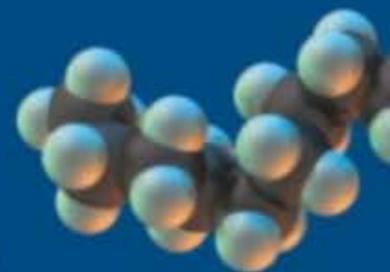
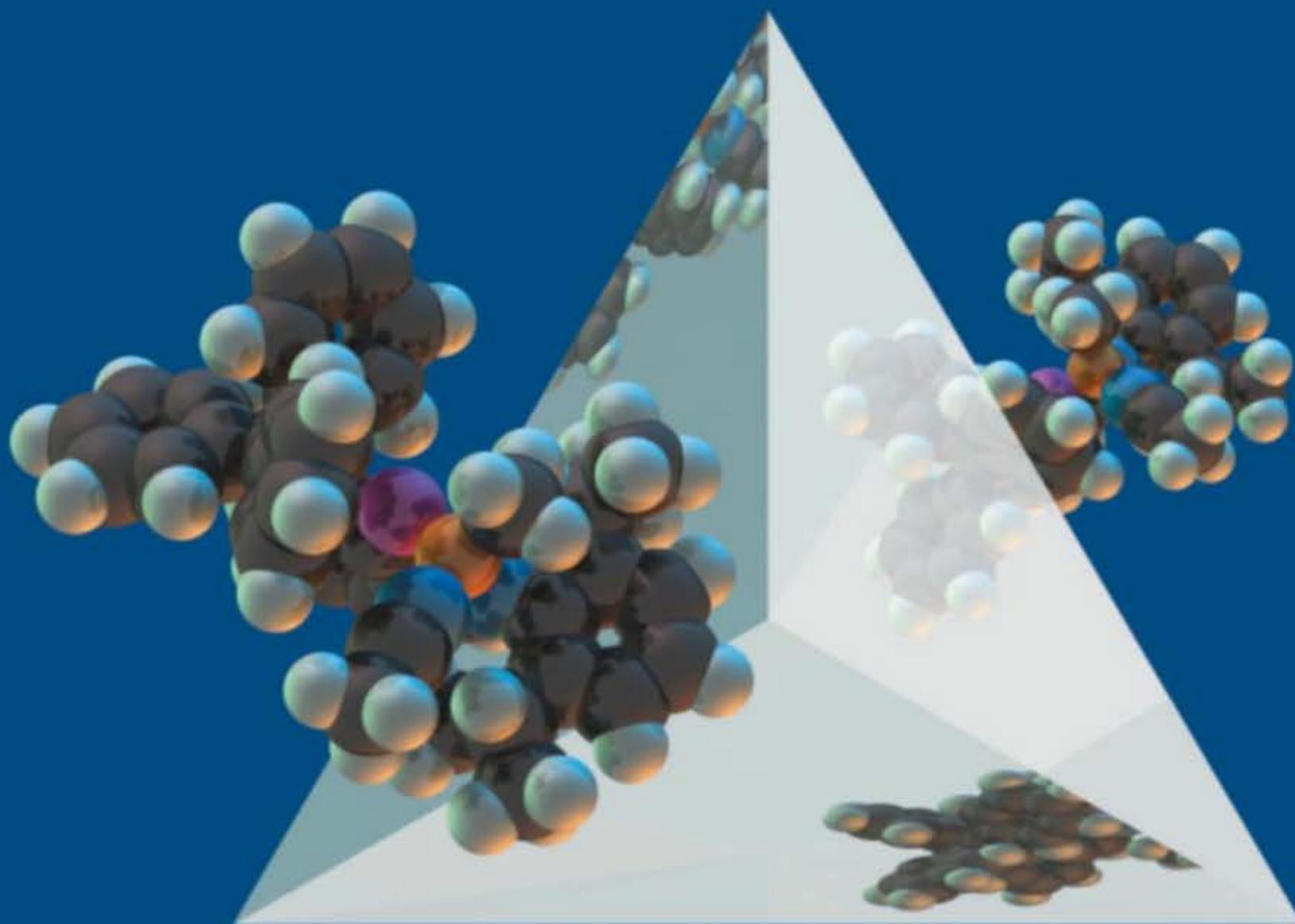


QUÍMICA

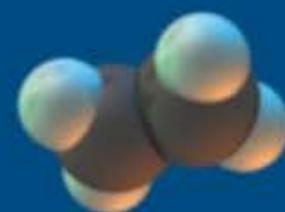


A CIÊNCIA CENTRAL

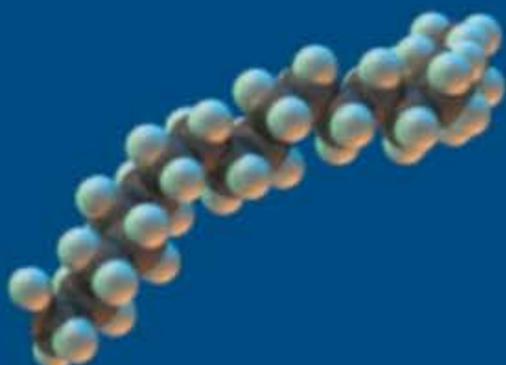
9ª EDIÇÃO



Brown ■ LeMay ■ Bursten



PEARSON
Prentice
Hall



Site com material de
apoio para professores
e alunos

Brown ■ LeMay ■ Bursten

QUÍMICA

A CIÊNCIA CENTRAL

9ª EDIÇÃO

Theodore L. Brown
H. Eugene LeMay, Jr.
Bruce E. Bursten
Julia R. Burdge

Tradutor

Robson Mendes Matos

Doutor em Química pela University of Sussex at Brighton/Inglaterra
Professor Adjunto do Departamento de Química/ICEX/UFMG

Consultores técnicos

André Fernando de Oliveira

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos
Professor e Pesquisador da Universidade de Mogi das Cruzes

Astréa F. de Souza Silva

Doutora em Química pela UNESP-Araraquara
Pesquisadora Associada da Universidade de Mogi das Cruzes



São Paulo

Brasil Argentina Colômbia Costa Rica Chile Espanha Guatemala México Peru Porto Rico Venezuela

© 2005 by Pearson Education do Brasil
Título original: Chemistry – The Central Science – Ninth Edition
© 2003 by Pearson Education, Inc.

Publicação autorizada a partir da edição original em inglês publicada pela
Pearson Education Inc., sob o selo Prentice Hall

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Pearson Education do Brasil.

Diretor Editorial: José Braga
Gerente Editorial: Roger Trimer
Gerente de Produção: Heber Lisboa
Editora de Desenvolvimento: Sabrina Cairo
Editora de Texto: Adriane Gozzo
Preparação: Alessandra M. de Sá
Revisão: Nilma Guimarães

Capa: Marcelo Françaço (a partir do projeto original de Ken Eward, Biografx, e Joseph Sengotta)
Editoração Eletrônica: ERJ Composição Editorial e Artes Gráficas Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Brown, Theodore L.

Química, a ciência central / Theodore L. Brown, H. Eugene LeMay, Jr., Bruce E. Bursten ; tradutor Robson Matos ; consultores técnicos André Fernando de Oliveira e Astréa F. de Souza Silva. -- São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2005.

ISBN 85-87918-42-7

1. Química I. LeMay, H. Eugene. II. Bursten, Bruce E. III. Título.

04-5328

CDD-540.7

Índice para catálogo sistemático:

1. Química 540.7

2005

Direitos exclusivos para a língua portuguesa cedidos à
Pearson Education do Brasil Ltda.,
uma empresa do grupo Pearson Education
Av. Ermano Marchetti, 1435
CEP: 05038-001 – Lapa – São Paulo – SP
Fone (11) 3613-1222 Fax (11) 3611-0444
e-mail: vendas@pearsoned.com

Para nossos alunos, cujo entusiasmo e curiosidade freqüentemente nos têm inspirado e cujas questões e sugestões às vezes nos têm ensinado.

