaturas e pressões. Esse importante processo industrial foi criado há cerca de cem anos e revolucionou a produção de alimentos, que antes dependia de fertilizantes naturais. No processo Haber-Bosch, em que se usa como catalisador ferro ou rutênio, o nitrogênio presente no ar reage diretamente com o hidrogênio.

CATALISADOR

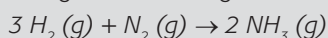
É toda substância que aumenta a velocidade de uma reação, diminuindo a energia de ativação, sem ser consumida durante o processo.

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 1**

1. Vimos que no processo Haber-Bosch, moléculas de hidrogênio reagem diretamente com moléculas de nitrogênio para formar amônia. Escreva a equação química que representa essa reação.

RESPOSTA COMENTADA

A equação química que representa a reação entre as moléculas de hidrogênio e de nitrogênio é:



Como mostra a equação anterior, o resultado nessa reação é a amônia.

O nitrogênio produzido pela destilação fracionada do ar líquido é utilizado, principalmente, como matéria-prima para a síntese da amônia no processo Haber-Bosch. O gás também é utilizado para fornecer uma atmosfera inerte para a indústria eletrônica e para a manipulação de produtos químicos que se oxidam facilmente. O nitrogênio líquido é utilizado como agente de resfriamento quando temperaturas muito baixas (até cerca de 77 K) são necessárias.

O nitrogênio é um elemento altamente eletronegativo, o que se reflete na capacidade de seus hidretos formarem ligações de hidrogênio, fato único entre os hidretos dos elementos do grupo VA. Além disso, por causa da dimensão bastante reduzida de seus átomos, o nitrogênio pode formar ligações múltiplas com outros elementos do segundo período da tabela periódica, utilizando os orbitais *p*. O tamanho pequeno e a indisponibilidade de orbitais *d* explicam muitas das diferenças entre as propriedades físicas e químicas do nitrogênio em relação a seus vizinhos de grupo. O nitrogênio, como sabemos, é um gás na temperatura ambiente, enquanto todos os outros elementos do mesmo grupo são sólidos. Do ponto de vista das propriedades químicas, o nitrogênio também é bastante diferente dos outros, sendo considerado um gás inerte, ao passo que o fósforo elementar, seu vizinho na tabela periódica, é tão reativo que pega fogo quando exposto ao ar. Além disso, o nitrogênio também apresenta uma das maiores variações no número de oxidação dentre

todos os elementos da tabela periódica: existem compostos que possuem nitrogênio com todos os números de oxidação entre -3 (na amônia) até +5 (no ácido nítrico e nos nitratos). Também ocorre com os números de oxidação fracionários, como $-1/3$ no íon azida, N_3^- .

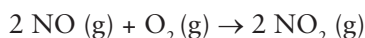
Os óxidos do grupo VA são mostrados na **Tabela 5.1**, assim como o caráter ácido ou básico que exibem. Veja como varia bastante o caráter ácido-básico desses óxidos, indo desde os óxidos de nitrogênio e fósforo, que são bastante ácidos, passando pelos óxidos anfóteros, até os óxidos de caráter básico, como o Bi_2O_3 .

Tabela 5.1. Óxidos do grupo VA e seu respectivo caráter ácido ou básico

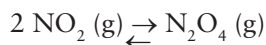
Elemento	Óxidos	Caráter
Nitrogênio	N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5	ácido
Fósforo	P_4O_6 , P_4O_{10}	ácido
Arsênio	As_4O_6 , As_4O_{10}	anfótero
Antimônio	Sb_4O_6 , Sb_4O_{10}	básico
Bismuto	Bi_2O_3	básico



Todos os óxidos formados pelo nitrogênio são compostos essencialmente covalentes. Com exceção do pentóxido de nitrogênio (N_2O_5), que é um sólido incolor e instável, todos são gases à temperatura ambiente. O óxido nitroso (N_2O) é também conhecido como gás hilariante, devido à sua capacidade de fazer as pessoas rirem quando inalado em pequenas quantidades. O monóxido de nitrogênio é uma das poucas moléculas que exibem um número ímpar de elétrons. O número ímpar de elétrons faz com que esse gás seja altamente reativo. O monóxido de nitrogênio reage facilmente com oxigênio atmosférico (que tem dois elétrons desemparelhados) para produzir o dióxido de nitrogênio, que tem a cor marrom característica:



O dióxido de nitrogênio também é uma molécula com um número ímpar de elétrons, mas não reage com o oxigênio. No entanto, reage com outra molécula igual para formar o tetróxido de nitrogênio:



ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

2. Determine os números de oxidação do nitrogênio nos óxidos listados a seguir: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5

RESPOSTA COMENTADA

Vimos que o nitrogênio pode assumir os mais variados números de oxidação, então, para calcular o número de oxidação, basta lembrar que o oxigênio deve assumir o número de oxidação -2. Portanto, os números de oxidação são: N_2O , +1; NO , +2; N_2O_3 , +3; NO_2 , +4; N_2O_4 , +4 e N_2O_5 , +5.

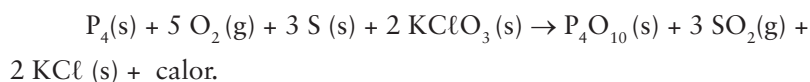
Fósforo

As propriedades do fósforo, do terceiro período, diferem significativamente das propriedades do nitrogênio, em parte porque os átomos de fósforo são maiores, sua eletronegatividade é menor, e também porque possui orbitais 3d disponíveis para formar ligações. Assim, enquanto o nitrogênio pode formar compostos com ligações duplas, como o N_2O_3 , o fósforo forma um número maior de ligações simples, como no trióxido de fósforo (P_4O_6). O tamanho dos átomos e a disponibilidade de orbitais 3d são os fatores que permitem o fósforo formar até seis ligações, enquanto o nitrogênio pode formar apenas quatro.

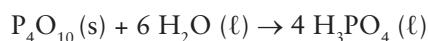


Figura 5.6. Caixa de fósforos. A cabeça do palito contém clorato de potássio e na lateral da caixa encontram-se fósforo vermelho e enxofre.

Fósforos de segurança (Figura 5.6) funcionam por causa da reação química entre as substâncias na cabeça do palito e as que estão presentes na faixa escura na lateral da caixa de fósforos. A cabeça do palito contém clorato de potássio, KClO_3 , um agente oxidante, enquanto na caixa encontram-se fósforo vermelho e enxofre, que podem ser oxidados muito facilmente. Quando esses três compostos entram em contato, no momento em que riscamos o fósforo, a quantidade de calor liberada nessa reação de oxidação exotérmica é tão grande que o palito pega fogo. A equação química dessa reação exotérmica de oxidação pode ser escrita da forma seguinte:



Quando o palito de fósforo entra em combustão, um dos compostos produzidos na reação é o anidrido do ácido fosfórico, um dos compostos químicos mais importantes para a indústria. Um anidrido é um composto que deriva dos ácidos pela remoção de água, como mostra a reação a seguir:



O ácido fosfórico, que resulta dessa equação, é também um composto muito importante, e é muito provável que você já tenha bebido uma solução diluída desse ácido. Se você olhar no rótulo de uma latinha de Coca-Cola, poderá ver que o ácido fosfórico é um dos ingredientes da fórmula desse refrigerante.

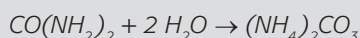
ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

3. A ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, reage facilmente com duas moléculas de água para formar o carbonato de amônio, sem haver a formação de nenhum coproduto. Escreva a equação química para essa reação.

RESPOSTA COMENTADA



Como indica o nome, o carbonato de amônio é um sal formado pelo cátion amônio (NH_4^+) e o ânion carbonato (CO_3^{2-}). Para que a equação fique balanceada, não se esqueça de colocar o coeficiente 2 antes da fórmula da água.

IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO, DO FÓSFORO E DO ARSÊNIO

Assim como há um ciclo do carbono na natureza, como vimos na aula anterior, há também um ciclo de nitrogênio, principalmente porque todas as plantas precisam de nitrogênio para sobreviver, e cerca de 10^8 a 10^9 toneladas de nitrogênio por ano são recicladas entre a atmosfera e a litosfera. O nitrogênio da atmosfera é convertido em seus compostos por bactérias, que são encontradas livres no solo, mas o grupo mais importante, chamado *Rhizobium*, é encontrado em nódulos nas raízes de certas plantas. Trata-se de uma **RELAÇÃO SIMBIÓTICA** entre os dois organismos, em que a bactéria fornece os compostos de nitrogênio para as plantas, e as plantas proporcionam um fluxo de nutrientes para as bactérias. Para fazer isso de forma eficiente nas temperaturas normais do solo, as bactérias necessitam de enzimas como a *nitrogenase*.

RELAÇÃO SIMBIÓTICA

(Do grego: *syn*, junto com + *bios*, vida). Dois ou mais organismos distintos que vivem juntos, em estreita associação. No caso da relação simbiótica entre bactérias fixadoras de nitrogênio atmosférico e as raízes das plantas, observamos o mutualismo, ou seja, essa associação é vantajosa para ambas.

A enzima nitrogenase é formada por uma proteína de alto peso molecular contendo dois metais, ferro e molibdênio, e uma proteína menor contendo ferro. A química bioinorgânica envolvida nesse processo ainda não é bem compreendida, mas acredita-se que um dos passos cruciais na fixação do nitrogênio atmosférico é a formação de uma ligação química entre o molibdênio e a molécula de nitrogênio. Espera-se que o conhecimento mais completo da rota utilizada pelas bactérias poderá um dia levar à produção de amônia para fertilizantes por meio de um processo mais brando, que funcione a temperaturas mais baixas, com um consumo de energia muito menor do que o processo Haber-Bosch.

O fósforo é outro elemento do grupo VA também essencial para a vida. Além de ser um elemento importante na arquitetura da hélice dupla da molécula de DNA (Figura 5.7), o fosfato (PO_4^{2-}) também faz parte da ATP (adenosina trifosfato), a unidade de armazenamento de energia essencial nos organismos vivos. Além disso, os ossos são formados essencialmente de fosfato de cálcio, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, comumente chamado *apatita*.



Hidden

Figura 5.7. O fósforo é um elemento essencial na molécula de DNA.
Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/914335>

O arsênio também é um elemento essencial à vida. Mas precisamos de quantidades muito pequenas desse elemento, cuja função ainda é desconhecida. Uma presença de arsênio um pouco maior do que a necessária resulta em envenenamento, causando a morte por inibição enzimática.

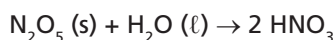
CONCLUSÃO

Nesta aula tivemos contato com um grupo de elementos com características muito interessantes, tanto do ponto de vista essencial e biológico (como observado na molécula de DNA e ATP, e para as plantas completarem seu ciclo de vida), como também do ponto de vista prático, como no caso dos fósforos de segurança. Poucas invenções dos químicos podem ser comparadas à praticidade proporcionada pela caixa de fósforos, por exemplo. Imagine como devia ser complicado o dia a dia antes que existissem os fósforos de segurança!

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

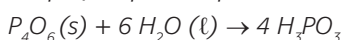
Vimos que um anidrido é um composto que deriva dos ácidos pela remoção de água. Além dos anidridos contendo fósforo, óxidos de nitrogênio, como o N_2O_5 , também se transformam em ácidos na presença de água, de acordo com a seguinte equação:



Escreva agora a equação química que mostra a reação entre a água e o anidrido fosforoso (P_4O_6). Não se esqueça de balancear.

RESPOSTA COMENTADA

A equação química que mostra a reação entre a água e o anidrido fosforoso é:



Essa reação é semelhante à reação do anidrido fosfórico (P_4O_{10}) com a água, que estudamos nesta aula.

RESUMO

Em relação à descoberta dos elementos do grupo VA da tabela periódica, o elemento antimônio já era conhecido na Antiguidade, mas depois se tornou um segredo bem mantido pelos alquimistas durante séculos. O arsênio também era mencionado pelos alquimistas, mas sua descoberta é, geralmente, atribuída a Albertus Magnus, por causa da descrição detalhada que ele fez desse elemento. O fósforo era inicialmente obtido a partir de urina humana e, em seguida, foi identificado também em ossos e minérios fosfatados. O bismuto já era provavelmente conhecido antes mesmo da descrição feita pelo químico francês Geoffrey, considerado, então, o seu descobridor. O nitrogênio foi descoberto por D. Rutherford, no final do século XVIII. Verificamos, nesta aula, que os óxidos de nitrogênio e de fósforo são ácidos, bem como os de arsênio, mas os óxidos de antimônio e os de bismuto tendem a ter propriedades básicas. As plantas não são capazes de absorver o nitrogênio diretamente da atmosfera; sua fixação se dá pela ação dos relâmpagos, das bactérias e do homem, que utiliza o processo Haber-Bosch para produzir amônia em larga escala a partir de nitrogênio e hidrogênio. Esse processo industrial alterou a história da humanidade ao possibilitar aumentos em grande escala da produção de alimentos a partir do século XX. O nitrogênio apresenta grande variação no número de oxidação nos compostos que forma, indo desde -3 até +5. O fósforo também é importante no cotidiano. Do ponto de vista biológico, é um elemento fundamental na estrutura do DNA, uma das principais moléculas responsáveis pela reprodução de todas as formas de vida na Terra. Além disso, o fósforo tem importância industrial e é muito usado como fertilizante, bem como o nitrogênio. O arsênio, em pequenas quantidades, também é um elemento essencial à vida.

Elementos do grupo 6A – os calcogêneos

Fernando J. Luna

AULA

6

Meta da aula

Apresentar características químicas dos elementos do grupo 6A da tabela periódica.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever equações químicas de reações típicas dos elementos do grupo 6A;
2. desenhar a estrutura cristalina dos compostos de enxofre e de selênio;
3. escrever a fórmula dos compostos típicos formados pelos elementos do grupo 6A.

Pré-requisitos

Para melhor compreensão desta aula, você precisará de uma tabela periódica. É importante rever também os conceitos de ligação de hidrogênio, eletronegatividade, alotropia e anfoterismo.

INTRODUÇÃO

O grupo 6A é formado pelos cinco elementos seguintes: oxigênio, enxofre, selênio, telúrio e polônio. O oxigênio é fundamental para a vida e é um dos elementos mais abundantes na Terra, estando presente tanto na atmosfera quanto na composição da água (rios, oceanos, nuvens e calotas polares) e na litosfera, sob a forma de silicatos, aluminatos, etc. O grupo 6A é formado por três ametais (O, S, Se) e dois semimetais (Te, Po). Esses elementos foram denominados calcogêneos, termo formado pela junção de duas palavras em grego, que são *khalkós*, significando “cobre”, e *-geno*, que carrega a noção de origem ou nascimento. A razão dessa denominação em comum é porque tanto o enxofre como o selênio e o telúrio são encontrados em minerais ricos em cobre.