Sumário

Prefácio

1 Introdução: matéria e medidas 1

- 1.1 O estudo da química 1
- 1.2 Classificações da matéria 3
- 1.3 Propriedades da matéria 8
- 1.4 Unidades de medida 12
- 1.5 Incerteza na medida 18
- 1.6 Análise dimensional 22

2 Átomos, moléculas e íons 31

- 2.1 Teoria atômica da matéria 31
- 2.2 A descoberta da estrutura atômica 32
- 2.3 A visão moderna da estrutura atômica 36
- 2.4 Pesos atômicos ou massas atômicas 39
- 2.5 A tabela periódica 41
- 2.6 Moléculas e compostos moleculares 43
- 2.7 Íons e compostos iônicos 46
- 2.8 Nomenclatura de compostos inorgânicos 51
- 2.9 Alguns compostos orgânicos simples 56

3 Estequiometria: cálculos com fórmulas e equações químicas 67

- 3.1 Equações químicas 68
- 3.2 Alguns padrões simples de reatividade química 71
- 3.3 Massa molecular 74
- 3.4 O mol 77
- 3.5 Fórmulas mínimas a partir de análises 82
- 3.6 Informações quantitativas a partir de equações balanceadas 86
- 3.7 Reagentes limitantes 89

4 Reações em soluções aquosas e estequiometria de soluções 102

- 4.1 Propriedades gerais das soluções aquosas 102
- 4.2 Reações de precipitação 105
- 4.3 Reações ácido-base 110
- 4.4 Reações de oxirredução 115
- 4.5 Concentrações de soluções 122
- 4.6 Estequiometria de soluções e análise química 126

5 Termoquímica 139

- 5.1 A natureza da energia 140
- 5.2 A primeira lei da termodinâmica 144
- 5.3 Entalpia 147
- 5.4 Entalpias de reação 150
- 5.5 Calorimetria 153

- 5.6 Lei de Hess 159
- 5.7 Entalpias de formação 161
- 5.8 Alimentos e combustíveis 165

6 Estrutura eletrônica dos átomos 182

- 6.1 Natureza ondulatória da luz 182
- 6.2 Energia quantizada e fótons 185
- 6.3 Espectros de linhas e o modelo de Bohr 188
- 6.4 Comportamento ondulatório da matéria 192
- 6.5 Mecânica quântica e os orbitais atômicos 195
- 6.6 Representações de orbitais 197
- 6.7 Átomos polieletrônicos 200
- 6.8 Configurações eletrônicas 201
- 6.9 Configurações eletrônicas e a tabela periódica 206

7 Propriedade periódica dos elementos 218

- 7.1 O desenvolvimento da tabela periódica 218
- 7.2 Carga nuclear efetiva 220
- 7.3 Tamanhos de átomos e íons 221
- 7.4 Energia de ionização 226
- 7.5 Afinidades eletrônicas 230
- 7.6 Metais, não-metais e metalóides 232
- 7.7 Tendências de grupo para os metais ativos 236
- 7.8 Tendências de grupo para alguns não-metais 240

8 Conceitos básicos de ligação química 252

- 8.1 Ligações químicas, símbolos de Lewis e a regra do octeto 252
- 8.2 Ligação iônica 254
- 8.3 Ligação covalente 259
- 8.4 Polaridade da ligação e eletronegatividade 261
- 8.5 Desenhando estruturas de Lewis 266
- 8.6 Estruturas de ressonância 270
- 8.7 Exceções à regra do octeto 273
- 8.8 Forças das ligações covalentes 276

9 Geometria molecular e teorias de ligação 289

- 9.1 Formas espaciais moleculares 290
- 9.2 O modelo RPENV 292
- 9.3 Forma espacial molecular e polaridade molecular 301
- 9.4 Ligação covalente e superposição de orbitais 303
- 9.5 Orbitais híbridos 304
- 9.6 Ligações múltiplas 310
- 9.7 Orbitais moleculares 316
- 9.8 Moléculas diatômicas do segundo período 318

10 Gases 335

- 10.1 Características dos gases 335
- 10.2 Pressão 336
- 10.3 As leis dos gases 339
- 10.4 A equação do gás ideal 344
- 10.5 Aplicações adicionais da equação do gás ideal 348
- 10.6 Mistura de gases e pressões parciais 351

- 10.7 Teoria cinética molecular 356
- 10.8 Efusão e difusão molecular 358
- 10.9 Gases reais: desvios do comportamento ideal 362

11 Forças intermoleculares, líquidos e sólidos 375

- 11.1 Uma comparação entre líquidos e sólidos 376
- 11.2 Forças intermoleculares 377
- 11.3 Algumas propriedades dos líquidos 385
- 11.4 Mudanças de fase 386
- 11.5 Pressão de vapor 391
- 11.6 Diagramas de fases 393
- 11.7 Estruturas dos sólidos 395
- 11.8 Ligações nos sólidos 400

12 Materiais modernos 415

- 12.1 Cristais líquidos 415
- 12.2 Polímeros 418
- 12.3 Biomateriais 425
- 12.4 Cerâmicas 430
- 12.5 Supercondutividade 433
- 12.6 Filmes finos 435

13 Propriedades das soluções 446

- 13.1 O processo de dissolução 446
- 13.2 Soluções saturadas e solubilidade 451
- 13.3 Fatores que afetam a solubilidade 452
- 13.4 Formas de expressar a concentração 457
- 13.5 Propriedades coligativas 461
- 13.6 Colóides 469

14 Cinética química 483

- 14.1 Fatores que afetam as velocidades de reações 483
- 14.2 Velocidades de reações 485
- 14.3 Concentração e velocidade 490
- 14.4 Variação da concentração com o tempo 494
- 14.5 Temperatura e velocidade 500
- 14.6 Mecanismos de reação 506
- 14.7 Catálise 512

15 Equilíbrio químico 531

- 15.1 Conceito de equilíbrio 533
- 15.2 A constante de equilíbrio 535
- 15.3 Equilíbrios heterogêneos 541
- 15.4 Cálculo das constantes de equilíbrio 544
- 15.5 Aplicações das constantes de equilíbrio 546
- 15.6 Princípio de Le Châtelier 549

16 Equilíbrio ácido-base 565

- 16.1 Ácidos e bases: uma breve revisão 565
- 16.2 Ácidos e bases de Brønsted-Lowry 566
- 16.3 Auto-ionização da água 571

- 16.4 A escala de pH 572
- 16.5 Ácidos e bases fortes 576
- 16.6 Ácidos fracos 578
- 16.7 Bases fracas 586
- 16.8 Relação entre K_a e K_b 589
- 16.9 Propriedades ácido-base de soluções de sais 592
- 16.10 Comportamento ácido-base e estrutura química 595
- 16.11 Ácidos e bases de Lewis 598

17 Aspectos adicionais dos equilíbrios aquosos 611

- 17.1 O efeito do íon comum 611
- 17.2 Soluções-tampão 614
- 17.3 Titulações ácido-base 620
- 17.4 Equilíbrios de solubilidade 627
- 17.5 Fatores que afetam a solubilidade 630
- 17.6 Precipitação e separação de íons 639
- 17.7 Análise qualitativa para elementos metálicos 641

18 Química ambiental 651

- 18.1 Atmosfera da Terra 652
- 18.2 Regiões externas da atmosfera 654
- 18.3 O ozônio na parte superior da atmosfera 656
- 18.4 A química e a troposfera 659
- 18.5 O oceano do mundo 665
- 18.6 Água doce 668
- 18.7 Química verde 670

19 Termodinâmica química 681

- 19.1 Processos espontâneos 682
- 19.2 Entropia e a segunda lei da termodinâmica 686
- 19.3 Interpretação molecular da entropia 693
- 19.4 Variações de entropia nas reações químicas 698
- 19.5 Energia livre de Gibbs 700
- 19.6 Energia livre e temperatura 704
- 19.7 Energia livre e constante de equilíbrio 706

20 Eletroquímica 721

- 20.1 Reações de oxirredução 721
- 20.2 Balanceamento de equações de oxirredução 723
- 20.3 Células voltaicas 727
- 20.4 Fem de pilhas 731
- 20.5 Espontaneidade de reações redox 739
- 20.6 Efeito da concentração na Fem da pilha 742
- 20.7 Baterias ou pilhas 748
- 20.8 Corrosão 751
- 20.9 Eletrólise 754

21 Química nuclear 771

- 21.1 Radioatividade 771
- 21.2 Padrões de estabilidade nuclear 774
- 21.3 Transmutações nucleares 778
- 21.4 Velocidades de decaimento radioativo 779

- 21.5 Detecção de radioatividade 784
- 21.6 Variações de energia nas reações nucleares 785
- 21.7 Fissão nuclear 789
- 21.8 Fusão nuclear 793
- 21.9 Efeitos biológicos da radiação 794

22 Química dos não-metais 805

- 22.1 Conceitos gerais: tendências periódicas e reações químicas 805
- 22.2 Hidrogênio 808
- 22.3 Grupo 8A: gases nobres 812
- 22.4 Grupo 7A: halogênios 814
- 22.5 Oxigênio 819
- 22.6 Outros elementos do grupo 6A: S, Se, Te e Po 823
- 22.7 Nitrogênio 827
- 22.8 Outros elementos do grupo 5A: P, As, Sb e Bi 832
- 22.9 Carbono 838
- 22.10 Outros elementos do grupo 4A: Si, Ge, Sn e Pb 842
- 22.11 Boro 846

23 Metais e metalurgia 856

- 23.1 Ocorrência e distribuição dos metais 856
- 23.2 Pirometalurgia 858
- 23.3 Hidrometalurgia 861
- 23.4 Eletrometalurgia 862
- 23.5 Ligação metálica 866
- 23.6 Ligas 869
- 23.7 Metais de transição 871
- 23.8 Química de alguns metais de transição 875

24 Química dos compostos de coordenação 884

- 24.1 Complexos metálicos 884
- 24.2 Ligantes com mais de um átomo doador 889
- 24.3 Nomenclatura de química de coordenação 894
- 24.4 Isomerismo 896
- 24.5 Cor e magnetismo 900
- 24.6 Teoria do campo cristalino 902

25 Química da vida: química orgânica e biológica 917

- 25.1 Algumas características gerais das moléculas orgânicas 917
- 25.2 Introdução aos **hidrocarbonetos** 919
- 25.3 Alcanos 920
- 25.4 Hidrocarbonetos insaturados 927
- 25.5 Grupos funcionais: alcoóis e éteres 934
- 25.6 Compostos com um grupo carbonílico 937
- 25.7 Quiralidade em química orgânica 941
- 25.8 Introdução à bioquímica 943
- 25.9 Proteínas 943
- 25.10 Carboidratos 948
- 25.11 Ácidos nucleicos 952

Índice 965

Prefácio

Para o professor

Filosofia

Na evolução deste livro, determinados objetivos guiaram nossos esforços.