Mike Munchel

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1306392>

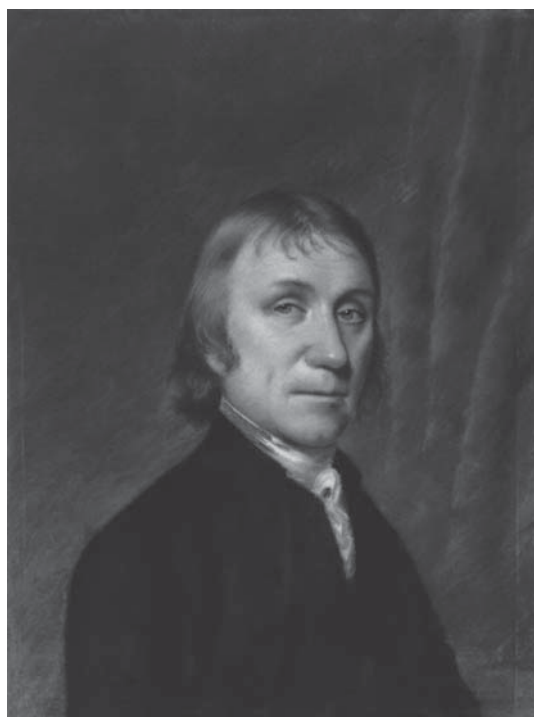


Jesse Therrien

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1290355>

DESCOBERTA E CARACTERÍSTICAS GERAIS

Geralmente se atribui a descoberta do oxigênio ao inglês Joseph Priestley (pronuncia-se “príssli”), porque foi ele quem primeiro fez estudos detalhados sobre o oxigênio puro no final do século XVIII. A identificação do oxigênio levou à derrocada de uma teoria sobre a combustão que era considerada verdadeira até aquela época. De acordo com essa teoria, que não é mais aceita, o processo de queima envolvia uma entidade ou um “princípio” chamado flogisto, que nunca chegou a ser muito bem definido, uma vez que cada estudioso diferente tinha uma definição própria do flogisto. O químico francês Guyton de Morveau (pronuncia-se “guiton de morvô”), por meio de criterioso trabalho de pesquisa, conseguiu provar que a oxidação de um metal resultava num produto que tinha um peso maior do que o metal original e que não havia participação do hipotético “flogisto” nesse tipo de reação. Logo depois, Antoine Lavoisier revolucionou a química provando que o flogisto não existia e que a combustão, ou oxidação, era a combinação de um metal, ou outra substância, com o recém-descoberto gás oxigênio.



Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro: Priestley.jpg>

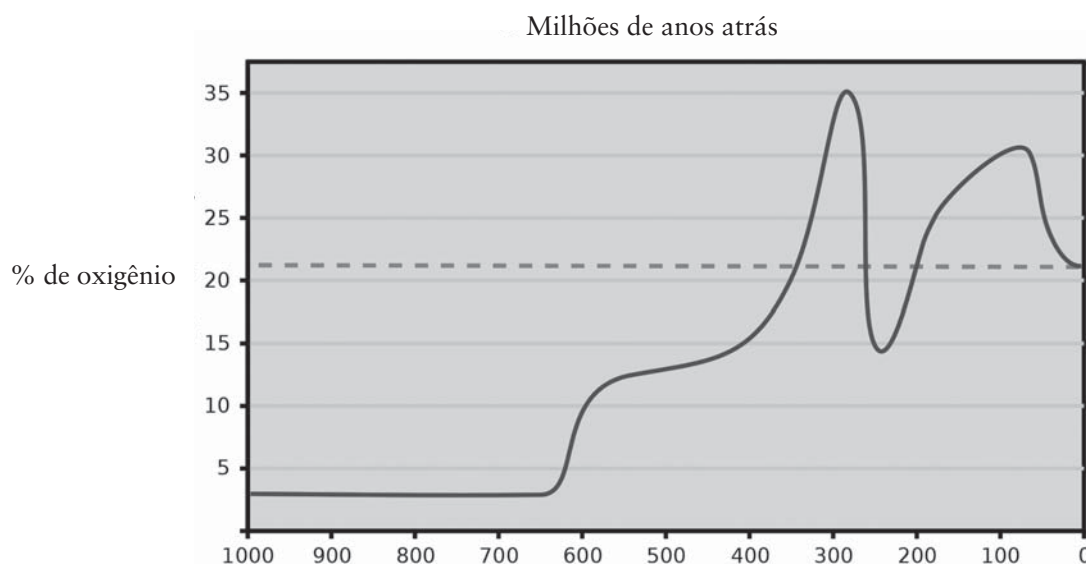
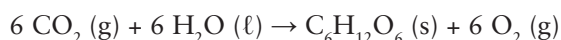


Figura 6.1: Variação da concentração de oxigênio na atmosfera em relação ao tempo.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sauerstoffgehalt-1000mj2.png>

O oxigênio é o elemento mais abundante na crosta terrestre e compõe 23% da atmosfera. Na verdade, a Terra é o único planeta no sistema solar que possui uma atmosfera oxidante. Em Marte, o oxigênio não passa de 0,15% da massa atmosférica, e nos planetas mais distantes o oxigênio é praticamente inexistente. Milhares de anos atrás, a concentração de oxigênio em nossa atmosfera era muito baixa, mas o oxigênio começou a se acumular significativamente quando as plantas terrestres passaram a produzir oxigênio através da fotossíntese, de acordo com a equação que já discutimos na Aula 2 desta disciplina:



As moléculas de oxigênio se apresentam como um gás incolor, insípido e inodoro que pode ser condensado a -183°C , formando um líquido azulado. Assim como o nitrogênio, as moléculas de oxigênio se encontram livres no ar, mas são muito mais reativas do que as de nitrogênio, que estudamos na aula passada. Apesar de possuir um número par de elétrons, a molécula de oxigênio é paramagnética, ou seja, comporta-se como um pequeníssimo ímã, sofrendo interferência quando submetida a um campo magnético. Isso ocorre porque os dois elétrons mais energéticos da molécula de oxigênio encontram-se desemparelhados, ocupando orbitais distintos.

O oxigênio tem um alótropo chamado ozônio, que é formado nas camadas mais altas da atmosfera pelo efeito da radiação solar sobre as moléculas de O_2 . A quantidade de ozônio na atmosfera é, na verdade, muito pequena, e equivale a uma quantidade que formaria uma camada de apenas 3 mm de espessura sobre a superfície da Terra a uma temperatura e pressão normais. O ozônio pode ser preparado em laboratório, bastando disparar uma descarga elétrica no interior de um recipiente contendo oxigênio. O ozônio é um gás azulado que condensa a -112°C para formar um líquido que explode facilmente e que tem um odor característico, ao contrário do oxigênio molecular, que é inodoro.

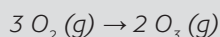
ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Vimos que o ozônio é produzido a partir do oxigênio nas camadas superiores da atmosfera ou em laboratório, pela ação de uma descarga elétrica. Escreva a equação balanceada da formação do ozônio a partir do oxigênio.

RESPOSTA COMENTADA



Essa equação é muito simples de escrever, uma vez que temos somente um reagente e um produto. Pela mesma razão, o balanceamento também não apresenta dificuldade. Lembre-se de que ambos estão no mesmo estado gasoso.

No grupo dos calcogêneos, a eletronegatividade diminui de cima para baixo na tabela periódica, assim como o tamanho dos raios atômico e iônico, que também tende a diminuir. As diferenças entre o oxigênio e o enxofre são comparáveis às diferenças entre o nitrogênio e o fósforo, que estudamos na aula anterior. Os átomos de enxofre são 58% maiores que os de oxigênio, têm uma primeira energia de ionização mais baixa e também uma eletronegatividade menor. As ligações que o enxofre forma com o hidrogênio são muito menos polares que as ligações entre

oxigênio e hidrogênio. Dessa forma, o par de átomos S-H não tende a formar ligações de hidrogênio, e é por isso que H_2S é um gás enquanto que H_2O é um líquido na temperatura ambiente, apesar do menor número de elétrons e do menor peso molecular da água. O enxofre também tem pouca tendência para formar ligações múltiplas e tende mais a formar várias ligações simples com até seis outros átomos, utilizando para isso seus orbitais d.

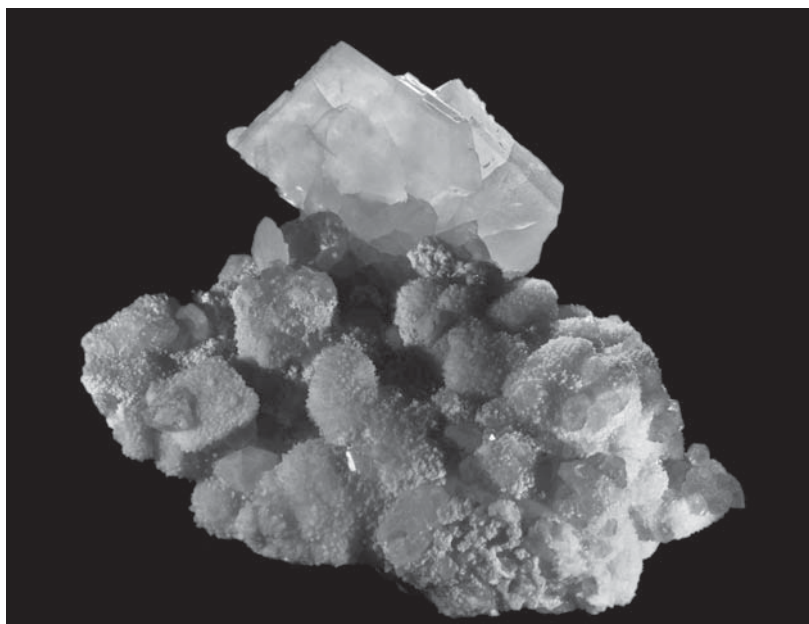


Figura 6.2: Cristais de enxofre podem ser encontrados na superfície perto de vulcões.
Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Soufresicile2.jpg>

Minérios de enxofre são muito comuns na natureza, e o enxofre é um subproduto da extração de alguns metais, como o cobre. O enxofre também é encontrado no petróleo, especialmente no da bacia de Campos, no Rio de Janeiro, que tem de ser tratado por processos de dessulfurização, ou seja, remoção do enxofre, antes de poder ser transformado em combustíveis, plásticos e outros produtos.

O enxofre já era conhecido desde a Antiguidade, mas só foi reconhecido como elemento no século XVIII, por Lavoisier. Enxofre elementar é um sólido amarelo, insípido, quase inodoro, insolúvel em água, não metálico e é formado por moléculas de S_8 em forma de anel.

No estado sólido, essas moléculas de enxofre (S_8) se organizam tridimensionalmente para formar dois tipos de cristais de arranjos espaciais diferentes, denominados *forma rômica* e *enxofre monoclinico*. A forma mais estável em condições normais é o enxofre rômico, que resulta em bonitos cristais amarelos.

Os elementos selênio e telúrio podem ser encontrados na natureza em minérios contendo sulfeto (S^{2-}) e também podem ser extraídos da lama anódica formada durante o refino eletrolítico do cobre. Ambos os elementos podem ser encontrados sob a forma de diferentes alótropos, entre os quais o mais estável é constituído por longas cadeias de átomos. Embora esses alótropos tenham a aparência prateada típica dos metais, são maus condutores de eletricidade. A condutividade do selênio aumenta quando exposto à luz, por isso é usado em células solares, dispositivos fotoelétricos e máquinas de fotocópia. O elemento selênio ocorre também como um sólido vermelho composto por moléculas de Se_8 .

O polônio é um metaloide radioativo de baixo ponto de fusão. O núcleo de seus átomos emite partículas alfa, o que torna o polônio uma útil fonte de radioatividade. Entretanto, o polônio também pode ser usado como veneno, e aparentemente foi a causa da morte de um espião russo que pediu asilo político na Inglaterra em 2005. Acredita-se que ele tenha sido contaminado por ingestão de uma quantidade muito pequena de polônio colocado numa xícara de chá. Ele caiu doente logo depois de ter se encontrado com dois ex-agentes da KGB, o serviço secreto da antiga União Soviética.



Any-Any

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1214621>

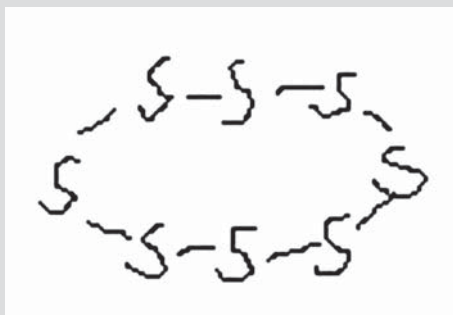
ATIVIDADE



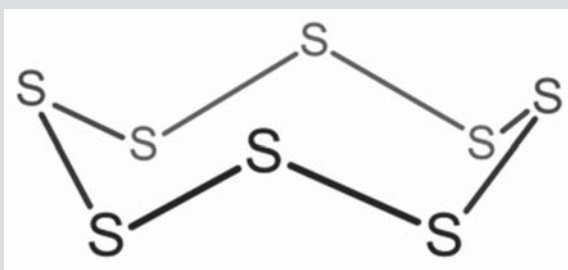
Atende ao Objetivo 2

2. Assim como o selênio, o enxofre forma moléculas em forma de anéis compostos por 8 átomos unidos entre si por ligações covalentes simples. Desenhe a estrutura da molécula de S_8 .

RESPOSTA COMENTADA



O desenho da estrutura deve conter os oito átomos de enxofre representados pelo seu símbolo (S) e unidos por traços simples que correspondem às ligações covalentes. A estrutura também pode ser representada como na figura a seguir. Veja que a estrutura se assemelha a uma coroa:



ÁGUA: COMPOSTO DO GRUPO 6A

Dentre todos os compostos que contêm elementos do grupo 6A, é claro que o mais importante é a água (OH_2). Ela é essencial à vida e é provável que seja imprescindível para a existência de vida em qualquer outro lugar do universo. Uma grande quantidade da água da Terra veio do espaço sob a forma de cometas, que são feitos de gelo, poeira e partículas rochosas, com um tamanho que varia desde algumas centenas de metros até dezenas de quilômetros. Quando a Terra estava terminando de se formar, havia um número enorme de cometas que colidiam frequentemente, trazendo assim enormes quantidades de água para o nosso planeta. Outra fonte da água presente hoje na Terra foram as rochas que entraram na formação das camadas internas do planeta. A água era liberada à medida que esses sólidos derretiam nas profundezas da Terra em formação, e até hoje as erupções vulcânicas são acompanhadas pela emissão de enormes quantidades de vapor d'água.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

3. Sabemos que a água se apresenta na forma líquida em temperatura ambiente por causa das ligações de hidrogênio que são observadas em certos compostos que contêm flúor, oxigênio ou nitrogênio em sua composição. Escreva a fórmula do composto de selênio análogo à água e indique qual seria seu estado físico em temperatura ambiente.

RESPOSTA COMENTADA

O composto de selênio cuja fórmula é análoga à da água é o H_2Se . Assim como o H_2S , outro composto análogo do grupo 6A, o selênio também não forma ligações de hidrogênio e, portanto, deve se apresentar como um gás em temperatura ambiente.



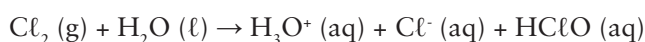
Figura 6.3: Estação de tratamento de água.

Fonte <http://www.sxc.hu/photo/150850>

Antes de chegar às torneiras de nossas casas, a água que consumimos geralmente é tratada em um processo com várias etapas de purificação (**Figura 6.3**). Inicialmente, a água retirada de um rio ou de uma represa é submetida a um borbulhamento com ar para eliminar o mau cheiro dos gases que se encontram dissolvidos, como o H_2S , que tem um forte odor de ovo podre. O aeramento também serve para oxidar alguns compostos orgânicos, transformando-os em CO_2 , e para enriquecê-la com oxigênio e nitrogênio. Em seguida, a adição de cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, reduz a acidez, causa a precipitação de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e outros íons metálicos sob a forma de hidróxidos, e torna a água menos “dura”. Após a cal ser adicionada, transfere-se a água para uma primeira fase de decantação. Nessa etapa, os íons em solução vão lentamente se transformando em um pó muito fino que fica em suspensão, que só vai precipitar com a adição de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de ferro) ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (alúmen). Esses compostos promovem a **COAGULAÇÃO** e **FLOCULAÇÃO** do pó em suspensão, de modo que possa ser filtrado logo em seguida.

COAGULAR significa induzir os íons a se juntarem para formar partículas. Já o processo de **FLOCULAÇÃO** envolve a junção de partículas para formar um gel amorfo que possa ser retido por um filtro.

O alumínio é anfótero e forma íons solúveis $Al(OH)_4^-$ em solução. O dióxido de carbono é muitas vezes adicionado para aumentar a acidez da água, promovendo assim a precipitação do alumínio sob a forma de $Al(OH)_3$ para que seja possível sua remoção por filtração. À medida que o precipitado se acumula lentamente em uma segunda bacia de decantação, o $CaCO_3$ que permanece em suspensão é adsorvido, assim como as bactérias, algas microscópicas e outras partículas. Todo esse material precipitado nas duas etapas de decantação é então recolhido e transferido para uma lagoa a fim de ser eliminado. Em seguida, a água já limpa é passada através de um filtro de areia para remover quaisquer partículas que ainda estejam em suspensão. O pH da água deve ser, neste ponto, levemente básico para prevenir a corrosão dos tubos metálicos que conduzirão a água potável até seu destino final. Finalmente, o cloro é adicionado para desinfetar a água:



O $HClO$ formado com a adição do gás cloro à água é altamente tóxico para a vida bacteriana, que é assim eliminada, tornando a água segura para o consumo humano.

ASPECTOS BIOLÓGICOS

Um ser humano consegue sobreviver sem comida por alguns dias, sem água durante algumas horas ou dias (dependendo da temperatura), mas sem oxigênio a morte é imediata. A cada dia inalamos cerca de 10 mil litros de ar e absorvemos cerca de 500 litros de oxigênio. Este é levado até a superfície do pulmão, onde encontra uma molécula de hemoglobina, formando uma ligação química com cada um dos quatro átomos de ferro presentes na hemoglobina. A localização dos sítios onde os átomos de oxigênio vão se ligar é mostrada na **Figura 6.4**. Observe que algumas cadeias de polipeptídeos são representadas por hélices, e os grupos heme, contendo o átomo de ferro ao centro, são representados por linhas retas.

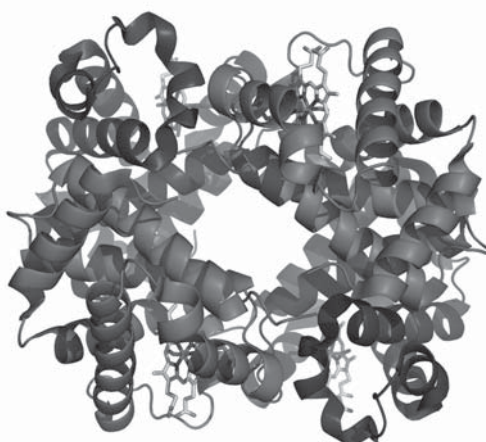


Figura 6.4: Representação da estrutura da macromolécula de hemoglobina.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:1GZX_Haemoglobin.png

O processo de captação do oxigênio pela hemoglobina é surpreendente porque, após a primeira molécula de oxigênio se ligar ao ferro, a adição de uma segunda molécula de oxigênio é facilitada, bem como a adição da terceira e da quarta moléculas. Esse tipo de efeito cooperativo é o oposto do que se observa em equilíbrios químicos comuns, que ocorrem em etapas sucessivas. Nesses casos, as etapas subsequentes são geralmente menos favorecidas. Depois de capturar o oxigênio no pulmão, a molécula de hemoglobina transporta o oxigênio para os músculos e outros tecidos que precisam de energia, onde é transferida para moléculas de mioglobina.

A mioglobina também contém um íon de ferro central e é semelhante a uma das unidades da hemoglobina. A ligação do oxigênio com a mioglobina é mais forte e mais favorecida do que com a hemoglobina, e uma vez que a primeira molécula de oxigênio é removida da hemoglobina, o efeito cooperativo atua novamente, desta vez tornando mais fácil a remoção das moléculas de oxigênio remanescentes. As moléculas de mioglobina armazenam o oxigênio até que este seja necessário na produção de energia de por reação redox com açúcares. Esses açúcares fornecem a energia de que o nosso corpo necessita para sobreviver e funcionar.

No estado de oxidação -2 , a maioria dos compostos contendo enxofre tem odores desagradáveis. Por exemplo, as moléculas que conferem o odor característico da cebola e do alho contêm enxofre nesse estado

de oxidação. No caso da cebola, a molécula responsável pela irritação dos olhos que se sente ao cortá-la tem a fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=S=O}$. O cheiro típico do gás de cozinha é devido ao etanotiol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$) adicionado em pequenas quantidades ao gás natural, que é na verdade inodoro, para que se possa perceber quando há vazamento. Mesmo numa concentração ínfima como 50 partes por bilhão, esses compostos podem ser detectados pelo olfato.

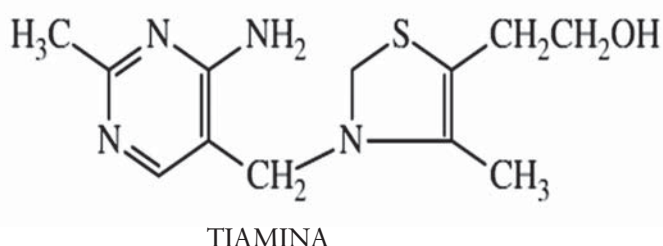


Figura 6.5: Fórmula estrutural da vitamina B1, conhecida também como tiamina.

Importantes aminoácidos como a cisteína e metionina contêm enxofre, assim como a vitamina B1 e a coenzima biotina. Muitos dos antibióticos, como a penicilina, também são substâncias que contêm enxofre.

O selênio é essencial para a saúde porque faz parte de algumas enzimas e aminoácidos, como a selenometionina, por exemplo. Entre outras funções, os compostos de selênio promovem a quebra dos peróxidos que poderiam danificar o citoplasma das células. Infelizmente, esse elemento apresenta um dos mais estreitos intervalos de tolerância. Estudos clínicos estabeleceram que a deficiência de selênio se verifica em níveis abaixo de cerca de 0,05 parte por milhão (ppm) na ingestão de alimentos; mas contrariamente, concentrações acima de 5 ppm podem causar intoxicação crônica. Graves problemas musculares diagnosticados entre os moradores do norte da China foram atribuídos à ingestão de alimentos cultivados em solos deficientes em selênio.

O polônio, como já discutimos anteriormente, é um veneno de poder letal por causa da sua radiatividade, enquanto o telúrio não tem nenhuma função biológica, embora possa ser incorporado por fungos no lugar que o enxofre e o selênio ocupam em aminoácidos.

CONCLUSÃO

Estudamos, nesta aula, os elementos do grupo dos calcogêneos, dentre os quais temos o oxigênio, cujas características físico-químicas diferem bastante dos outros elementos do grupo e que é, sem dúvida, o mais importante deles.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

Com exceção do polônio, que é radiativo, os elementos do grupo 6A formam compostos estáveis com o hidrogênio, como, por exemplo, a água e o gás sulfídrico (também conhecido como sulfeto de hidrogênio), que foram discutidos em nossa aula. Escreva a fórmula dos compostos que cada elemento do grupo 6A forma com o hidrogênio.

RESPOSTA COMENTADA

As fórmulas dos compostos que os elementos do grupo 6A formam com o hidrogênio são: H_2O ; H_2S ; H_2Se ; H_2Te . O manuseio do polônio em laboratório é extremamente perigoso, portanto as propriedades de seus compostos não são facilmente estudadas.

RESUMO

A identificação do elemento oxigênio, no final do século XVIII, foi resultado de pesquisas feitas por cientistas europeus e levou a desdobramentos que culminaram na chamada Revolução Química, em que a teoria do flogisto foi substituída pela teoria de combustão de Lavoisier.

O gás oxigênio representa 23% da atmosfera terrestre, mas nem sempre foi assim. Somente com o surgimento das plantas, que realizam a fotossíntese, há milhares de anos, é que o oxigênio começou a se acumular sobre a Terra. O oxigênio é um gás molecular incolor, insípido e inodoro e tem um alótropo chamado ozônio. As diferenças entre o oxigênio e o enxofre são bem exemplificadas quando comparamos a água com o gás sulfídrico. Apesar de mais pesado que a água, o gás

sulfídrico encontra-se no estado gasoso em temperatura ambiente, enquanto a água é líquida. Isso se deve à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água.

O enxofre já era conhecido desde a Antiguidade, mas só foi reconhecido como elemento no século XVIII, por Lavoisier. O enxofre é amarelo, insípido, insolúvel em água e pode ser encontrado na forma rômica ou como enxofre monoclinico. Os elementos selênio e telúrio podem ser encontrados na natureza sob a forma de diferentes alótropos, entre os quais o mais estável é constituído por longas cadeias de átomos do elemento. O polônio é uma fonte útil de partículas alfa, porque é um elemento radioativo de baixo ponto de fusão.

Dentre os compostos formados por elementos do grupo VI, o mais importante é a água. A água presente na Terra é proveniente da colisão de cometas com o nosso planeta logo depois da sua formação. A água que chega a nossas casas precisa sofrer um tratamento com várias etapas a fim de torná-la segura para o consumo humano. Ca(OH)_2 (cal), $\text{Fe(SO}_4)_3$ (sulfato de ferro), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (alúmen), dióxido de carbono e cloro são os reagentes adicionados à água captada de rios ou reservatórios durante o tratamento.

Halogênios

Fernando J. Luna

AULA

7

Metas da aula

Apresentar as principais características químicas dos elementos do grupo 7A da tabela periódica, que são denominados halogênios.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever equações químicas de reações típicas dos compostos dos halogênios;
2. descrever as principais características físico-químicas de alguns compostos dos halogênios.

Pré-requisito

Para melhor compreensão desta aula, é importante que você recorde os conceitos sobre estrutura atômica, tendências das propriedades na tabela periódica, raio atômico, energia de ionização, eletronegatividade, nomenclatura dos compostos inorgânicos, número de oxidação e íons.

INTRODUÇÃO

Nesta aula, vamos continuar aprendendo sobre os elementos da tabela periódica. Já estudamos os elementos do grupo 1A até o 6A e vimos que, dentro de um mesmo grupo, as características físico-químicas podem ser muito semelhantes ou, às vezes, variar bastante. No caso do grupo 7A, que vamos estudar nesta aula, os elementos são bastante parecidos entre si.

HALOGÊNIOS: QUEM? QUANDO? E DAÍ?...



Chris Baker

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1238452>

Os elementos do grupo 7A são o flúor, o cloro, o bromo, o iodo e o astatínio. São chamados halogênios, palavra derivada do grego que significa “formador de sal”. E, de fato, os halogênios reagem com metais do grupo 1A para formar sais, como o cloreto de sódio, que conhecemos bem, o brometo de potássio, o fluoreto de sódio etc.

Antes de entender as propriedades dos halogênios, vamos falar um pouco sobre a história de como foram identificados esses elementos.

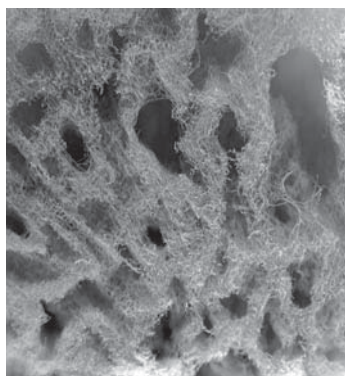
Grupo	17
Período	
2	9 F
3	17 Cl
4	35 Br
5	53 I
6	85 At
7	117 Uus



A palavra *muriático* significa "pertencente a salmoura ou a sal". O **ÁCIDO MURIÁTICO** é ácido clorídrico (HCl) em sua forma de baixa pureza e com concentração variável. Geralmente, o ácido muriático é utilizado na remoção de manchas resultantes da umidade em pisos e paredes de pedras, azulejos, tijolos etc.

No final do século XVIII, os químicos acreditavam que todos os ácidos fossem caracterizados pela presença de oxigênio. Sendo assim, de acordo com a hipótese vigente naquela época, o **ÁCIDO MURIÁTICO** deveria, também, conter oxigênio em sua composição. Quando, em 1774, o químico sueco Carl Scheele (pronuncia-se *chile*) preparou um gás, até então desconhecido, a partir do ácido muriático, e resolveu chamar de ácido muriático deflogisticado, estava, em termos atuais, produzindo o cloro molecular (Cl₂) a partir do ácido clorídrico (HCl). Só que tanto Lavoisier quanto a maioria dos

químicos acharam que se tratava de um composto rico em oxigênio, e não de um elemento novo. Mais de trinta anos depois, Humphry Davy (pronuncia-se *râmfri dêivi*) demonstrou que aquele gás preparado por Scheele era um novo elemento, que chamou de cloro. Com essa constatação, a teoria que atribuía a acidez de um composto à presença de oxigênio teve de ser abandonada.