O primeiro objetivo está relacionado ao fato de que um livro deve mostrar aos estudantes a importância da química em suas principais áreas de estudo, bem como em seu cotidiano. Acreditamos que os estudantes ficam mais entusiasmados em aprender química quando vêem a importância da disciplina em seus próprios objetivos e interesses. Com isso em mente, incluímos aplicações interessantes e significativas da química. Ao mesmo tempo, o livro fornece a base da química moderna que os estudantes precisam para atender aos seus interesses profissionais e, quando for o caso, se preparar para cursos de química mais avançados.

O segundo objetivo: queremos que os estudantes vejam não apenas que a química fornece a base para muito do que acontece no mundo, mas também que ela é uma ciência vital, em contínuo desenvolvimento. Assim, mantivemos o livro atualizado em termos de novos conceitos e aplicações e tentamos transmitir o entusiasmo da área.

O terceiro objetivo está ligado ao fato de que sentimos que, se o livro tem como meta apoiar efetivamente o professor, ele deve ser dirigido aos estudantes. Assim, procuramos manter o texto claro e interessante, bastante ilustrado. Além disso, fornecemos inúmeros elementos de auxílio para os estudantes, entre eles descrições de estratégias de resolução de problemas cuidadosamente alocadas. Em conjunto, temos mais de cem anos de experiência como professores. Esperamos que isso esteja evidente na escolha dos exemplos.

Organização

Nesta edição, os primeiros cinco capítulos oferecem uma visão bastante macroscópica e fenomenológica da química. Os conceitos básicos abordados — como nomenclatura, estequiometria e termoquímica — fornecem os fundamentos necessários para muitos experimentos de laboratório normalmente realizados em química geral. Acreditamos que uma introdução antecipada da termoquímica é importante porque muitos entendimentos dos processos químicos são baseados nas considerações de variação de energia. A termoquímica também é relevante quando abordamos as entalpias de ligação.

Os quatro capítulos seguintes (capítulos 6 a 9) tratam de estrutura eletrônica e ligação. O foco muda, então, para o próximo nível de organização da matéria: estados da matéria (capítulos 10 e 11) e soluções (Capítulo 13). Esta parte também possui um capítulo de aplicações na química dos materiais modernos (Capítulo 12), que se baseia no entendimento dos estudantes sobre ligação química e interações intermoleculares.

Os sete capítulos seguintes examinam os fatores que determinam a velocidade e a extensão das reações químicas: cinética (Capítulo 14), equilíbrios (capítulos 15 a 17), termodinâmica (Capítulo 19) e eletroquímica (Capítulo 20). Nesta parte também está incluso um capítulo sobre química ambiental (Capítulo 18), no qual os conceitos desenvolvidos nos capítulos anteriores são aplicados em um debate sobre a atmosfera e a hidrosfera.

Após uma discussão sobre química nuclear (Capítulo 21), vêm os quatro capítulos finais, que examinam a química dos não-metais, a química dos metais, a química orgânica e a bioquímica (capítulos 22 a 25). Estes capítulos estão desenvolvidos de maneira paralela e podem ser abordados em qualquer ordem.

Nossa seqüência de capítulos segue uma organização de certa maneira padrão, mas sabemos que nem todos os professores ensinam os tópicos exatamente na ordem em que escolhemos. Assim, asseguramos que os professores possam fazer variações na seqüência de ensino sem prejuízo da compreensão dos estudantes. Em particular, muitos professores preferem abordar gases (Capítulo 10) após estequiometria ou termoquímica, em vez de juntamente com estados da matéria. O capítulo sobre gases foi escrito de modo a permitir essa variação *sem* interrupção no fluxo do material. É possível também discutir o balanceamento de equações redox (seções 20.1 e 20.2) antecipadamente, após a introdução das reações redox na Seção 4.4. Há ainda professores que preferem abordar química orgânica (Capítulo 25) logo após ligações (Capítulo 9); com exceção da estereoquímica, introduzida na Seção 24.3, essa mudança também não acarreta nenhum problema.

Tentamos sempre iniciar os estudantes na química orgânica e na química inorgânica descritivas integrando exemplos por todo o livro. Você encontrará exemplos pertinentes e relevantes da química 'real' em todos os capítulos, como meio de ilustrar os princípios e as aplicações. Alguns capítulos, naturalmente, abordam de maneira mais direta as propriedades dos elementos e seus compostos, em especial os capítulos 4, 7, 12, 18 e 22 a 25. Incorporamos também química orgânica e química inorgânica descritivas nos exercícios de final de capítulo.

Mudanças nesta edição

Nosso principal objetivo na nona edição foi reforçar um livro já forte e, ao mesmo tempo, manter seu estilo eficiente. Os pontos fortes tradicionais de *Química: a ciência central* incluem clareza, exatidão e aceitação científicas, exercícios de final de capítulo relevantes e consistência no nível de abrangência. Ao fazer as mudanças desta edição, levamos em consideração os comentários recebidos de professores e estudantes que utilizaram a edição anterior. Os estudantes gostam da linguagem acessível do livro, e preservamos esse estilo na nona edição. As seções que pareciam mais difíceis para eles foram, em muitos casos, reescritas e intensificadas com melhores ilustrações. Para tornar o livro mais fácil de ser usado pelos estudantes, buscamos uma diagramação ainda mais aberta e limpa.

Também continuamos a intensificar as ilustrações a fim de transmitir melhor a beleza e os conceitos da química para os estudantes. O maior uso de ilustrações moleculares geradas em computador fornece aos estudantes uma noção mais aprofundada da arquitetura molecular por meio de representações de esfera e palito e de preenchimento de espaço das moléculas. Além disso, adicionamos mapas de distribuição de cargas em casos selecionados, nos quais acreditamos que eles possam contribuir para o entendimento dos estudantes. Continuamos ainda a dar ênfase às representações tridimensionais nas nossas ilustrações. Nosso objetivo permanece sendo o uso de cores e fotos para enfatizar pontos importantes, focar a atenção do aluno e dar ao livro uma aparência despojada e convidativa.

Enfatizamos o aprendizado orientado ao conceito por todo o livro. Uma nova característica presente nesta edição é a seção "O que está por vir" na abertura de cada capítulo. Essa seção oferece aos estudantes uma breve visão das principais idéias e relações que o capítulo abordará. Esperamos que, com isso, os estudantes iniciem o estudo dos capítulos com mais confiança, por terem uma noção da direção que seus estudos tomarão. Os *elos de conceito* () continuam a fornecer referências cruzadas, fáceis de serem visualizadas, para materiais pertinentes abordados anteriormente. A seção "Estratégias na química", que ajuda os estudantes na resolução de problemas e os faz 'pensar como químicos', permanece como uma importante característica. Adicionamos mais questões conceituais aos exercícios de final de capítulo. Os exercícios cumulativos, que dão aos estudantes a oportunidade de resolver problemas mais desafiadores, integrando os conceitos do capítulo com os tratados em capítulos anteriores, também cresceram em número.

O livro está bastante atualizado. Referências a acontecimentos recentes ajudam os estudantes a relacionar seus estudos de química com suas experiências de vida cotidianas. Novos ensaios nas bem recebidas seções "A química no trabalho" e "A química e a vida" enfatizam os acontecimentos mundiais, as descobertas científicas e os avanços médicos que se sucederam desde a publicação da oitava edição. Mantivemos nosso foco nos aspectos positivos da química, sem deixar de lado os problemas que podem surgir em um mundo tecnológico em crescimento. Nosso objetivo é ajudar os estudantes a compreender a perspectiva do mundo real da química e o modo como a química afeta sua vida.

Você também verá que:

- Revisamos os exercícios de final de capítulo, com foco especial nos exercícios cuja numeração está em preto.
- Conduzimos a estratégia de resolução de problemas em etapas — Análise, Planejamento, Resolução e Conferência — na maioria dos exercícios 'Como fazer' do livro, a fim de fornecermos um guia adicional na resolução de problemas.
- Adicionamos estratégias de resolução de problemas em 'Como fazer' selecionados, que realçam os cálculos matemáticos para ensinar aos estudantes como realizá-los melhor.
- Revimos e revisamos todos os capítulos com base nas sugestões de revisores e usuários. Por exemplo:
 - Adicionamos uma breve introdução à química orgânica no Capítulo 2.
 - Melhoramos a apresentação da primeira lei da termodinâmica no Capítulo 5.
 - Expandimos a abordagem de supercondutividade no Capítulo 12.
 - Revisamos o tratamento introdutório de equilíbrio, eliminando a distinção artificial entre constantes de equilíbrio nos gases e na fase aquosa.
 - Melhoramos o tratamento de compostos de coordenação no Capítulo 24.