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/145419>

Carole Nickerson

A descoberta do iodo está ligada ao seu uso medicinal. Durante centenas de anos, os médicos receitavam a ingestão de um remédio feito com esponja-do-mar queimada para curar uma doença chamada bócio, que causa deformação no corpo. O problema é que a ingestão da esponja causava também fortes dores de estômago. Os químicos e farmacêuticos buscaram, então, descobrir qual a molécula presente na esponja que tinha o poder de curar essa doença.

Em 1816, um químico francês chamado J. F. Coindet (pronuncia-se *cuandê*) demonstrou que a cura do bócio era devida ao iodo armazenado na esponja-do-mar e que o mesmo benefício era também proporcionado pelo iodeto de potássio. Por causa dessa descoberta, até hoje o sal de cozinha que compramos no supermercado é chamado sal iodado, porque contém até 1% de KI, adicionado para prevenir o bócio.



Figura 7.1: O bromo é um líquido escuro em temperatura ambiente que exala vapores tóxicos.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Bromine_vial_in_acrylic_cube.jpg

SALMOURA

O nome comum de uma solução aquosa de sal é salmoura, que é usada para conservar alimentos como a azeitona, por exemplo. Na água do mar, 3,5% do peso total são devidos aos íons dissolvidos. Os principais íons encontrados na água do mar são: cloro, sódio, sulfato, magnésio, cálcio, potássio e bromo.

O bromo puro foi isolado pela primeira vez na França, no começo do século XIX, durante um experimento em que o gás cloro foi borbulhado num frasco contendo **SALMOURA** preparada a partir da água do mar. O cloro causou a redução do brometo (Br^-) presente, que se converteu na molécula Br_2 , que se apresenta como um líquido escuro de cheiro forte, mostrado na **Figura 3.1**. A descoberta do bromo foi muito importante para o desenvolvimento do conceito de periodicidade, que você já estudou anteriormente no seu curso de Química Geral. Ao tomar conhecimento das propriedades semelhantes do bromo, do iodo e do cloro, o químico alemão Johann Dobereiner lançou a hipótese das tríades, que foi o primeiro passo para que, anos depois, Dmitri Mendeleev elaborasse a tabela periódica.

Entre 1813 e 1814, Davy provou a existência de um elemento desconhecido em uma série de compostos que analisou. Ele chamou o novo elemento de flúor, mas não conseguiu isolar uma amostra do novo composto. Durante mais de setenta anos, houve inúmeras tentativas de produzir o elemento identificado por Davy, com algumas consequências trágicas. Um laboratório de química pode ser um lugar muito perigoso e pelo menos dois cientistas morreram enquanto trabalhavam na tentativa de isolar uma amostra de flúor.

Foi o químico francês Henri Moissan (pronuncia-se *anri muassan*), com a ajuda de sua esposa, Léonie Lugan, quem finalmente conseguiu isolar o flúor, usando uma corrente elétrica para obter uma amostra pura desse elemento em 1886. Moissan, que recebeu o Prêmio Nobel por isso, foi vítima de envenenamento com ácido fluorídrico e morreu ainda jovem.



Figura 7.2: Cristais de fluorita (CaF_2), um mineral que contém flúor.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Fluorite_crystals_270x444.jpg

A palavra *astatínio* é derivada do termo em grego para "instável", porque o isótopo mais estável desse elemento tem uma meia-vida de somente sete horas. O astatínio foi produzido por reação nuclear pela primeira vez em 1940, a partir do bismuto.

HALOGÊNIOS E SUAS PROPRIEDADES

Vamos agora discutir algumas propriedades físico-químicas dos halogênios. Pela primeira vez desde que estudamos os metais alcalino-terrosos, na Aula 2, encontramos um grupo que não é dividido entre metais e não metais. O grupo dos halogênios é totalmente composto por não metais, apesar de iodo e astatínio provavelmente exibirem alguns indícios de caráter metálico. Por exemplo, em altas pressões, o iodo conduz eletricidade, mas isso é uma exceção. As propriedades dos halogênios, incluindo o iodo, são realmente compatíveis com a sua classificação como não metais.

No arco-íris dos halogênios

Você sabia que um halogênio pode ser identificado pela sua coloração? É isso mesmo. O flúor molecular (F_2) é um gás incolor em condições ambientes. O cloro também é um gás, mas tem uma coloração levemente esverdeada. O bromo é um líquido oleoso, de cor cinza-avermelhada, e o iodo é um sólido preto de aparência metálica.

O bromo é o único elemento não metálico encontrado no estado líquido em temperatura ambiente. Os valores de pressão de vapor do bromo e do iodo são altos. Portanto, uma nuvem de vapores tóxicos escapa do recipiente que contém bromo assim que ele é destampado. Quando se aquecem levemente cristais de iodo, vapores tóxicos de cor violeta também emanam dos cristais. Como mostra a **Figura 3.3**, apesar de ter aparência metálica (veja discussão sobre metais no começo da Aula 1), as propriedades químicas do iodo são típicas dos não metais.

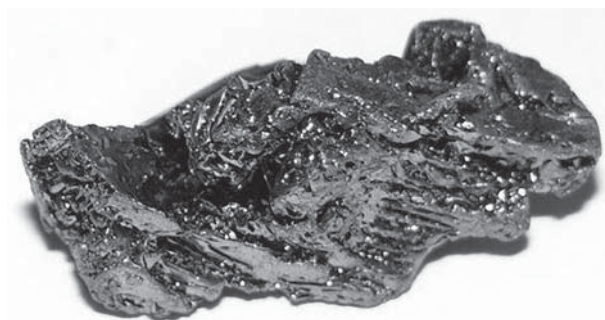
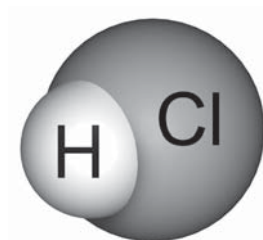


Figura 7.3: Mesmo sendo um não metal, o iodo (I_2) em estado sólido tem o brilho típico dos metais.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Iod_kristall.jpg

O astatínio é o elemento mais pesado entre os halogênios e é radioativo, com seus isótopos apresentando tempos de meia-vida muito curtos, que emitem intensas radiações até decair. É provável que o astatínio seja o elemento mais raro na natureza, sendo estimado que a quantidade de astatínio que pode ser encontrada em uma camada de 1km de espessura na crosta terrestre seja de no máximo 44mg. Apesar disso, a química austríaca Berta Karlik e sua assistente Trudy Beinert conseguiram provar a existência do astatínio na natureza.

Conhecendo seus elementos



Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Hydrogen-chloride-3D-vdW-labelled.png>

Vamos começar discutindo alguns dos compostos mais importantes formados pelo cloro. Em seguida, abordaremos outros aspectos dos elementos do grupo 7A.

O ácido clorídrico é um produto químico industrial muito importante usado em processos de purificação da glicose e do xarope de milho usado em refrigerantes, por exemplo.

O corpo humano acumula ácido clorídrico no estômago, uma vez que ele é necessário na digestão dos alimentos. Pessoas que sofrem de uma doença rara que impede a produção normal desse ácido no estômago são obrigadas a ingerir uma cápsula contendo uma solução diluída do ácido juntamente com a refeição.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. O ácido clorídrico é a solução aquosa do gás chamado cloreto de hidrogênio. Quando esse gás é borbulhado num recipiente contendo água, a molécula de HCl se quebra, tornando a solução fortemente ácida. Escreva a equação química que descreve essa quebra.

RESPOSTA COMENTADA

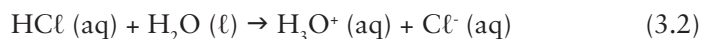
Trata-se de uma simples reação de dissociação de um ácido, que você já estudou anteriormente em Química Geral e em Química Analítica. Ainda consegue se lembrar? Aqui está:



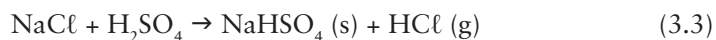
O cloreto de hidrogênio (HCl) é extremamente solúvel em água. Tanto que 38% da massa de uma amostra de ácido clorídrico concentrado são HCl , e o resto é água, resultando numa concentração igual a 12 mol.L^{-1} . O ácido clorídrico concentrado é um líquido incolor, com forte odor ácido devido às moléculas de HCl no estado gasoso que chegam até nós por causa do equilíbrio mostrado pela reação 3.1:



Outro equilíbrio importante que você deve notar é entre a molécula de HCl e o íon cloreto dissociado. Na reação 3.2, o equilíbrio está todo deslocado para a direita, o que significa que a acidez do HCl é forte:



No laboratório, o método mais comum de obtenção do ácido clorídrico é reagir cloreto de sódio com ácido sulfúrico, como mostra a reação 3.3, a uma temperatura de 150°C :

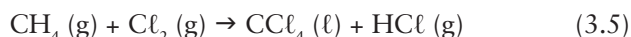


A mistura resultante é então aquecida até 550°C para completar a reação. O gás produzido é borbulhado em água para formar o ácido clorídrico concentrado. Esse método também é usado na indústria,

assim como a reação direta do cloro molecular (Cl_2) com o hidrogênio molecular (H_2), apresentado na reação 3.4:



Entretanto, a maior parte do ácido clorídrico produzido industrialmente é subproduto de outros processos, como, por exemplo, a síntese do tetracloreto de carbono da reação 3.5:



No que se refere à estabilidade dos compostos formados por pelo menos um halogênio, podemos dizer que:



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1230836>

Ricardo Perina

- O cloro forma óxidos variados que são bastante instáveis quimicamente e tendem a ser compostos explosivos. O dióxido de cloro, por exemplo, é um gás amarelo, que se condensa a 11°C para formar um líquido vermelho, que geralmente é diluído em dinitrogênio ou dióxido de carbono, por motivo de segurança, para ser usado como poderoso agente

oxidante. Por exemplo, no branqueamento da farinha para fazer pão, o dióxido de cloro é 30 vezes mais eficaz do que o cloro molecular. Grandes quantidades de dióxido de cloro também são usadas na forma de soluções aquosas diluídas para branqueamento da celulose de madeira na fabricação do papel. Para esse propósito, é superior ao cloro, porque o dióxido alveja sem formar resíduos clorados muito danosos ao meio ambiente. De forma semelhante, o dióxido de cloro está sendo cada vez mais utilizado no tratamento da água potável, porque não resulta na adição de cloro aos hidrocarbonetos que estão presentes na água.

- O número de oxidação do flúor é sempre -1, enquanto que os outros halogênios podem assumir números de oxidação iguais a -1, +1, +3, +5 e +7. Esse comportamento diferente do flúor pode ser explicado pelo seu tamanho, que é bem pequeno em comparação com os outros átomos, e por sua eletronegatividade, que é a mais alta de todos os elementos.

- O único composto estável formado por oxigênio e flúor é o gás amarelado chamado difluoreto de oxigênio. Esse composto é interessante porque o oxigênio é encontrado com número de oxidação igual a +2. Você já sabe que geralmente o oxigênio tem número de oxidação -2, como na água, por exemplo.

Comportamento anômalo do flúor

Assim como o primeiro elemento de outros grupos da tabela periódica, o flúor também difere muito dos outros elementos de seu grupo. O comportamento anômalo do flúor pode ser explicado por quatro características suas, que são enumeradas a seguir. O átomo de flúor tem um tamanho que é bem pequeno em comparação com os outros átomos, sua eletronegatividade é muito alta (a maior de todos os elementos), a energia de dissociação da ligação F-F é relativamente baixa e o átomo de flúor não tem orbitais “d” de baixa energia na camada de valência.

O flúor é o elemento mais reativo entre os halogênios, devido à baixa energia de dissociação da ligação F-F. A energia de ligação é baixa por causa das forças de repulsão entre elétrons não ligantes nos átomos de flúor, que são relativamente pequenos, e também por ser impossível formar ligações múltiplas, devido à ausência de orbitais “d”.

Devido ao seu pequeno tamanho e à sua alta eletronegatividade, o flúor forma ligações de hidrogênio em seus compostos. Essas ligações de hidrogênio são representadas por linhas pontilhadas na **Figura 3.4** para o ácido fluorídrico (HF) no estado sólido. Pela mesma razão, HF pode formar ânions HF_2^- , como, por exemplo, no composto fluoreto de hidrogênio e potássio, cuja fórmula é KHF_2 . Outros ácidos, como, por exemplo, o ácido clorídrico, não formam compostos desse tipo, porque não se observa a presença de ligações de hidrogênio.

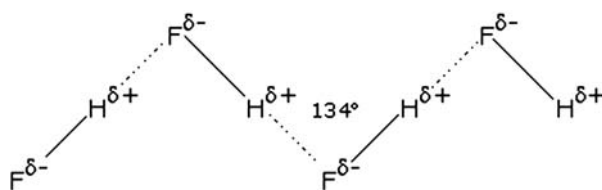


Figura 7.4: Ligações de hidrogênio, representadas por linhas pontilhadas, se formam entre moléculas de ácido fluorídrico por causa do dipolo (o delta menos, δ^- , indica o polo negativo) presente nas moléculas.

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 2**

2. Você já aprendeu, em Química Geral, a diferença entre um ácido forte e um ácido fraco. Sugira uma possível razão para explicar o fato de que o HF é um ácido fraco, enquanto que os outros ácidos dos halogênios são ácidos fortes (HCl, HI e HBr).

RESPOSTA COMENTADA

Quanto maior for a dissociação de um ácido de Brønsted em H^+ e seu respectivo ânion, mais forte será considerada sua acidez. Vimos que o HF é o único dentre os ácidos citados que forma ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio podem ser apontadas como uma possível razão para o grau limitado de dissociação e, portanto, a acidez mais baixa do HF, comparada com a dos outros ácidos

O flúor assume somente o estado de oxidação -1 porque não pode haver expansão do seu octeto, ou seja, o flúor só pode usar os orbitais s e p para fazer ligações covalentes. Por outro lado, cloro, bromo e iodo formam ligações múltiplas, usando os orbitais d vazios.

Devido ao seu pequeno tamanho e à sua eletronegatividade alta, o acúmulo de carga excessiva sobre o átomo central é evitado. Por isso, o flúor é capaz de estabilizar um estado de oxidação mais alto em outros elementos, por exemplo, SF_6 , IF_7 etc.

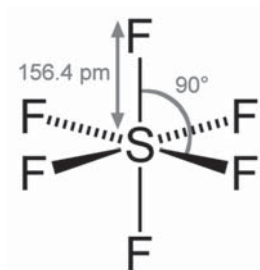


Figura 7.5: Estrutura da molécula de hexafluoreto de enxofre.

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sulfur-hexafluoride-2D-dimensions.png>

ASPECTOS BIOLÓGICOS

Vamos agora discutir alguns aspectos biológicos dos elementos do grupo 7A que são estáveis, ou seja, o flúor, o cloro, o bromo e o iodo. Como vimos, o astatínio é um elemento radiativo e raríssimo na natureza.

Cloro

O elemento cloro é fundamental para a vida animal, mas alguns compostos contendo cloro podem ser extremamente nocivos. A presença de íons de cloro nos fluidos do corpo serve para contrabalançar a presença do sódio e do potássio e, portanto, tem um papel fundamental na manutenção do equilíbrio iônico no corpo dos animais. Entretanto,



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1045689>

compostos de carbono que contêm átomos de cloro unidos por ligação covalente, os chamados organoclorados, podem ser altamente nocivos à vida. Os exemplos mais notáveis são o DDT e os PCBs. O DDT, que significa dicloro-difenil-tricloroetano, foi o primeiro pesticida a ser usado em larga escala, principalmente para o combate aos mosquitos que transmitem a malária e o tifo. Atualmente, entretanto, o uso do DDT é proibido, porque pode causar câncer em seres humanos e porque é prejudicial à vida animal, especialmente aos pássaros.

As bifenilas policloradas (PCBs) são uma classe de compostos orgânicos contendo de um a dez átomos de cloro ligados a uma bifenila (uma molécula composta de dois anéis de benzeno conectados). As PCBs, vendidas no Brasil com o nome comercial de Ascarel, foram amplamente utilizadas como **FLUIDO DIELÉTRICO** em transformadores, capacitores e refrigeradores durante o século XX. Devido à toxicidade do PCB e ao fato de que não se degrada facilmente, desde 1981 sua venda é proibida no Brasil. Mas o uso nas máquinas que já funcionavam com PCBs continua permitido, às vezes com sérias consequências. O vazamento de 400 litros de Ascarel de dois transformadores no Rio de Janeiro em 1996 causou a intoxicação de nove pessoas, inclusive uma criança, que morreu depois de surgirem manchas vermelhas em seu corpo logo depois do acidente.

FLUIDO DIELÉTRICO

Líquido que não conduz corrente elétrica em condições normais, usado para resfriar e isolar partes de equipamentos elétricos, como transformadores.

Bromo

Quantidades muito pequenas de bromo parecem ser fundamentais para o funcionamento de certas enzimas. Em meados do século XIX, cientistas descobriram que os brometos de potássio e de sódio funcionam como agentes depressores do sistema nervoso central. Por isso, esses brometos foram muito utilizados como sedativos leves e até mesmo no tratamento da epilepsia durante quase cem anos. Mas hoje em dia, os brometos foram substituídos por medicamentos mais avançados.

Iodo



Melodi T

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/503946>

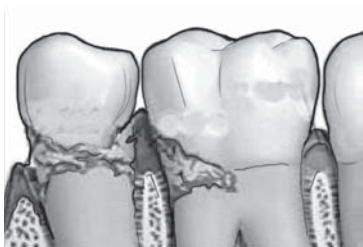
Cerca de três quartos de todo o iodo no corpo humano se encontram na glândula tireoide, onde são produzidos hormônios fundamentais para a regulação do crescimento, das funções musculares e da reprodução. Uma disfunção dessa glândula pode levar a um inchaço na região do pescoço, provocado pela tentativa de maximizar a absorção da pouca quantidade de iodo disponível, como mostra a **Figura 3.6**. O problema pode ser prevenido com o uso do sal iodado, ou seja, a adição de iodo ao cloreto de sódio usado como sal de cozinha.



Figura 7.6: Bócio é o aumento do volume da glândula tireoide causado por problemas de absorção e fixação de iodo.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Kone_med_stor_struma.jpg

Flúor



Altas concentrações de flúor são extremamente tóxicas porque competem com o íon hidróxido em reações enzimáticas essenciais para a manutenção da vida. Por outro lado, desde o início do século XX já se sabe que basta haver 1 ppm (parte por milhão) do íon fluoreto na água tratada para que o número de cáries dentárias na população seja reduzido de forma significativa. Nesse caso, como já discutimos na Aula 2, sobre os metais alcalinoterrosos, o fluoreto substitui o hidróxido na apatita, formando um sólido cristalino mais forte, capaz de resistir ao ataque ácido à superfície dos dentes.

Será que você está recebendo a quantidade de flúor adequada?

Zsuzsanna Kilian



Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/966608>

Sabia que se a água que você bebe contiver flúor somente a escovação regular utilizando um creme dental com flúor será suficiente para que você tenha dentes saudáveis e com um baixo risco de cáries? A água que bebemos influencia nossa saúde dental. Se a água que ingerimos não for fluoretada nem contiver uma quantidade suficiente de flúor natural (uma parte em um milhão), então, é indicado (pelos profissionais da área) que tomemos suplementos de flúor diariamente. Para saber a quantidade de flúor ingerida, basta ligar para a empresa de água local, caso você consuma água de uma rede pública de abastecimento. Porém, você também pode analisar sua água em um laboratório de teste ambiental independente que ofereça esse tipo de serviço.



Sigurd Decroos

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1169209>

CONCLUSÃO

Espero que esta aula tenha ajudado você a refletir sobre a importância dos halogênios em nosso cotidiano, do ponto de vista biológico e do ponto de vista prático. Afinal de contas, vimos que eles são usados pelo homem em várias aplicações. Entender a química desses elementos, que formam um dos grupos mais representativos da tabela periódica, é fundamental no nosso curso de Química Inorgânica descritiva.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 2

Calcule o número de oxidação dos elementos do grupo 7A nos seguintes compostos: Br_2 , IF_7 e HCl .

RESPOSTA COMENTADA

Sabemos que toda substância simples apresenta número de oxidação igual a zero, que é o caso do bromo elementar. Estudamos nesta aula que o número de oxidação do flúor é sempre -1. Então, esse vai ser o número de oxidação do flúor no heptafluoreto de iodo. E como há 7 átomos de flúor nesse composto, o número de oxidação do iodo será igual a +7. O cloro no ácido clorídrico tem o número de oxidação típico dos halogênios, que é -1, enquanto que o hidrogênio será +1.

RESUMO

Os halogênios foram identificados ou isolados entre o final do século XVIII e a primeira metade do século XIX por cientistas europeus. Em temperatura ambiente, o flúor e o cloro são encontrados no estado gasoso, enquanto que o bromo é líquido e o iodo é um sólido de aparência metálica, apesar

de ter todas as características químicas de um típico ametal. O astatínio é um elemento radiativo e muitíssimo raro.

Tanto industrialmente quanto fisiologicamente, o ácido clorídrico é um dos produtos químicos mais importantes. Óxidos de cloro são usados no branqueamento de celulose e na purificação da água.

Apenas 1 ppm (parte por milhão) de flúor é adicionada à água potável para prevenção de cáries dentárias. Concentrações altas do íon fluoreto são muito tóxicas. Átomos de cloro ionizados são essenciais para o funcionamento do corpo dos animais, mas moléculas orgânicas que contêm, cloro ligado covalentemente podem ser extremamente venenosas.

É provável que o bromo seja um micronutriente essencial à vida. Mas temos certeza de que o iodo é essencial, tanto que o sal que consumimos na cozinha contém, como regra, 1% de KI para prevenir graves problemas na glândula tireoide.

Algumas características do flúor o tornam um elemento com propriedades bem distintas dos demais halogênios: o flúor é o elemento com a maior eletronegatividade, seu raio é muito pequeno e não há orbitais "d" de energia acessível para formar ligações.

Elementos do grupo 8A

Fernando J. Luna

AULA 8

Meta da aula

Apresentar as principais características químicas dos elementos do grupo 8A da tabela periódica, os gases nobres.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer a baixa reatividade dos elementos deste grupo;
2. escrever equações químicas de reações típicas dos gases nobres;
3. calcular o número de oxidação de compostos dos gases nobres.

Pré-requisitos

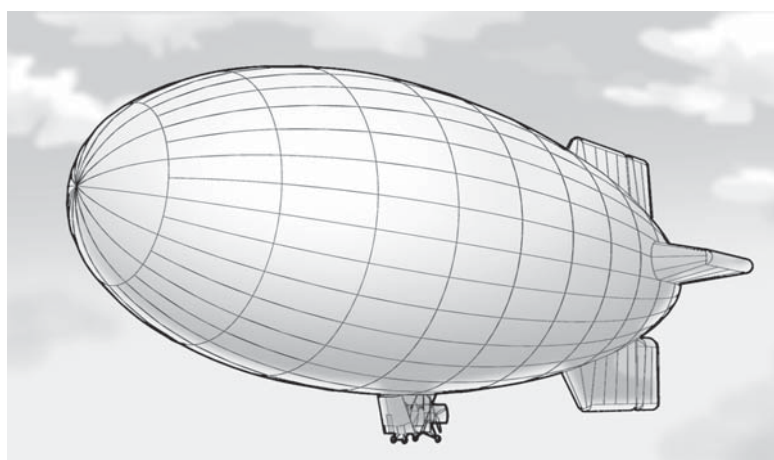
Para melhor compreensão desta aula, é importante que você relembre a Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência. Além disso, você precisa recordar os conceitos de radioatividade, isótopo, reação nuclear e de decaimento espontâneo, que você estudou nos Cursos de Química Geral e em Físico-Química.

INTRODUÇÃO

1	² He
2	¹⁰ Ne
3	¹⁸ Ar
4	³⁶ Kr
5	⁵⁴ Xe
6	⁸⁶ Rn

O grupo formado por hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio e radônio, situados na extrema direita da tabela periódica, são os elementos do grupo 8A. Os gases nobres, como são geralmente chamados, são elementos muito semelhantes entre si e receberam esse nome porque, inicialmente, parecia que eram elementos quimicamente inertes, ou seja, que não formavam compostos, e que só existiriam sob a forma de átomos livres.

Atualmente, hélio e neônio são ainda considerados quimicamente inertes, mas o primeiro composto de xenônio foi sintetizado no laboratório há mais de cinquenta anos. Compostos de criptônio também já foram preparados, e a síntese do primeiro composto de neônio foi anunciada no ano de 2000. Embora se saiba que o radônio também possa formar compostos, esse elemento é na verdade um gás radioativo pesado e denso.



Andre Leme

Figura 8.1: Sendo muito pouco denso, o hélio é usado para encher balões.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/270916>

UM POUCO DE HISTÓRIA

Desde 1785, os químicos e físicos já sabiam que o ar atmosférico continha alguma coisa a mais do que oxigênio e nitrogênio. Mas somente 100 anos depois é que o cientista escocês William Ramsay conseguiu demonstrar a existência de um novo gás, utilizando a técnica de espectrofotometria (que já discutimos em nossas primeiras aulas e no curso de Química Analítica).

Como cada elemento tem um espectro único e diferente de todos os outros elementos, o gás que produzia o espectro desconhecido observado por Ramsay tinha que ser um elemento novo. Ele deu a esse novo gás o nome de argônio, baseado na palavra grega para “inativo”. Ramsey também sugeriu que esse novo elemento poderia ser membro de um grupo na tabela periódica ainda totalmente desconhecido.

Na verdade, outro elemento do grupo 8A já tinha sido descoberto, nessa época, mas não em nosso planeta. Observações do espectro do sol tinham mostrado algumas linhas que não pertenciam a nenhum elemento conhecido naquela época. Esse novo elemento foi chamado hélio, porque em grego, a palavra para sol é *helios*. O elemento foi isolado pela primeira vez na Terra em 1894, a partir de minérios de urânio. Alguns anos mais tarde, foi descoberto que o hélio se forma durante o decaimento radioativo do urânio.

Em temperatura ambiente, todos os elementos do grupo 8A são gases monoatômicos que não apresentam cor nem cheiro. Os gases nobres não sofrem combustão e constituem o grupo menos reativo de toda a tabela periódica. Os pontos de ebulição e de fusão muito baixos dos gases nobres indicam que as forças de dispersão, que são responsáveis pela coesão dos átomos nas fases sólida e líquida, são muito fracas no caso dos elementos do grupo 8A.

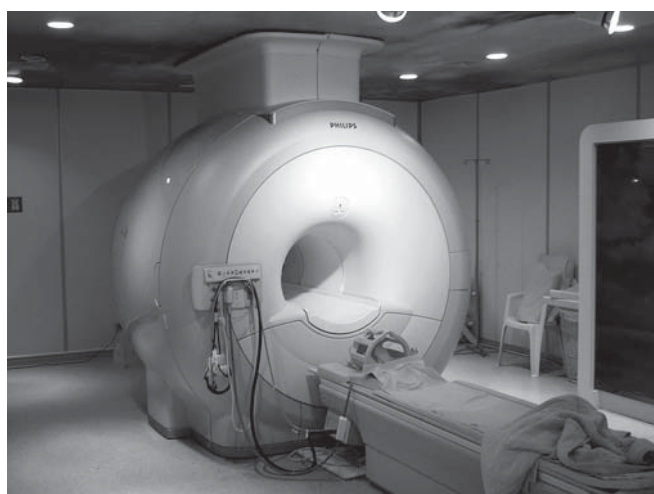


Figura 8.2: Por causa de seu baixo ponto de ebulição, o hélio é usado como gás refrigerante em aparelhos de tomografia por ressonância magnética nuclear.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Modern_3T_MRI.JPG

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 1**

1. Você já deve ter ouvido falar que ouro e prata são considerados “metais nobres”. São chamados assim porque exibem uma reatividade limitada e não sofrem corrosão facilmente. De que forma essa qualificação pode ser relacionada com o nome do grupo dos elementos do grupo 8A?

RESPOSTA COMENTADA

Os elementos do grupo 8A são chamados de gases nobres porque não reagem facilmente com outros elementos da tabela periódica, assim como o ouro e a prata.

Tabela 8.1: Quando foram sintetizados os primeiros compostos dos gases nobres

Elemento	Composto	Ano da primeira síntese
Hélio	Não existem compostos conhecidos	-
Neônio	Não existem compostos conhecidos	-
Argônio	HArF	2000
Criptônio	KrF ₂	1963
Xenônio	XePtF ₆	1962
Radônio	Não forma compostos estáveis	-

A mais importante fonte de hélio é o gás natural de petróleo (GNP) extraído na América do Norte, que pode conter até 8% de hélio. Entre todos os gases encontrados na natureza, o hélio é o que tem o ponto de ebulição mais baixo. Essa propriedade facilita muito a sua separação dos outros gases, pelo resfriamento do GNP até uma temperatura em que todos os outros gases já se encontram no estado líquido (77K), permitindo que o hélio quase puro seja recolhido. Muitos milhões de metros cúbicos de hélio são produzidos dessa forma a cada ano.

Os outros gases nobres (com exceção do radônio) são obtidos a partir do ar liquefeito, que pode ser separado em nitrogênio líquido (ponto de ebulição: 77K) e oxigênio (90K) por destilação fracionada. Hélio e neônio são encontrados na fração de nitrogênio e argônio, criptônio e xenônio junto com o oxigênio.