Para o estudante

A nona edição de *Química: a ciência central* foi escrita para iniciá-lo na química moderna. Nesses muitos anos que praticamos a química, descobrimos que ela é um desafio intelectual estimulante e uma porção extraordinariamente rica e variada de nossa herança cultural. Esperamos que, à medida que avance em seus estudos, você compartilhe conosco desse entusiasmo. Esperamos também que você perceba a importância da química no seu dia-a-dia. Como autores, somos verdadeiramente encarregados por seu professor a ajudá-lo a aprender química. Com base nos comentários dos estudantes e dos professores que usaram este livro nas edições anteriores, acreditamos que fizemos um bom trabalho. Naturalmente, esperamos que o livro continue a evoluir em suas edições futuras. Convidamos você a escrever para nós, nos dizendo o que acha do livro, de forma que saibamos onde podemos contribuir mais. Gostaríamos de saber também de quaisquer pontos fracos, de modo que possamos melhorar ainda mais o livro em edições subsequentes. Nossos endereços são fornecidos no final do prefácio.

Conselhos para aprender e estudar química

Aprender química exige tanto a assimilação de muitos conceitos novos quanto o desenvolvimento de habilidades analíticas. Neste livro, fornecemos a você numerosas ferramentas para ajudá-lo a ter sucesso em ambos os casos.

À medida que prosseguir em seu curso de química, você deve desenvolver bons hábitos de estudo para ajudá-lo no processo de aprendizado. Oferecemos as dicas a seguir para que tenha sucesso em seu estudo em química:

Não fique para trás! No seu curso de química, novos tópicos serão baseados em materiais já apresentados. Se você não se mantiver em dia com a leitura e a resolução de problemas, achará muito mais difícil acompanhar as aulas e as abordagens dos tópicos atuais. Simplesmente se preparar na véspera das provas tem se mostrado uma maneira ineficiente para estudar qualquer assunto, inclusive química.

Foque seu estudo! A quantidade de informações que você vai receber em seu curso de química pode parecer algumas vezes excessiva. É essencial reconhecer os conceitos e as habilidades particularmente importantes. Ouça atentamente as orientações e as ênfases fornecidas pelos seus professores. Preste atenção às habilidades reforçadas nos 'Como fazer'. Observe as sentenças em itálico no decorrer do livro e estude os conceitos apresentados no resumo dos capítulos.

Mantenha boas notas de aula. Suas notas de aula lhe fornecerão registros claros e concisos do que seu professor considera importante. Use suas notas de aula em conjunto com este livro — essa é a melhor maneira de determinar qual material estudar.

Leia rapidamente os tópicos do livro antes de eles serem discutidos em aula. Ler um tópico antes da aula tornará mais fácil para você tomar boas notas. Primeiro, leia a introdução e o resumo. Em seguida, leia rapidamente todo o capítulo, pulando os 'Como fazer' e as seções suplementares. Preste atenção no título das seções e subseções, que dão a você uma idéia do objetivo dos tópicos. Tente evitar pensar que você deve aprender e entender de uma vez só.

Depois da aula, leia cuidadosamente os tópicos discutidos. Você provavelmente precisará ler o material determinado mais de uma vez para dominá-lo. À medida que você for lendo esse material, preste atenção nos conceitos apresentados e nas aplicações desses conceitos nos exercícios 'Como fazer'. Assim que achar que entendeu o 'Como fazer', resolva o exercício 'Pratique' que o acompanha. No decorrer do livro, você encontrará exercícios 'Como fazer especial'. Esses exercícios são desenvolvidos para ajudá-lo a ver como os conceitos e os métodos aprendidos nos capítulos anteriores podem ser unidos a materiais recentemente aprendidos.

Aprenda a linguagem da química. Ao estudar química, você encontrará muitas palavras novas. É importante prestar atenção nessas palavras e saber seu significado ou a entidade à qual elas se referem. Saber identificar substâncias químicas a partir de seu nome é uma habilidade importante, que pode ajudá-lo a não cometer erros nas provas.

Esforce-se em todos os exercícios de final de capítulo. Resolver os exercícios selecionados por seu professor oferece a prática necessária para lembrar e usar as idéias essenciais do capítulo. Você não pode aprender simplesmente pela observação — deve ser um participante. Se ficar enroscado em um exercício, procure a ajuda de seu professor, de seu monitor ou de um outro estudante. Gastar mais de 20 minutos em um único exercício raramente é eficiente, a menos que você saiba que ele é de fato desafiador.

Faça uso do site. Algumas coisas são mais fáceis de aprender pela descoberta, ao passo que outras são mais bem demonstradas em três dimensões. Use o Companion Website deste livro e passe boa parte de seu tempo em contato com a química.

Em resumo, é preciso trabalhar duro, estudar de maneira eficiente e usar as ferramentas disponíveis para você, entre elas este livro. Queremos ajudá-lo a aprender mais sobre o mundo da química e a compreender por que ela é a *ciência central*.

Materiais adicionais

No Companion Website deste livro (www.prenhall.com/brown_br), professores e estudantes têm acesso a diversos materiais adicionais que facilitam tanto a exposição das aulas como o processo de aprendizado.

Para os professores

- Manual de soluções em inglês.
- Transparências em PowerPoint.

As transparências e o manual de soluções são protegidos por senha. Para ter acesso a eles, o professor que adota o livro deve entrar em contato com seu representante Pearson ou enviar um e-mail para universitarios@pearsoned.com.

Para os estudantes

- Exercícios autocorrigíveis.
- Inúmeros exercícios em inglês, divididos por capítulos para facilitar o aprendizado.
- Diversos recursos visuais, que incluem filmes, modelos 3D, atividades, animações e visualização de moléculas.
- Todos os apêndices referenciados no livro, bem como um glossário e as respostas dos exercícios selecionados do livro-texto.

Agradecimentos

A forma final deste livro é fruto da ajuda e do trabalho de muitas pessoas. Vários colegas nos ajudaram imensamente, compartilhando suas visões, revisando nossos esforços iniciais e fornecendo sugestões para melhorar o livro. Gostaríamos de agradecer especialmente aos seguintes colaboradores:

Revisores da nona edição

John Arnold	University of California, Berkeley	John M. Halpin	New York University
Merrill Blackman (Col.)	US Military Academy	Robin Horner	Fayetteville Tech Community College
Daeg Scott Brenner	Clark University	Roger K. House	Moraine Valley College
Gregory Alan Brewer	Catholic University of America	William Jensen	South Dakota State University
Gary Buckley	Cameron University	Siam Kahmis	University of Pittsburgh
Gene O. Carlisle	Texas A&M University	John W. Kenney	Eastern New Mexico University
Dana Chatellier	University of Delaware	George P. Kreishman	University of Cincinnati
William Cleaver	University of Vermont	Paul Kreiss	Anne Arundel Community College
Elzbieta Cook	University of Calgary	David Lehmpuhl	University of Southern Colorado
Dwaine Davis	Forsyth Tech Community College	Gary L. Lyon	Louisiana State University
Angel C. deDios	Georgetown University	Albert H. Martin	Moravian College
John Farrar	University of St. Francis	William A. Meena	Rock Valley College
Clark L. Fields	University of Northern Colorado	Massoud Miri	Rochester Institute of Technology
Jan M. Fleischner	The College of New Jersey	Eric Miller	San Juan College
Peter Gold	Perm State University	Mohammad Moharezzadeh	Bowie State University
Michael Greenlief	University of Missouri	Kathleen E. Murphy	Daemen College
Robert T. Paine Albert Payton	University of New Mexico	University of NE at Omaha	Troy D. Wood
Kim Percell	Broward C. C.	Richard S. Treptow	David Zax
Nancy Peterson	Cape Fear Community College	Claudia Turro	Chicago State University
James P. Schneider	North Central College	Maria Vogt	The Ohio State University
Eugene Stevens	Portland Community College	Sarah West	Bloomfield College
James Symes	Binghamton University	Linda M. Wilkes	University of Notre Dame
Edmund Tisko	Cosumnes River College	Darren L. Williams	University of Southern Colorado

Revisores da consistência da nona edição

Ninth Edition Accuracy Checkers	Snow College	Robert Paine	Rochester Institute of Technology
Boyd Beck	Rochester Institute of Technology	Christopher J. Peoples	University of Tulsa
B. Edward Cain	Indiana University of Pennsylvania	Jimmy R. Rogers	University of Texas at Arlington
Thomas Edgar Crumm	Georgetown University	Iwao Teraoka	Polytechnic University
Angel deDios	Southwest Texas State University	Richard Treptow	Chicago State University
David Easter	Duquesne University	Maria Vogt	Bloomfield College
Jeffrey Madura	Think Quest, Inc.		
Hilary L. Maybaum			

Agradecimentos especiais para aqueles que forneceram informações e comentários valiosos para os autores e/ou para a editora

James Birk	Arizona State University	Roger DeKock	Calvin College
Rik Blumenthal	Auburn University	Friedrich Koknat	Youngstown State University
Daniel T. Haworth	Marquette University	Thomas R. Webb	Auburn University