Andrew Marx

Figura 8.3: Luz produzida pela passagem de corrente elétrica em um tubo contendo neônio.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1217438>

O gás nobre mais barato é o argônio, muito usado como atmosfera inerte para o estudo de reações químicas em laboratórios e em processos metalúrgicos que demandam altas temperaturas. Também é usado para encher lâmpadas incandescentes, que têm de ser 100% livres de oxigênio, caso contrário, o filamento incandescente não resiste à passagem da corrente elétrica e queima.

Uma propriedade dos gases nobres muito aproveitada em nosso dia a dia é a de emitir luz de cor viva quando se passa uma descarga elétrica através deles dentro de um tubo. O espectro de emissão do neônio, por exemplo, é responsável pelo brilho vermelho-alaranjado dos anúncios luminosos, como na **Figura 8.3**. Os outros gases nobres também são usados nesse tipo de fonte de luz e a cor emitida vai depender do gás utilizado.

Até a síntese do primeiro composto contendo xenônio, o comportamento químico dos elementos do grupo 8A era caracterizado apenas pela formação de hidratos. Por exemplo, cristais com uma composição próxima de $\text{Xe}_6\text{H}_2\text{O}$ podem ser formados se o xenônio for dissolvido em água sob pressão e a solução for resfriada abaixo de zero grau. Sob aquecimento, esses cristais liberam imediatamente o xenônio, que volta ao estado gasoso. Nesses cristais, não há interação química entre o gás nobre e a molécula de água, uma vez que os átomos do gás estão

simplesmente presos em “gaiolas” de dimensões muitíssimo pequenas, formadas no interior dos cristais de gelo pelas moléculas de água unidas por ligações de hidrogênio. Uma substância em que moléculas ou átomos estão presos no interior de outras moléculas num cristal é chamada de *clatrato*. Essa palavra vem do latim, em que *clathratus* significa “fechado atrás das grades”.



Figura 8.4: Cristais de tetrafluoreto de xenônio.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Xenon_tetrafluoride.JPG

Os gases nobres têm uma configuração eletrônica extremamente estável, com seus orbitais de valência inteiramente preenchidos com elétrons. Isso faz com que esses elementos sejam relativamente inertes, existindo como gases monoatômicos na temperatura ambiente. Entretanto, em 1933, o químico americano Linus Pauling postulou que os gases nobres mais pesados poderiam formar moléculas estáveis, tais como óxidos e fluoretos. Segundo sua teoria, os elétrons de valência dos gases nobres mais pesados poderiam formar ligações químicas porque se encontram blindados pelos elétrons do cerne e, portanto, ligados menos fortemente ao núcleo. Durante anos após o desafio teórico lançado por Pauling, os químicos inorgânicos tentaram sintetizar esses compostos, mas sem nunca conseguir chegar a qualquer composto estável.

Foi por causa das inúmeras tentativas sem sucesso, que os cientistas passaram a acreditar que os gases nobres não podiam formar ligações químicas, e justificavam essa crença com o argumento do octeto completo, presente entre todos os gases nobres, exceto o hélio, que só tem dois elétrons.

Entretanto, os químicos já sabiam muito bem que os elementos não metálicos localizados abaixo do segundo período da tabela periódica não obedecem à regra do octeto e formam compostos que resultam em um número maior do que oito elétrons ao redor do átomo central, como você estudou em Química Geral.

O mito de que os gases nobres não formavam compostos foi ensinado aos estudantes de Química, até que Neil Bartlett, em 1962, preparou, em seu laboratório no Canadá, o primeiro composto contendo um átomo de gás nobre, o hexafluoroplatinato de xenônio, XePtF_6 .

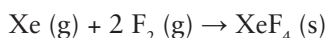
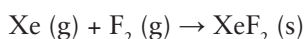
Trabalhando em conjunto com seus estudantes de pós-graduação, Neil Bartlett descobriu que o hexafluoreto de platina (PtF_6) era um agente oxidante tão forte que conseguia remover um elétron do oxigênio molecular para formar um composto iônico. Esse curioso composto de oxigênio continha um cátion e um ânion, e sua fórmula foi determinada como sendo O_2PtF_6 . Ao consultar uma tabela de potenciais de ionização de diferentes gases, Bartlett percebeu que o potencial de ionização do xenônio era quase igual ao do oxigênio molecular. Baseado nesse fato, teve a ideia de sintetizar um composto contendo xenônio. Se a quantidade de energia necessária para oxidar o xenônio fosse semelhante à energia para oxidar o O_2 , então o PtF_6 também seria capaz de oxidar o Xe para formar um composto análogo ao O_2PtF_6 . Para realizar a síntese de um composto até então considerado impossível de existir, ele usou uma amostra de gás xenônio, e mandou construir um equipamento de vidro especial para misturar o gás xenônio com os vapores de PtF_6 . Quando o gás e os vapores entraram em contato, um sólido amarelo brilhante, de composição XePtF_6 , foi formado. Assim que a notícia da síntese de um composto contendo um gás “inerte” se espalhou entre os cientistas, logo começou uma “corrida” para ver quem conseguia sintetizar mais compostos dos outros gases nobres. Dessa forma, rapidamente ficou provado que o xenônio e outros gases nobres são capazes de reagir diretamente com flúor, e uma série de novos compostos foi preparada.

Depois que o XePtF_6 foi sintetizado, vários compostos diferentes contendo argônio, xenônio e criptônio foram imaginados por químicos teóricos e, em seguida, preparados nos laboratórios. Em princípio, não podemos descartar a possibilidade de que o hélio e o neônio também se tornem reativos se as condições adequadas forem identificadas. Mas, por enquanto, esses dois gases nobres mais leves continuam a ser os últimos elementos de longa duração da tabela periódica que não formam nenhum composto químico estável. O elemento radioativo radônio tem uma meia-vida muito curta e rapidamente se transforma em outros elementos químicos ao sofrer decaimento natural.

XENÔNIO EM FOCO

São conhecidas dezenas de compostos contendo gases nobres, embora o número ainda seja bem pequeno em comparação com os outros grupos da tabela periódica. A maioria dos compostos estáveis que têm elementos do grupo 8A são os de xenônio, combinando elementos altamente eletronegativos, como flúor, oxigênio e cloro. Alguns compostos com ligações Xe-N, C-Xe e mesmo Xe-Cr já foram também sintetizados.

O xenônio reage com o flúor da seguinte forma:



O produto dessa reação entre o gás xenônio e o gás flúor vai depender da razão molar dos reagentes e das condições de temperatura e pressão durante a reação, mas em geral, altíssimas pressões parciais de F_2 são necessárias para formar o hexafluoreto de xenônio.

Os três tipos existentes de fluoretos de xenônio são sólidos brancos estáveis em baixas temperaturas e não se decompõem facilmente nos respectivos elementos. Ou seja, sua energia livre de formação é negativa a 25°C. Não há nada de excepcional na estrutura da molécula ou nas ligações químicas nos compostos de xenônio. Na verdade, os três compostos são isoeletrônicos com os ânions formados entre flúor e iodo, cujas estruturas são bem conhecidas.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 2

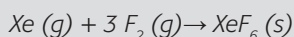
2. Escreva a equação para a reação entre o xenônio e o flúor que forma o hexafluoreto de xenônio.



Cierpki

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1094969>

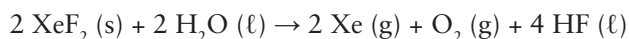
RESPOSTA COMENTADA



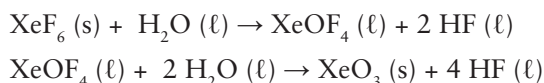
Nesta reação são necessários três mols de flúor para que seja balanceada a equação.

As formas da molécula de difluoreto de xenônio e da molécula de tetrafluoreto de xenônio estão totalmente de acordo com as regras da Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência (VSEPR), que você já estudou em Química Geral e em Química Inorgânica. O hexafluoreto de xenônio, com um par isolado e seis pares de elétrons em ligações ao redor do átomo de xenônio deve, portanto, assumir a geometria pentagonal bipiramidal, a exemplo do heptafluoreto de iodo (IF₇).

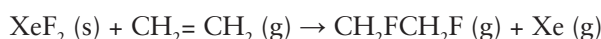
Todos os fluoretos sofrem hidrólise em água, como por exemplo, o difluoreto de xenônio, que é reduzido a gás xenônio quando em contato com água:



Inicialmente, o hexafluoreto de xenônio é hidrolisado ao tetrafluoreto óxido de xenônio, que em seguida sofre hidrólise novamente e se transforma em trióxido de xenônio:

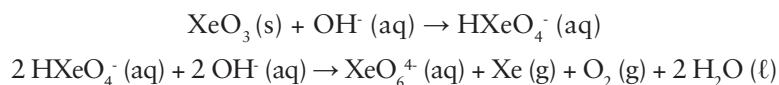


Os fluoretos são fortes agentes de fluoretação. Por exemplo, difluoreto de xenônio pode ser usado para fluoretar ligações duplas em compostos orgânicos. Trata-se de um excelente agente de fluoretação porque é totalmente inofensivo ao meio ambiente, uma vez que o gás inerte xenônio pode ser facilmente separado dos produtos:



O xenônio forma dois óxidos: o trióxido e o tetróxido de xenônio. O trióxido de xenônio se apresenta na forma de um sólido incolor, deliquescente, explosivo, que é um agente oxidante muito forte, apesar de suas reações serem geralmente muito lentas por causa da cinética. A geometria da molécula de trióxido de xenônio é trigonal piramidal por causa do par eletrônico isolado que tem, seguindo rigorosamente as regras da Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência. A curta distância entre os átomos na molécula indica a existência de ligações múltiplas, que são formadas pela sobreposição dos orbitais 2p completos do oxigênio e orbitais 5d vazios do xenônio.

O trióxido de xenônio reage facilmente com uma solução alcalina diluída, produzindo o íon hidrogenoxenato, HXeO_4^- . Entretanto, esse íon não é estável e uma reação de desproporcionamento leva à produção do gás xenônio e do íon perxenato, XeO_6^{4-} , de acordo com as equações:



Álcalis e sais de metais alcalinos contendo o íon perxenato podem ser cristalizados, resultando em sólidos estáveis e incolores. Na molécula do íon perxenato, o xenônio é rodeado por seis átomos de oxigênio formando uma estrutura octaédrica. O íon perxenato é um dos mais fortes agentes oxidantes que existem, mas isso é de se esperar, uma vez que o xenônio se encontra no estado de oxidação formal 8+.

O tetróxido de xenônio é preparado por adição de ácido sulfúrico concentrado sobre o perxenato de bário sólido:



O tetróxido de xenônio produzido é um gás explosivo, cuja molécula tem uma estrutura tetraédrica, estando de acordo com o que prevê a teoria. Além disso, deve ser uma molécula apolar, uma vez que se encontra no estado gasoso à temperatura ambiente.

ASPECTOS BIOLÓGICOS

Nenhum dos gases nobres tem função biológica positiva. Muito pelo contrário. O radônio pode ter efeitos muito nocivos à saúde humana. Nos Estados Unidos, em 1984, um engenheiro passou pela experiência (extremamente desagradável) de fazer disparar o alarme de contaminação radioativa da usina nuclear onde trabalhava. Contaminações em usinas nucleares são eventos raros, mas que podem acontecer quando algum material radioativo contamina o trabalhador que o manipula. No Brasil, por exemplo, nunca houve nenhum tipo de problema nos 25 anos de funcionamento da Usina de Angra 1.



Nino Satria

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1123359>

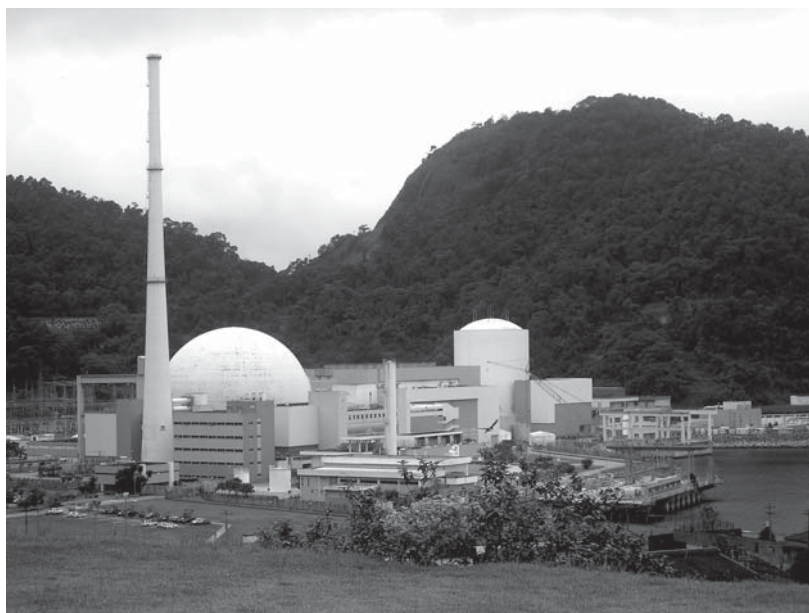


Figura 8.5: A usina nuclear de Angra dos Reis é, até agora, totalmente segura.

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Vista_Angra.jpg

O caso em questão era surpreendente e preocupante, porque a contaminação foi detectada quando o trabalhador chegava à usina, e não, como seria de se esperar, depois de ter manipulado materiais possivelmente contaminantes o dia todo. Depois de muito investigar, os técnicos em segurança nuclear conseguiram detectar altíssimas concentrações do gás radônio no porão da casa onde vivia o engenheiro contaminado. Outras casas da região foram testadas e foram também detectados altos níveis de presença de radônio. A princípio, esperava-se que o problema estaria limitado a áreas geográficas específicas, a determinados métodos de construção de casas ou a alguns tipos de solo. Mas não foi isso que revelaram os estudos feitos desde então.

Testes realizados na maioria das casas contaminadas revelaram a presença do isótopo 222 do radônio, que é produto do decaimento natural do rádio de peso atômico igual a 226. Já o rádio-226 faz parte da série de decaimento natural do urânio-238 a chumbo-206. O radônio-222 é liberado por rochas, solo e pelas águas subterrâneas, e provavelmente chega até as casas a partir do solo, infiltrando-se através de pequenas fissuras em pisos e paredes. A quantidade do elemento rádio encontrado naturalmente na natureza não é desprezível. Estima-se que exista quase 1g de rádio a cada quilômetro quadrado de uma camada de solo com 15 centímetros de profundidade.

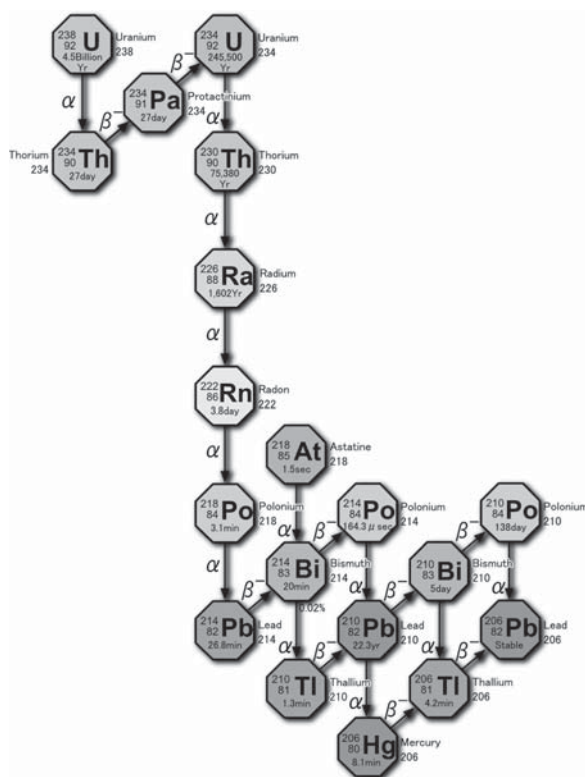
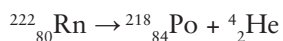


Figura 8.6: A série de decaimento do urânio.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Decay_chain%28n%2B2,_Uranium_series%29.PNG

É muito provável que o câncer seja causado pelo produto radioativo do radônio. O radônio-222 é um emissor de partículas α (alfa), com meia-vida de 3,82 dias, que ao sofrer decaimento natural, de acordo com a equação mostrada a seguir, produz o polônio-218. Esse elemento resultante também é um emissor de partículas α (alfa) e tem uma meia-vida de 3,11 minutos:



Normalmente, o gás radônio não fica em contato com os tecidos do trato respiratório por tempo suficiente para causar danos significativos, porque não entra em contato íntimo com as células das membranas expostas. Mas o polônio-218 e outros núcleos radioativos não são gases e aderem às superfícies dos pulmões e do trato respiratório, onde podem causar mutações no DNA e são cancerígenos. O polônio chega

até os pulmões junto com micropartículas em suspensão no ar poluído ou na fumaça dos cigarros. Estudos revelam que os fumantes correm mais riscos do que os não fumantes, provavelmente porque os produtos do decaimento radônio aderem às partículas resultantes da queima do cigarro que permanecem no ar e, dessa forma, chegam até os pulmões onde são depositadas.

CONCLUSÃO

Nesta aula concluímos nosso estudo dos elementos da tabela periódica. Apesar de não formarem muitos compostos, os elementos do grupo 8A merecem ser conhecidos por causa de suas aplicações práticas e por causa do desafio que foi para os químicos do século XX a primeira síntese de um composto contendo um gás nobre.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 3

Sabendo que o tetróxido de xenônio é um típico óxido, calcule o estado de oxidação do xenônio neste composto (XeO_4).

RESPOSTA COMENTADA

Nos óxidos, o estado de oxidação do oxigênio é igual a -2. Multiplicando esse valor pelo número de átomos de oxigênio na molécula, chegamos a -8. Como se trata de uma espécie neutra, o total da soma dos números de oxidação de todos os elementos na molécula deve ser igual a zero. Portanto, o número de oxidação do xenônio aqui será +8.

RESUMO

Os elementos do grupo 8A são: hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio e radônio, e são conhecidos como gases nobres. Receberam esse nome porque, inicialmente, se acreditava que não formavam compostos, existindo somente na forma de átomos livres. Entretanto, são conhecidos muitos compostos estáveis de criptônio e xenônio, e o primeiro composto contendo argônio foi recentemente sintetizado.

O hélio constitui até 8% de algumas fontes de gás natural na América do Norte, que é sua principal fonte, sendo separado por destilação. Os outros gases nobres são obtidos do ar atmosférico.

Existem três fluoretos de xenônio sob a forma de sólidos brancos estáveis que são fortes agentes de oxidação e de fluoretação: o difluoreto, o tetrafluoreto e o hexafluoreto de xenônio. As formas geométricas desses compostos obedecem à Teoria da Repulsão dos Pares Eletrônicos da Camada de Valência. O xenônio também forma dois óxidos diferentes. O trióxido de xenônio é um sólido incolor, deliquescente, explosivo, sendo forte agente oxidante. A geometria da molécula de trióxido de xenônio é trigonal piramidal. O tetróxido de xenônio é um gás explosivo, cuja molécula é apolar e tetraédrica. O íon perxenato, que pode ser produzido a partir do trióxido de xenônio, é um dos mais fortes agentes oxidantes conhecidos.

Nenhum dos gases nobres tem função biológica positiva. E o radônio pode ser um sério problema de saúde, porque se acumula em locais pouco ventilados e, por ser um elemento radioativo, pode levar ao câncer. Provavelmente, o que causa o câncer é o produto radioativo do radônio-222 que, ao decair naturalmente, produz o polônio-218, um emissor de partículas alfa que pode causar alterações no DNA das células do corpo humano.

Metais de transição

Fernando J. Luna

AULA

9

Meta da aula

Apresentar as principais características físico-químicas dos metais de transição da tabela periódica.

objetivos

Esperamos que, ao final desta aula, você seja capaz de:

1. escrever a configuração eletrônica de alguns metais de transição;
2. reconhecer a variedade dos estados de oxidação e algumas reações típicas dos metais de transição.

INTRODUÇÃO

Os metais de transição compõem a maioria dos elementos da tabela periódica. Como estudamos na primeira aula desta disciplina, vários exemplos de metais fazem parte do nosso cotidiano, tais como: pregos de ferro, painéis de alumínio, fios de cobre, joias de ouro ou prata e termômetros contendo mercúrio. Todos esses elementos citados são metais de transição.

Agora que estamos familiarizados com o assunto de nossa aula, vamos estudar as principais características desses importantes metais.



Teresa Laing

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/1340196>.

PRINCIPAIS PROPRIEDADES

Todos os elementos do bloco *d* são considerados metais. A maioria desses metais são ótimos condutores de eletricidade, sendo que, em temperatura ambiente, a prata é o melhor condutor elétrico dentre todos os elementos. Os metais que pertencem ao bloco *d* são geralmente maleáveis, dúcteis, brilhantes, de cor prateada e, em muitos casos, têm pontos de fusão e ebulição mais altos do que os elementos do bloco principal. Existem algumas exceções a essas regras: o cobre é marrom-avermelhado, o ouro é amarelo e o mercúrio tem um ponto de fusão tão baixo que é líquido à temperatura ambiente.



Figura 9.1: O mercúrio é o único metal de transição encontrado no estado líquido em condições normais de temperatura e pressão.

Fonte: <http://www.sxc.hu/photo/8846>

Para compreender as propriedades dos metais de transição, é fundamental analisar a configuração eletrônica de seus átomos no estado fundamental.

De acordo com o princípio de Aufbau, os orbitais d são os últimos a serem preenchidos. Existem cinco orbitais d em cada camada eletrônica, e cada orbital pode receber até dois elétrons, de forma que cada período do bloco d é constituído por dez elementos. No quarto período, por exemplo, as configurações eletrônicas dos elementos do bloco d variam desde $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, que é a configuração do escândio, até $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, que é a configuração eletrônica do zinco no estado fundamental.

O princípio de Aufbau (que, em alemão, significa “construção”) é usado para determinar a configuração eletrônica de um átomo, molécula ou íon. De acordo com o princípio de Aufbau, a configuração eletrônica é “construída” pela adição sucessiva de elétrons.

À medida que são adicionados ao átomo, os elétrons vão assumindo os estados energéticos mais estáveis dentro dos orbitais, em relação ao núcleo e aos outros elétrons já adicionados.

Dessa forma, os elétrons preenchem primeiro os orbitais de mais baixa energia disponíveis, antes de chegar aos estados mais elevados, ou seja, preenchem antes o orbital 1s, e só quando este já contar com dois elétrons, que é o máximo permitido para um orbital s, é que o orbital 2s começará a receber elétrons.

Os elementos do bloco *d* tendem a perder os elétrons de valência do orbital *s* quando formam compostos. Na maioria deles, também pode haver perda de elétrons dos orbitais *d*, dando origem assim a vários estados de oxidação diferentes. Os únicos elementos do bloco que não usam os seus elétrons *d* na formação de compostos são os membros do grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio).

Muitas das propriedades especiais dos metais de transição podem ser explicadas com base no fato de que esses metais podem ser encontrados em vários estados de oxidação diferentes. É por isso também que alguns metais de transição são fundamentais para o funcionamento de muitas biomoléculas essenciais para a vida.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Vimos que os metais de transição perdem seus elétrons *s* para formar compostos. Escreva a configuração do manganês quando está combinado com um átomo de oxigênio.

RESPOSTA COMENTADA

O número atômico do manganês é 25. Portanto, a configuração eletrônica do manganês metálico pode ser escrita da seguinte forma: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Vimos que os íons metálicos são formados

pela perda dos elétrons do orbital s . Sendo a carga do manganês no MnO igual a $2+$, então terá dois elétrons a menos que o manganês zero. Portanto, sua configuração será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$.

METAIS DE TRANSIÇÃO E OS ORBITAIS D

A partir dos elementos do grupo 3B até chegar aos metais do bloco p , observa-se uma transição nas propriedades, indo desde os metais muito reativos do bloco s (que são os metais alcalinos e os metais alcalino-terrosos) até chegar aos semimetais. É por isso que os metais que se encontram na parte central da tabela periódica são chamados de *metais de transição*.

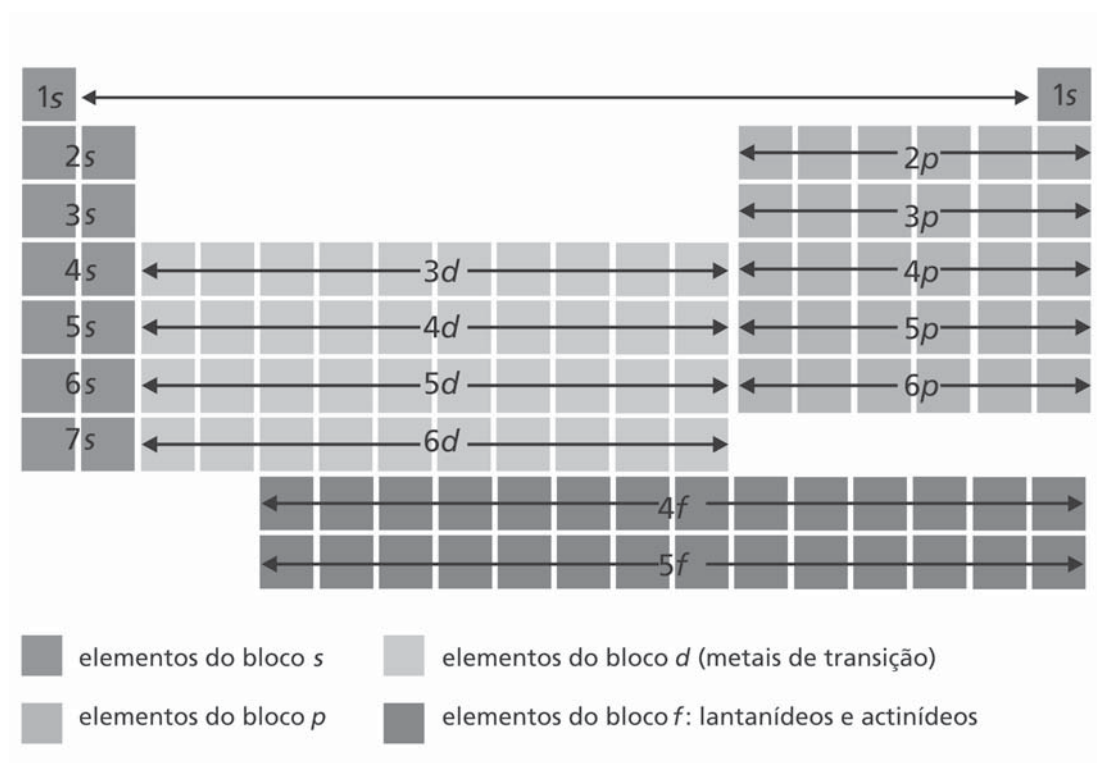


Figura 9.2: Tabela periódica.

LOBO (pronuncia-se *lóbo*): parte de um objeto ou de um órgão que é arredondada ou curvada (como o lobo da orelha, por exemplo).

Várias propriedades dos metais de transição podem ser entendidas a partir de uma discussão sobre a forma de seus orbitais d . Nessa discussão é preciso levar em conta dois aspectos principais.

Primeiro, sabemos que os **LOBOS** de dois orbitais d no mesmo átomo ocupam regiões bem diferentes do espaço ao redor do núcleo. Existe uma fraca repulsão entre os elétrons que ocupam orbitais d diferentes porque estão relativamente distantes um do outro.

O segundo fator a considerar tem a ver com o conceito de blindagem, que você estudou anteriormente em Química Geral. A densidade de elétrons nos orbitais d é baixa perto do núcleo, e por causa disso os elétrons nesses orbitais são pouco eficazes na blindagem dos outros elétrons em relação à atração exercida pela carga positiva do núcleo. O tamanho dos raios atômicos dos metais de transição é influenciado por esses dois fatores.

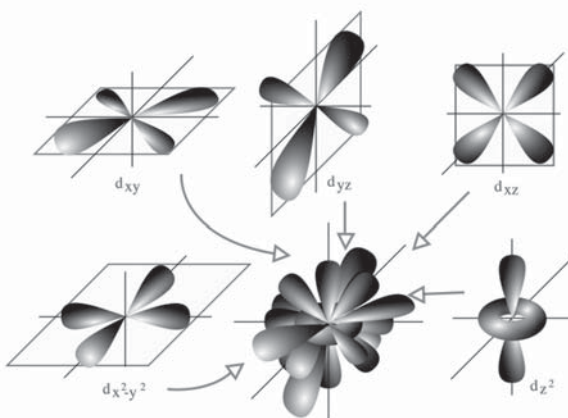


Figura 9.3: Representação dos 5 orbitais d separados e todos combinados em um sistema de eixos tridimensional.

Fonte: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/e1/D_orbitals.svg/744px-D_orbitals.svg.png

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

2. Escreva a configuração eletrônica do paládio. Atenção à configuração eletrônica.

RESPOSTA COMENTADA

Você já estudou o princípio de Aufbau para preencher corretamente os orbitais de um átomo na sequência de seus níveis de energia. O primeiro passo é consultar o número atômico do paládio na tabela. O número do paládio é 46, o que significa que temos 46 elétrons para serem distribuídos na sequência $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$.