Revisores da edição anterior

John J. Alexander	University of Cincinnati	Donald E. Linn, Jr.	Indiana University-Purdue University Indianapolis
Robert Allendoerfer	SUNY-Buffalo	David Lippmann	Southwest Texas State
Boyd R. Beck	Snow College	Ramon Lopez de la Vega	Florida International University
James A. Boiani	College at Geneseo-SUNY	Preston J. MacDougall	Middle Tennessee State University
Kevin L. Bray	Washington State University	Asoka Marasinghe	Moorhead State University
Edward Brown	Lee University	Earl L. Mark	ITT Technical Institute
Donald L. Campbell	University of Wisconsin-Eau Claire	William A. Meena	Rock Valley College
Stanton Ching	Connecticut College	Gordon Miller	Iowa State University
Robert D. Cloney	Fordham University	Massoud (Matt) Miri	Rochester Institute of Technology
Edward Werner Cook	Tunxis Community Technical College	Kathleen E. Murphy	Daemon College
John M. DeKorte	Glendale Community College	Ross Nord	Eastern Michigan University
Roger Frampton	Tidewater Community College	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Joe Franek	University of Minnesota	Mary Jane Patterson	Brazosport College
John I. Gelder	Oklahoma State University	Robert C. Pfaff	Saint Joseph's College
Thomas J. Greenbowe	Iowa State University	Jeffrey A. Rahn	Eastern Washington University
Eric P. Grimsrud	Montana State University	Mark G. Rockley	Oklahoma State University
Marie Hankins	University of Southern Indiana	Jimmy Rogers	University of Texas, Arlington
Robert M. Hanson	St. Olaf College	James E. Russo	Whitman College
Gary G. Hoffman	Florida International University	Michael J. Sanger	University of Northern Iowa
Robin Horner	Fayetteville Tech Community College	Jerry L. Sarquis	Miami University
Donald Kleinfelter	University of Tennessee-Knoxville	Gray Scrimgeour	University of Toronto
Manickam Krishnamurthy	Howard University	Richard Treptow	Chicago State University
Brian D. Kybett	University of Regina	Laurence Werbelow	New Mexico Institute of Mining and Technology
William R. Lammela	Nazareth College	Troy D. Wood	SUNY-Buffalo
John T. Landrum	Florida International University		
N. Dale Ledford	University of South Alabama		
Ernestine Lee	Utah State University		

Revisores da consistência da edição anterior

Leslie Kinsland	University of Louisiana, Lafayette	Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Albert Martin	Moravian College	Richard Perkins	University of Louisiana, Lafayette
Robert Nelson	Georgia Southern University		

Agradecimentos especiais para outros envolvidos na revisão do texto e de outros componentes da edição anterior

Pat Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Helen Richter	University of Akron
Randy Hall	Louisiana State University	David Shinn	University of Hawaii at Hilo
Daniel T. Haworth	Marquette University	John Vincent	University of Alabama
Neil Kestner	Louisiana State University	Karen Weichelman	University of Louisiana, Lafayette
Barbara Mowery	Yorktown, VA		

Gostaríamos também de expressar nossa profunda gratidão aos nossos colegas da Prentice Hall, que trabalharam duro para tornar esta edição possível: Nicole Folchetti, nossa editora de química, que contribuiu com criatividade e energia para esta edição; Carol Trueheart e Ray Mullaney; nossos gerentes editoriais de desenvolvimento, cujo empenho nos ajudou a manter este livro na vanguarda; John Challide, editor-chefe, que continua sua história de apoio e contribuições valiosas; Kathleen Schiaparelli, editora-executiva administrativo, pelo seu apoio e incentivo; John Murdzek, nosso editor de desenvolvimento, cujo bom julgamento e olhos aguçados asseguraram o estilo e a qualidade de apresentação do livro; Fran Daniele, que trabalhou com um cronograma muito difícil no processo de produção; Paul Drapper, nosso editor de mídia, e Ann Madura, editora de desenvolvimento de mídia, que continuaram a melhorar os materiais de mídia do livro; Jerry Marshall, nosso pesquisador de foto, Kristen Kaiser, gerente de projeto, e Eliana Ortiz, assistente editorial, por suas contribuições especiais e valiosas para o projeto como um todo.

Agradecemos especialmente a todos os estudantes e professores que forneceram comentários e sugestões sobre a oitava edição de *Química: a ciência central*. Vocês verão muitas de suas sugestões incorporadas nesta edição.

Finalmente, agradecemos à nossa famílias pelo amor, apoio e paciência enquanto concluíamos esta edição.

Theodore L. Brown
School of Chemical Sciences
University of Illinois
Urbana, IL 61801
tlbrown@uiuc.edu

Bruce E. Bursten
Department of Chemistry
The Ohio State University
Columbus, OH 43210
bursten.1@osu.edu

H. Eugene LeMay, Jr.
Department of Chemistry
Univeristy of Nevada
Reno, NV 89557
lemay@unr.edu

Julia R. Burdge
Florida Atlantic University
Honors College
Jupiter, Florida 33458
jburdge@fau.edu



Capítulo 1

Introdução: matéria e medidas

Você já imaginou por que o gelo derrete e a água evapora? Por que as folhas das árvores mudam de cor no outono ou como uma bateria gera eletricidade? Por que os alimentos levam mais tempo para deteriorar-se quando são mantidos refrigerados ou como nosso organismo usa os alimentos para manter a vida? A química fornece respostas para essas e outras incontáveis perguntas.

A **química** é o estudo das propriedades dos materiais e das mudanças sofridas por estes. Um dos prazeres de aprender química é ver como os princípios químicos estão presentes em todos os aspectos de nossas vidas, desde atividades cotidianas, como acender um fósforo, até as mais complexas, como o desenvolvimento de novos medicamentos para a cura do câncer. Você está apenas começando a viagem de aprender química. De certo modo, este livro será seu guia. Durante todo o curso, esperamos que você ache este livro tanto agradável como educacional. À medida que você estudar, tenha em mente que os princípios e conceitos químicos aprendidos são ferramentas para ajudá-lo a entender melhor o mundo ao seu redor, e não fins em si mesmos. Esse primeiro capítulo prepara a base para nossos estudos fornecendo uma visão geral da química e trata de alguns conceitos fundamentais sobre matéria e medidas científicas. A lista ao lado, intitulada “O que está por vir”, apresenta um resumo de alguns pontos que serão abordados neste capítulo.

1.1 O estudo da química

Antes de viajar para uma cidade desconhecida, você deve dar uma olhada no mapa para obter alguma noção de direção. A química também pode ser desconhecida para você, portanto é útil obter uma noção geral do que o espera pela frente antes de embarcar em sua viagem. Na realidade, você deve até se perguntar por que está fazendo esta viagem.

A perspectiva molecular da química

A química envolve o estudo das propriedades e do comportamento da matéria. **Matéria** é o material físico do universo; é tudo que tem massa e ocupa espaço. Este livro, seu corpo, as roupas que você está usando e o ar que você respira são todos exemplos de matéria. Nem todas as formas de matéria são tão comuns ou tão familiares, mas inúmeros experimentos têm mostrado que uma variedade enorme de matéria em nosso planeta origina-se de combinações de aproximadamente apenas cem substâncias básicas ou elementares

► O que está por vir ◀

- Começamos nossos estudos fornecendo uma breve perspectiva do que trata a química e por que estudar química.
- Depois examinaremos algumas maneiras fundamentais de classificar os materiais, caracterizando-os como *substâncias puras* ou *misturas* e observando que existem dois tipos fundamentais de substâncias puras: *elementos* e *compostos*.
- Então abordaremos alguns tipos diferentes de classificação ou *propriedade* que usamos para caracterizar, identificar e separar substâncias.
- Muitas propriedades baseiam-se em medidas quantitativas, envolvendo tanto números como unidades.
- As unidades de medidas usadas por toda ciência são as do *sistema métrico*, um sistema decimal de medidas.
- As incertezas inerentes a toda medida de grandeza e àquelas obtidas de cálculos envolvendo medidas de grandeza são expressas pelo número de dígitos significativos ou *algarismos significativos* usados para relatar o número.
- Tanto unidades como números são considerados para o cálculo, e obter as unidades corretas para esse resultado é uma maneira importante de conferir se o cálculo está correto.

chamadas **elementos**. Ao longo deste texto, buscaremos relacionar as propriedades da matéria com a composição, isto é, aos elementos específicos que ela contém.

A química também proporciona uma base para a compreensão das propriedades da matéria em termos de **átomos**, que são suas partículas infinitamente pequenas. Cada elemento é composto de um único tipo de átomo. Veremos que as propriedades da matéria relacionam-se não apenas aos tipos de átomos que ela contém (*composição*), mas também aos arranjos desses átomos (*estrutura*).

Os átomos podem se combinar para formar **moléculas** nas quais dois ou mais átomos estão ligados de forma específica. No decorrer deste livro você verá moléculas representadas por esferas coloridas para demonstrar como seus átomos componentes conectam-se entre si (Figura 1.1). A cor simplesmente proporciona um meio conveniente de se distinguir os átomos de diferentes elementos. As moléculas de etanol e etilenoglicol, representadas na Figura 1.1, diferem de alguma maneira na composição. O etanol contém uma esfera vermelha, a qual representa um átomo de oxigênio, enquanto o etilenoglicol contém duas esferas vermelhas.

Mesmo diferenças aparentemente insignificantes na composição ou na estrutura das moléculas podem causar diferenças profundas em suas propriedades. O etanol, também chamado de álcool de cereais, é o álcool presente em bebidas como cerveja e vinho. O etilenoglicol, por outro lado, é um líquido viscoso usado como aditivo automotivo anticongelante. As propriedades dessas duas substâncias diferem em vários aspectos, incluindo as temperaturas nas quais elas congelam e evaporam. Um dos desafios dos químicos é alterar as moléculas de maneira controlada, criando novas substâncias com propriedades diferentes.