Consultando a tabela periódica, podemos ver que tanto a carga nuclear como o número de elétrons d aumentam da esquerda para a direita em cada período (do escândio ao zinco, por exemplo). Devido à fraca repulsão entre os elétrons d , o aumento na carga nuclear, ao passarmos de um elemento para outro, pode atrair os elétrons d em direção ao núcleo, tornando os átomos menores apesar de o número de prótons e elétrons ser maior. No entanto, entre os elementos de todos os períodos situados mais à direita na tabela periódica, os raios atômicos começam a aumentar ligeiramente à medida que aumenta o número atômico, porque, nesses casos, já existem tantos elétrons d que a repulsão elétron-elétron aumenta mais rapidamente do que a carga nuclear efetiva.

Uma vez que essas forças de atração e repulsão são mais ou menos equilibradas, a diferença entre o tamanho dos raios atômicos de todos os metais d não é muito grande. Alguns átomos de um dado metal podem facilmente substituir os átomos de outro metal d em uma rede cristalina, uma vez que são mais ou menos do mesmo tamanho. É por isso que os metais de transição podem dar origem a um grande número de ligas, como o bronze, por exemplo, e também a uma grande variedade de aços com composição e propriedades físicas variadas. O aço, um dos materiais mais importantes para a vida moderna, também é uma liga, composta de ferro e carbono.



Figura 9.4: O aço é uma liga metálica cujo principal componente é o ferro, com teor de carbono entre 0,02% e 2,14% em massa.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Steel_wire_rope.png

Os raios atômicos do segundo período dos metais d (ou seja, o quinto período na tabela periódica) são geralmente maiores que os do primeiro período. No entanto, os raios no terceiro período (sexto período da tabela) são aproximadamente do mesmo tamanho dos metais do segundo período e menores do que seria esperado, uma vez que contêm um número bem maior de prótons e elétrons. Esse efeito se deve a um fenômeno chamado *contração dos lantanídeos*, que é a diminuição do tamanho dos raios atômicos ao longo da primeira linha do bloco f . Essa contração dos lantanídeos pode ser explicada considerando dois fatores:

- (a) o aumento da carga nuclear ao longo do período;
- (b) a fraca capacidade de blindagem dos elétrons nos orbitais f .

Quando o bloco d continua (no lutécio), o raio atômico já vai ser muito menor: terá diminuído dos 224 pm que tem o bário para os 172 pm do lutécio.

Lantanídeos são os catorze elementos do bloco *f* de número atômico 58 (cério) até 71 (lutécio) que são posicionados separadamente na tabela periódica. Os lantanídeos correspondem ao preenchimento dos orbitais *4f* pelos elétrons, de acordo com o princípio de Aufbau. Todos eles podem originar íons trivalentes, cujas propriedades químicas são determinadas principalmente pelo raio iônico, que diminui progressivamente partindo do lantânio até o lutécio.

Do ponto de vista tecnológico, um efeito importante do fenômeno da contração dos lantanídeos é a alta densidade dos elementos do sexto período. Os raios atômicos desses elementos são comparáveis aos dos elementos do quinto período, mas suas massas atômicas são cerca de duas vezes mais pesadas. Portanto, uma quantidade maior de massa ocupa um mesmo volume no caso desses elementos. Um bloco de irídio e um bloco de ródio de mesmo volume contêm um número de átomos aproximadamente igual, mas cada átomo de irídio é quase duas vezes mais pesado que cada átomo de ródio, portanto a densidade do metal irídio será quase duas vezes maior. Na verdade, o irídio é um dos dois elementos mais densos que existem. O ósmio, seu vizinho na tabela periódica, também é bastante denso.

Outro efeito do fenômeno da contração dos lantanídeos é a baixa reatividade da platina e do ouro. Esses metais “nobres” são pouco reativos porque seus elétrons de valência estão relativamente próximos ao núcleo, fortemente ligados e indisponíveis para formar ligações químicas.

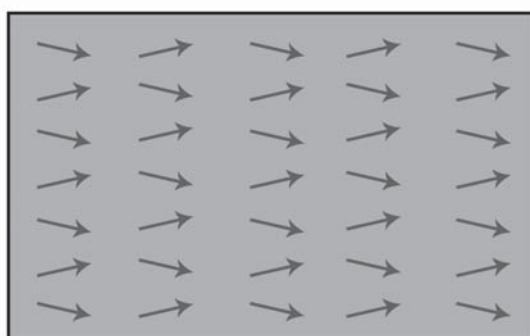
A presença de elétrons desemparelhados no estado fundamental dos metais de transição explica por que alguns desses metais, especialmente ferro, cobalto e níquel, podem se tornar ímãs permanentes. Para entender essa propriedade, temos de lembrar que o paramagnetismo é a tendência que uma substância tem de ser atraída por um campo magnético. O paramagnetismo é observado quando um átomo ou molécula tem pelo menos um elétron desemparelhado. No entanto, trata-se de um efeito geralmente muito fraco porque os spins em átomos ou moléculas vizinhas estão alinhados de forma aleatória. Entretanto, em certos metais do bloco *d* os elétrons desemparelhados localizados em uma grande quantidade de átomos vizinhos podem se alinhar uns com os outros, produzindo um efeito muito mais forte, que é chamado ferromagnetismo.

Nesse caso, os spins alinhados formam domínios, ou regiões de spins alinhados, que subsistem mesmo depois de retirado o campo magnético que provocou o alinhamento.

O fenômeno do ferromagnetismo também ocorre em alguns compostos. Os óxidos de ferro e cromo, por exemplo, são usados para gravar sinais de cartões magnéticos de bancos, por exemplo. Nesses materiais, o alinhamento dos spins pode se conservar por anos e anos, depois de terem sido inicialmente magnetizados, a não ser que sejam submetidos a um campo magnético muito forte. É por isso que não se recomenda deixar fitas cassete (hoje quase em desuso) em cima de caixas de som, uma vez que dentro delas há um forte ímã.



(a) Regiões com spins desalinhados.



(b) Um campo externo induz o alinhamento de spins.

Figura 9.5: Esquema representando as regiões.

ESTADO DE OXIDAÇÃO, OBTENÇÃO E ISOLAMENTO

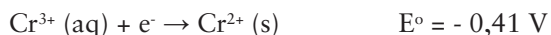
Os elementos de transição, na sua maioria, são estáveis em mais de um estado de oxidação. A distribuição dos estados de oxidação dos metais do bloco *d* pode parecer aleatória à primeira vista, mas há um certo padrão.

Com exceção do mercúrio, os elementos nas extremidades de cada período do bloco *d* ocorrem em apenas um estado de oxidação diferente de zero. Escândio, por exemplo, só é encontrado em estado de oxidação +3, e zinco apenas como +2. Todos os outros elementos dos outros períodos têm pelo menos dois estados de oxidação. O cobre, por exemplo, é encontrado em dois estados de oxidação, +1 (como no CuCl) e +2 (como no CuCl₂). Elementos localizados perto do centro de cada período têm a mais ampla gama de estados de oxidação. Manganês, no centro do quarto período, pode assumir sete estados de oxidação. Elementos no segundo e terceiro períodos do bloco *d* mostram maior tendência a alcançar estados de oxidação mais elevados do que os elementos do primeiro período.

A distribuição dos estados de oxidação é fundamental na determinação das propriedades químicas dos elementos do bloco *d*. Quando um elemento tem um estado de oxidação alto, é provável que o composto que forma seja um bom agente oxidante. Por exemplo, no íon permanganato, MnO₄⁻, o manganês tem estado de oxidação +7, e esse íon é um bom agente oxidante em solução ácida:



Compostos que contêm o elemento em um estado de oxidação baixo, como o Cr³⁺, muitas vezes são bons agentes redutores:

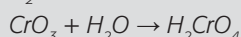


ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 2**

3. O óxido de cromo (VI) é o anidrido do ácido crômico. Sabendo que a fórmula do ácido crômico é H_2CrO_4 e que um anidrido é um composto químico formado a partir de outro composto (geralmente um ácido) pela remoção de água, escreva a fórmula do óxido de cromo.

RESPOSTA COMENTADA

A fórmula do óxido de cromo pode ser deduzida pela remoção de H_2O da fórmula do ácido crômico, como nesta equação:



Em relação à obtenção e ao isolamento dos elementos do bloco *d*, os metais de transição localizados na tabela periódica mais à esquerda no bloco *d* se assemelham aos metais do bloco *s* porque é mais difícil extraí-los de seus minérios do que os metais localizados mais à direita. Na verdade, partindo na tabela periódica do lado direito e seguindo os elementos em direção ao lado esquerdo, podemos verificar que os elementos estão quase na mesma ordem em que foram encontrados usos práticos para eles ao longo da História. Na extrema direita estão o cobre e o zinco, que juntos formam a liga que deu nome à Idade do Bronze.

À medida que os artesãos encontraram formas de alcançar temperaturas mais altas em seus fornos de fundição, tornou-se possível reduzir os óxidos de ferro, e a Idade do Bronze foi sucedida pela Idade do Ferro. Já o titânio, por exemplo, e outros metais localizados no lado esquerdo do bloco *d* precisam de condições tão extremas para sua extração – inclusive o uso de eletrólise ou outros metais ativos quimicamente –, que somente no século XX se tornaram disponíveis para ser usados na indústria.

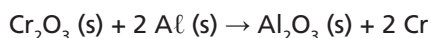
CONCLUSÃO

Depois de terminada esta nossa aula sobre os metais de transição, podemos concluir que esses elementos são muito importantes, tanto para a sustentação da vida na Terra como para usos práticos. Discutimos algumas propriedades químicas e físicas desses metais e sua importância tecnológica, biológica e utilização no dia a dia.

ATIVIDADE FINAL

Atende ao Objetivo 2

O metal crômio pode ser obtido a partir de seu óxido por meio da seguinte reação química:



Qual o estado de oxidação do Cr no óxido de crômio e do Al no óxido de alumínio?

RESPOSTA COMENTADA

Sabemos que nos óxidos o oxigênio sempre tem número de oxidação igual a 2, que deve ser multiplicado por 3, que é o número de átomos de oxigênio nos óxidos desta reação. O resultado, -6, deve ser dividido por 2 para chegarmos ao estado de oxidação no alumínio e no crômio, que é, portanto, +3.

RESUMO

Os metais que pertencem ao bloco *d* são geralmente maleáveis, dúcteis, brilhantes, de cor prateada e, em muitos casos, têm pontos de fusão e ebulição mais altos do que os elementos do bloco principal.

Os elementos do bloco *d* tendem a perder os elétrons de valência do orbital *s* quando formam compostos. Muitas das propriedades especiais dos metais de transição podem ser explicadas com base no fato de que esses metais podem ser encontrados em vários estados de oxidação diferentes.

A partir dos elementos do grupo 3B até chegarmos aos metais do bloco *p*, observa-se uma transição nas propriedades dos metais que se encontram na parte central da tabela periódica e que são chamados de *metais de transição*.

É a forma dos orbitais *d* que determina muitas das propriedades desses metais, como o tamanho dos raios atômicos, por exemplo.

A carga nuclear efetiva e o número de elétrons *d* desses metais também são fatores determinantes do tamanho dos átomos, mas, na verdade, a diferença entre o tamanho dos raios atômicos de todos os metais *d* não é muito grande. É por isso que os metais de transição podem dar origem a um grande número de ligas, em que um átomo de certo metal pode facilmente substituir outro em sua rede cristalina. Os raios atômicos do segundo período dos metais *d* tendem a ser maiores que os do primeiro período, mas os do terceiro período têm aproximadamente o mesmo tamanho dos metais do segundo período, fenômeno chamado de *contração dos lantanídeos*.

Alguns metais funcionam como ímãs por causa do paramagnetismo, que é a tendência que uma substância tem de ser atraída por um campo magnético, observado quando seus átomos têm pelo menos um elétron desemparelhado. Em certos metais do bloco *d*, os elétrons desemparelhados localizados em uma grande quantidade de átomos podem se alinhar uns com os outros, produzindo um efeito muito mais forte, chamado ferromagnetismo.

A maioria dos metais de transição é estável em mais de um estado de oxidação. Com exceção do mercúrio, os elementos nas extremidades de cada período do bloco *d* ocorrem em apenas um estado de oxidação diferente de zero. Elementos localizados perto do centro de cada período têm a mais ampla gama de estados de oxidação.

Química G – UENF

Referências

Aula 1

ATKINS, P.; JONES, L. *Chemical principles*. New York: W. H. Freeman and Co., 1999.

PARTINGTON J. R. *A history of chemistry*. London: Mcmillan & Co., 1964.

PORTERFIELD, W. W. *Inorganic chemistry: a unified approach*. 2nd ed. New York: Academic Press, 1993.

Aula 2

ATKINS, P.; JONES, L. *Chemical principles*. New York: W. H. Freeman and Co., 1999.

PARTINGTON, J. R. *A history of chemistry*. London: Mcmillan & Co., 1964.

PORTERFIELD, W. W. *Inorganic chemistry: a unified approach*. 2nd edition, New York: Academic Press, 1993.

Aula 3

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

SHRIVER, D.F; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. Tradução da 4. ed. inglesa. Porto Alegre: Bookman, 2008.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

Aula 4

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

Aula 5

ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. *Chemical principles*. Nova York: W. H. Freeman and Co., 1999.

PORTERFIELD, William W. *Inorganic chemistry: a unified approach*. 2. ed. Nova York: Academic Press, 1993.

RAGHAVAN, P. S.; SETHI, M. S. *Concepts and problems in inorganic chemistry*. Nova Délhi: Discovery Publishing, 1998.

RODGERS, Glen E. *Introduction to coordination, solid state, and descriptive inorganic chemistry*. Nova York: Mcgraw-Hill, 1994.

Aula 6

ATKINS, P.; JONES, L. *Chemical principles*. Nova York: W. H. Freeman and Co., 1999.

PORTERFIELD, W.W. *Inorganic chemistry: a unified approach*. 2. ed. Nova York: Academic Press, 1993.

RAGHAVAN, P. S.; SETHI, M. S. *Concepts and problems in inorganic chemistry*. Nova Délhi: Discovery Publishing, 1998.

Aula 7

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*, 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. Tradução da 4. ed. inglesa. Porto Alegre: Bookman, 2008.

Aula 8

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

SHRIVER, D. F; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. Tradução da 4. ed. inglesa. Porto Alegre: Bookman, 2008.

ATKINS, P.; JONES, L. *Chemical principles*. Nova York: W. H. Freeman and Co., 1999.

PORTERFIELD, W. W. *Inorganic chemistry: a unified approach*. 2. ed. Nova York: Academic Press, 1993.



UENF
Universidade Estadual
do Norte Fluminense



Universidade Federal Fluminense



**GOVERNO DO
Rio de Janeiro**

SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**UNIVERSIDADE
ABERTA DO BRASIL**

Ministério da
Educação