Toda mudança no mundo observável — de água fervente a trocas que ocorrem à medida que nossos organismos combatem as viroses invasoras — tem sua base no mundo não observável dos átomos e moléculas. Assim, à medida que prosseguirmos com nosso estudo sobre química, perceberemos que estamos pensando em dois universos: o universo *macroscópico* de objetos de tamanho normal (*macro* = grande) e o universo submicroscópico dos átomos. Realizamos nossas observações no universo macroscópico com nossa percepção cotidiana — no laboratório e ao nosso redor. Entretanto, para entender esse universo devemos visualizar como os átomos se comportam.

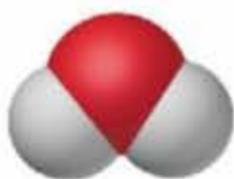
Por que estudar química?

A química fornece explicações importantes sobre nosso mundo e como ele funciona. É uma ciência extremamente prática que tem grande impacto no dia-a-dia. De fato, a química encontra-se próxima do cerne de vários problemas que preocupam a todos: melhoria no tratamento da saúde, conservação dos recursos naturais, proteção do meio ambiente e suprimento de nossas necessidades diárias de alimentos, vestuário e moradia. Usando a química, descobrimos medicamentos que melhoram a saúde e prolongam vidas. Aumentamos a produção de alimentos por meio do desenvolvimento de fertilizantes e pesticidas. Criamos plásticos e outros materiais que são usados em todas as áreas. Infelizmente, alguns produtos químicos apresentam grande potencial de causar dano à

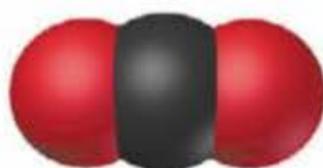
MODELOS 3-D
Oxigênio, Água, Dióxido de carbono, Etanol, Etilenoglicol, Aspirina



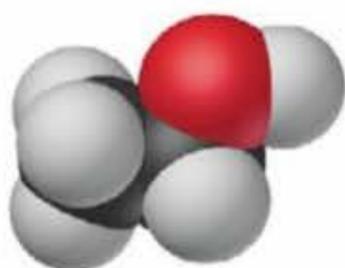
(a) Oxigênio



(b) Água



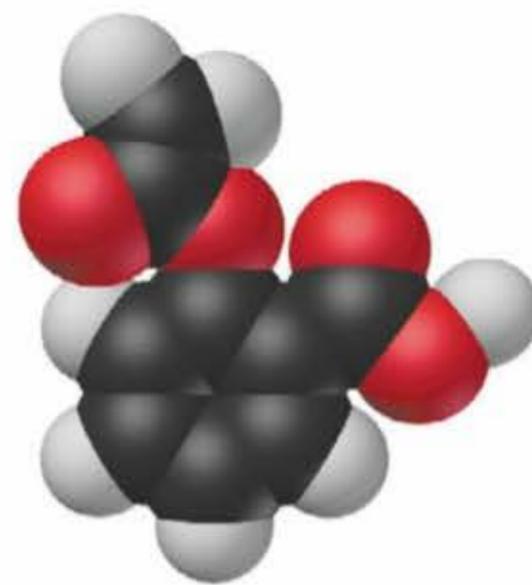
(c) Dióxido de carbono



(d) Etanol



(e) Etilenoglicol



(f) Aspirina

Figura 1.1 Modelos moleculares. As esferas brancas, pretas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio.

saúde ou ao meio ambiente. Nosso maior interesse como cidadãos e consumidores conscientes é entender os profundos efeitos, tanto positivos quanto negativos, que um produto químico pode provocar e chegar a um consenso sobre sua utilização.

Entretanto, muitos de vocês estão estudando química não apenas para satisfazer curiosidades ou tornar-se consumidores ou cidadãos mais informados, mas porque é uma parte indispensável da grade curricular. O curso pode ser biologia, engenharia, agronomia, geologia ou qualquer outro. Por que tantos temas diferentes contêm um vínculo indispensável com a química? A resposta é que a química, devido à sua própria natureza, é a *ciência central*. Nossas interações com o mundo material levantam questões básicas sobre os materiais ao nosso redor. Quais as suas composições e propriedades? Como eles interagem conosco e com o ambiente? Como, por que e quando eles sofrem mudanças? Essas questões são importantes quer o material seja parte de chips de alta tecnologia de um computador, um pigmento antigo usado por um pintor renascentista ou o DNA que transmite informações genéticas em nossos organismos (Figura 1.2). A química fornece respostas para essas e outras incontáveis perguntas.

Estudando química, você aprenderá a usar a linguagem e os conceitos que se têm desenvolvido para descrever e melhorar o entendimento da matéria. A linguagem da química é uma linguagem científica universal, largamente utilizada em outras disciplinas. Além disso, o entendimento do comportamento de átomos e moléculas fornece uma larga compreensão de outras áreas da ciência moderna, tecnologia e engenharia. Por essa razão, a química provavelmente terá importante papel no seu futuro. Você estará mais bem preparado se ampliar seu entendimento dos princípios químicos, e é nosso objetivo ajudá-lo a alcançar isso.

1.2 Classificações da matéria

Vamos começar nosso estudo da química examinando algumas formas fundamentais de classificar e descrever a matéria. As matérias podem ser classificadas de duas maneiras principais: de acordo com seu estado físico (como gás, líquido ou sólido) e de acordo com sua composição (como elemento, composto ou mistura).

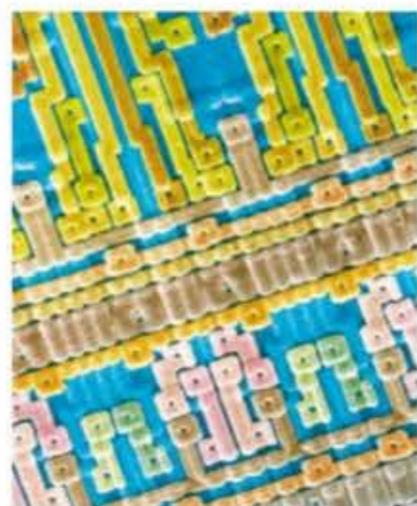
Estados da matéria

Uma amostra de matéria pode ser um gás, um líquido ou um sólido. Essas três formas de matéria são chamadas de **estados da matéria**, os quais diferem em algumas de suas propriedades observáveis mais simples. Um **gás** (também conhecido como *vapor*) não tem volume nem forma definida; mais especificamente assume o volume e a forma do recipiente que o contém. Um gás pode ser comprimido, para ocupar um volume menor, ou expandido, para ocupar um volume maior. Um **líquido** tem um volume definido, independentemente do recipiente que o contém, mas não tem uma forma definida; assume a forma da parte do recipiente que ele ocupa. Um **sólido** tem tanto forma quanto volume definidos; é rígido. Nem os líquidos nem os sólidos podem ser comprimidos a qualquer escala apreciável.

As propriedades dos estados podem ser entendidas em nível molecular (Figura 1.4). Em um gás, as moléculas estão muito distantes umas das outras e movem-se com velocidades muito altas, colidindo repetidamente entre si e contra as paredes do recipiente. Em um líquido, as moléculas estão mais empacotadas, mas ainda se movem rapidamente, permitindo-lhes desviar-se umas das outras; assim, líquidos vertem-se facilmente. Em um sólido, as moléculas estão presas entre si, geralmente com arranjos definidos, nos quais elas podem apenas oscilar superficialmente em suas posições fixas. Portanto, sólidos têm formas rígidas.



ANIMAÇÃO
Fases da matéria



(a)



(b)



(c)

Figura 1.2 (a) Visão de um chip de computador no microscópio. (b) Pintura renascentista, *A virgem que lê*, de Vittore Carpaccio (1472–1526). (c) Um filamento longo de DNA que escapou de uma célula danificada de certa bactéria.

Substâncias puras

A maioria das formas de matéria que encontramos — por exemplo, o ar que respiramos (um gás), a gasolina para carros (um líquido) e as calçadas por onde caminhamos (um sólido) — não são quimicamente puras. Entretanto, podemos decompor ou separar esses tipos de matéria em substâncias puras diferentes. Uma **substância pura** (em geral, chamada simplesmente de *substância*) é a matéria que tem propriedades distintas e uma composição que não varia de amostra para amostra. Água e sal de cozinha comum (cloreto de sódio), componentes básicos da água do mar, são exemplos de substâncias puras.



A química no trabalho A química e a indústria química

A maioria das pessoas está acostumada com produtos químicos domésticos como os mostrados na Figura 1.3, mas poucos percebem o tamanho e a importância da indústria química. As vendas mundiais de produtos químicos e similares produzidos nos Estados Unidos totalizam mais de 400 bilhões de dólares anualmente. A indústria química emprega mais de 10% de todos os cientistas e engenheiros e é um importante contribuinte da economia norte-americana.

Quantidades enormes de produtos químicos são produzidas a cada ano e servem como matéria-prima para uma variedade de usos, incluindo a fabricação de produtos metálicos, plásticos, fertilizantes, medicamentos, combustíveis, tintas, adesivos, pesticidas, fibras sintéticas, chips para microprocessadores e uma infinidade de outros produtos. A Tabela 1.1 relaciona os dez produtos químicos mais fabricados nos Estados Unidos. Abordaremos muitas dessas substâncias e sua utilização à medida que progredirmos no curso.

As pessoas formadas em química ocupam uma variedade de cargos na indústria, no governo e nas universidades. As que trabalham na indústria química têm cargos de químicos laboratoriais, realizando experimentos para desenvolver novos produtos (pesquisa e desenvolvimento), analisando materiais (controle de qualidade) ou auxiliando os consumidores no uso de produtos (vendas e serviços). Outras, com mais experiência ou treinamento, podem trabalhar como gerentes ou diretores de companhia. Existem também carreiras alternativas para as quais um curso de química pode prepará-la, como para o magistério, a medicina, a pesquisa bioquímica, a ciência da informação, o trabalho com meio ambiente, as vendas técnicas ou o trabalho em agências governamentais de fiscalização e leis de patentes.



Figure 1.3 Muitos produtos de uso doméstico, comercializados nos supermercados, têm composições químicas muito comuns.

TABELA 1.1 Os dez produtos químicos mais fabricados pela indústria química em 2000^a

Classificação	Produto químico	Fórmula	Produção em 2000 (bilhões de libras)	Principais usos finais
1	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	87	Fertilizantes, fabricação de produtos químicos
2	Nitrogênio	N ₂	81	Fertilizantes
3	Oxigênio	O ₂	55	Aço, soldagem
4	Etileno	C ₂ H ₄	55	Plásticos, anticongelantes
5	Cal	CaO	44	Papel, cimento, aço
6	Amônia	NH ₃	36	Fertilizantes
7	Propileno	C ₃ H ₆	32	Plásticos
8	Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	26	Fertilizantes
9	Cloro	Cl ₂	26	Alvejantes, plásticos, purificação de água
10	Hidróxido de sódio	NaOH	24	Produção de alumínio, sabão

^aA maioria dos dados é da *Chemical and Engineering News*, 25 jun. 2001, pp. 45, 46.

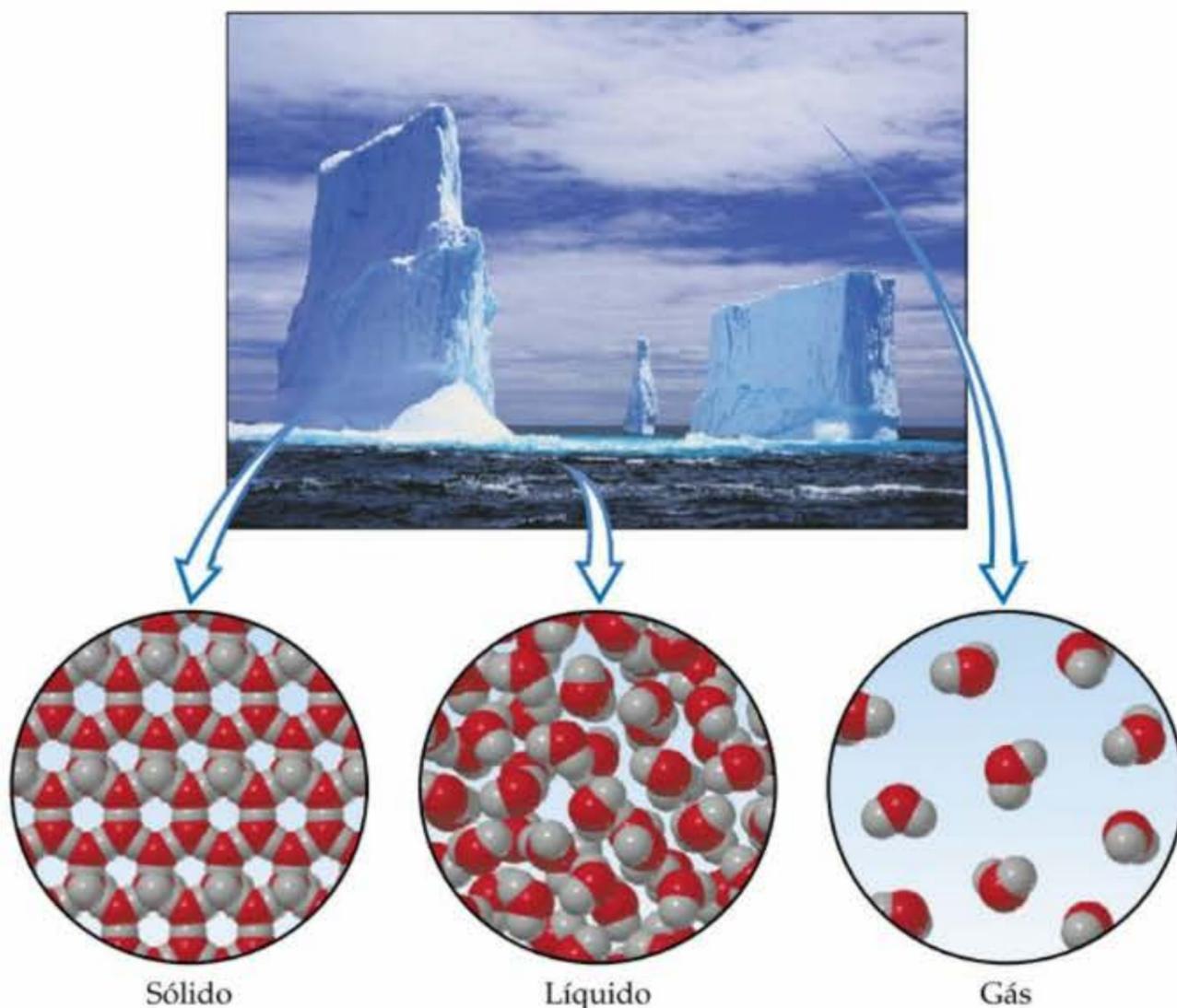
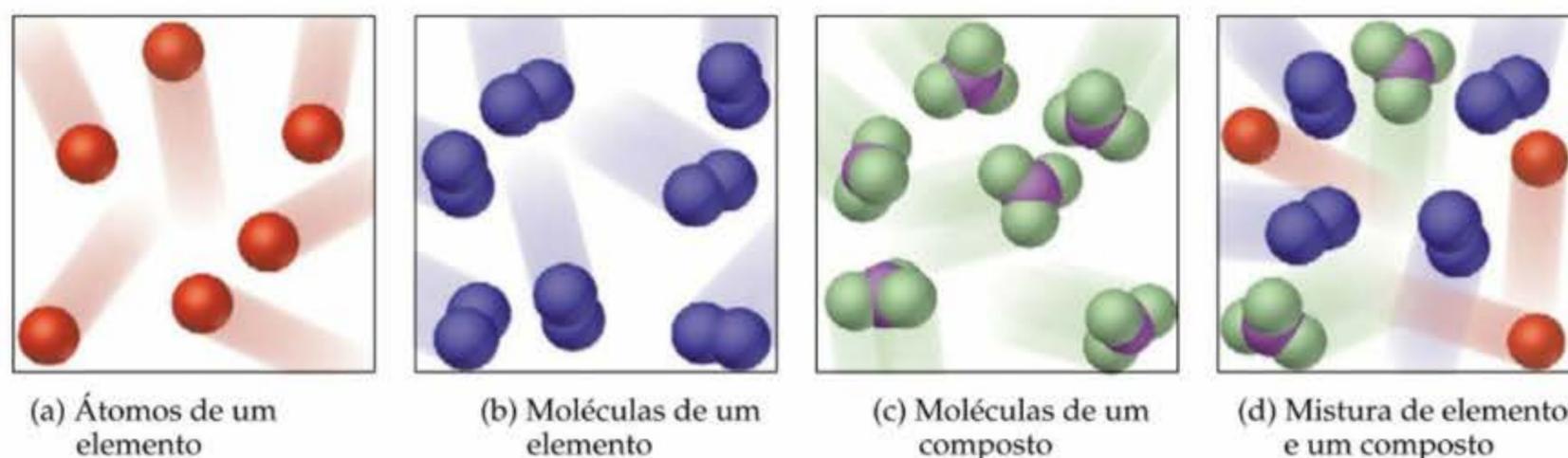


Figura 1.4 Os três estados físicos da água são vapor de água, água líquida e gelo. Nesta foto vemos os estados líquido e sólido da água. Não podemos ver o vapor de água. O que vemos quando olhamos para a fumaça ou para as nuvens são gotas minúsculas de água líquida dispersas na atmosfera. A visão molecular mostra que as moléculas no estado sólido são arranjadas de maneira mais ordenada do que no estado líquido. As moléculas no gás estão muito mais separadas do que no líquido ou no sólido.

Todas as substâncias são elementos ou compostos. Os **elementos** não podem ser decompostos em substâncias mais simples. Em nível molecular, cada elemento é composto de somente um tipo de átomo [Figura 1.5 (a e b)]. **Compostos** são constituídos de dois ou mais elementos, logo eles contêm dois ou mais tipos de átomos [Figura 1.5 (c)]. A água, por exemplo, é um composto constituído de dois elementos, hidrogênio e oxigênio. A Figura 1.5 (d) mostra certa mistura de substâncias. **Misturas** são combinações de duas ou mais substâncias nas quais cada uma mantém sua própria identidade química.

Elementos

Na atualidade, existem 114 elementos conhecidos. A abundância desses elementos varia bastante, como mostrado na Figura 1.6. Por exemplo, apenas cinco elementos respondem por mais de 90% da crosta terrestre: oxigênio, silício, alumínio, ferro e cálcio. Em contrapartida, apenas três elementos (oxigênio, carbono e hidrogênio) respondem por mais de 90% da massa do corpo humano.



(a) Átomos de um elemento

(b) Moléculas de um elemento

(c) Moléculas de um composto

(d) Mistura de elementos e um composto

Figura 1.5 Cada elemento contém um único tipo de átomo. Os elementos podem ser constituídos de átomos individuais, como em (a), ou moléculas, como em (b). Os compostos contêm dois ou mais átomos diferentes unidos quimicamente, como em (c). Uma mistura contém unidades individuais de componentes, mostrado em (d) tanto como átomos quanto como moléculas.

Figura 1.6 Os elementos em porcentagem de massa na (a) crosta terrestre (incluindo oceanos e atmosfera) e (b) no corpo humano.

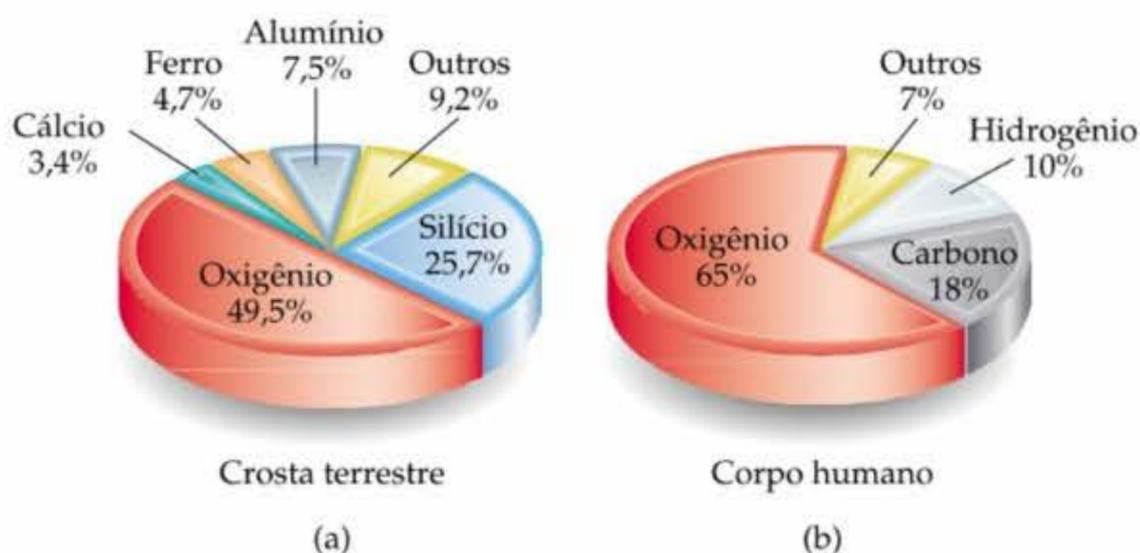


TABELA 1.2 Alguns elementos comuns e seus símbolos

Carbono	C	Alumínio	Al	Cobre	Cu (de <i>cuprum</i>)
Flúor	F	Bário	Ba	Ferro	Fe
Hidrogênio	H	Cálcio	Ca	Chumbo	Pb (de <i>plumbum</i>)
Iodo	I	Cloro	Cl	Mercúrio	Hg (de <i>hydrargyrum</i>)
Nitrogênio	N	Hélio	He	Potássio	K (de <i>kaliium</i>)
Oxigênio	O	Magnésio	Mg	Prata	Ag (de <i>argentum</i>)
Fósforo	P (de <i>phosphorus</i>)	Platina	Pt	Sódio	Na (de <i>natrium</i>)
Enxofre	S (de <i>sulfur</i>)	Silício	Si	Estanho	Sn (de <i>stannum</i>)

Alguns dos elementos mais comuns estão relacionados na Tabela 1.2, com as abreviaturas químicas — ou símbolos químicos — usadas para simbolizá-los. Todos os elementos químicos conhecidos e seus símbolos estão relacionados no encarte deste livro. A tabela na qual o símbolo químico para cada elemento está dentro de um cubículo é chamada de *tabela periódica*. Na tabela periódica os elementos são organizados em colunas verticais de forma que elementos intimamente relacionados são agrupados. Descrevemos essa importante ferramenta com mais detalhes na Seção 2.5.

O símbolo de cada elemento consiste de uma ou duas letras, com a primeira maiúscula. Esses símbolos são geralmente derivados do nome do elemento em latim. Você precisará saber esses símbolos e aprender outros à medida que se deparar com eles no livro.



Figura 1.7 A água decompõe-se em seus elementos constituintes, hidrogênio e oxigênio, quando uma corrente elétrica direta passa por ela. O volume de hidrogênio (à direita) é duas vezes maior que o volume do oxigênio (à esquerda).

Compostos

A maioria dos elementos pode interagir com outros elementos para formar compostos. O gás hidrogênio, por exemplo, incendia-se em presença do gás oxigênio para formar água. Reciprocamente, a água pode se decompor nos elementos que a compõem com passagem de uma corrente elétrica, como mostrado na Figura 1.7. A água pura, independentemente de sua origem, consiste de 11% de hidrogênio e 89% de oxigênio por massa. Essa composição macroscópica corresponde à composição molecular, que consiste de dois átomos de hidrogênio combinados com um de oxigênio. Como visto na Tabela 1.3, as propriedades da água não mantêm nenhuma semelhança com as dos elementos que a compõem. Hidrogênio, oxigênio e água são substâncias distintas.

A observação de que a composição elementar de um composto puro é sempre a mesma é conhecida como **lei da composição constante** (ou **lei das proporções definitivas**). Ela foi divulgada primeiro pelo químico francês Joseph Louis Proust (1754–1826) por volta de 1800. Apesar de essa lei ser conhecida há mais de 200 anos, permanece entre algumas pessoas a crença geral de que existe uma diferença básica entre compostos preparados em laboratório e seus correspondentes encontrados na natureza. Entretanto, um composto puro tem a mesma composição e propriedades independentemente de sua origem. Tanto os químicos como a natureza têm de usar os mesmos elementos e trabalhar sob as

mesmas leis naturais. Quando dois materiais diferem na composição e nas propriedades, sabemos que são constituídos de compostos diferentes ou que eles diferem na pureza.

TABELA 1.3 Comparação entre água, hidrogênio e oxigênio

	Água	Hidrogênio	Oxigênio
Estado ^a	Líquido	Gás	Gás
Ponto de ebulição normal	100 °C	-253 °C	-183 °C
Densidade ^a	1,00 g/mL	0,084 g/L	1,33 g/L
Combustão	Não	Sim	Não

^a À temperatura ambiente e pressão atmosférica. (Veja Seção 10.2.)

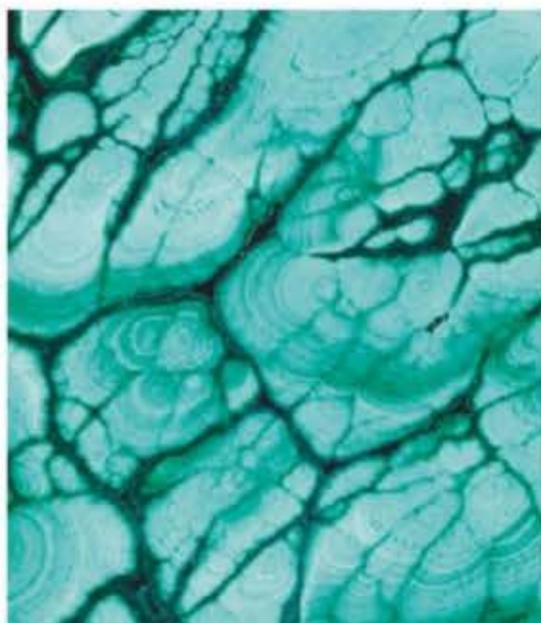


ANIMAÇÃO
Eletrólise da água

Misturas

A maioria das matérias que encontramos consiste de misturas de diferentes substâncias. Cada substância em uma mistura mantém sua própria identidade química e, conseqüentemente, suas próprias propriedades. Enquanto substâncias puras têm composições fixas, as composições das misturas podem variar. Uma xícara de café adoçado, por exemplo, pode conter pouco ou muito açúcar. As substâncias que compõem uma mistura (como açúcar e água) são chamadas *componentes* da mistura.

Algumas misturas, como areia, pedra e madeira, não têm a mesma composição, propriedades e aparência por toda a mistura. Elas são *heterogêneas* [Figura 1.8 (a)]. Misturas que são uniformes são *homogêneas*. O ar é uma mistura homogênea das substâncias gasosas nitrogênio, oxigênio e menores quantidades de outras substâncias. O nitrogênio no ar tem todas as propriedades que o nitrogênio puro porque tanto a substância pura quanto a mistura contêm as mesmas moléculas de nitrogênio. Sal, açúcar e muitas outras substâncias dissolvem-se em água para formar misturas homogêneas [Figura 1.8 (b)]. Elas são também chamadas de **soluções**. A Figura 1.9 resume a classificação da matéria em elementos, compostos e misturas.



(a)



(b)

Figura 1.8 (a) Muitos materiais comuns, incluindo pedras, são heterogêneos. Esta foto tirada de perto é de *malaquita*, um mineral de cobre. (b) Misturas homogêneas são chamadas de soluções. Muitas substâncias, incluindo o sólido azul mostrado nesta foto (sulfato de cobre), dissolvem-se em água para formar soluções.

COMO FAZER 1.1

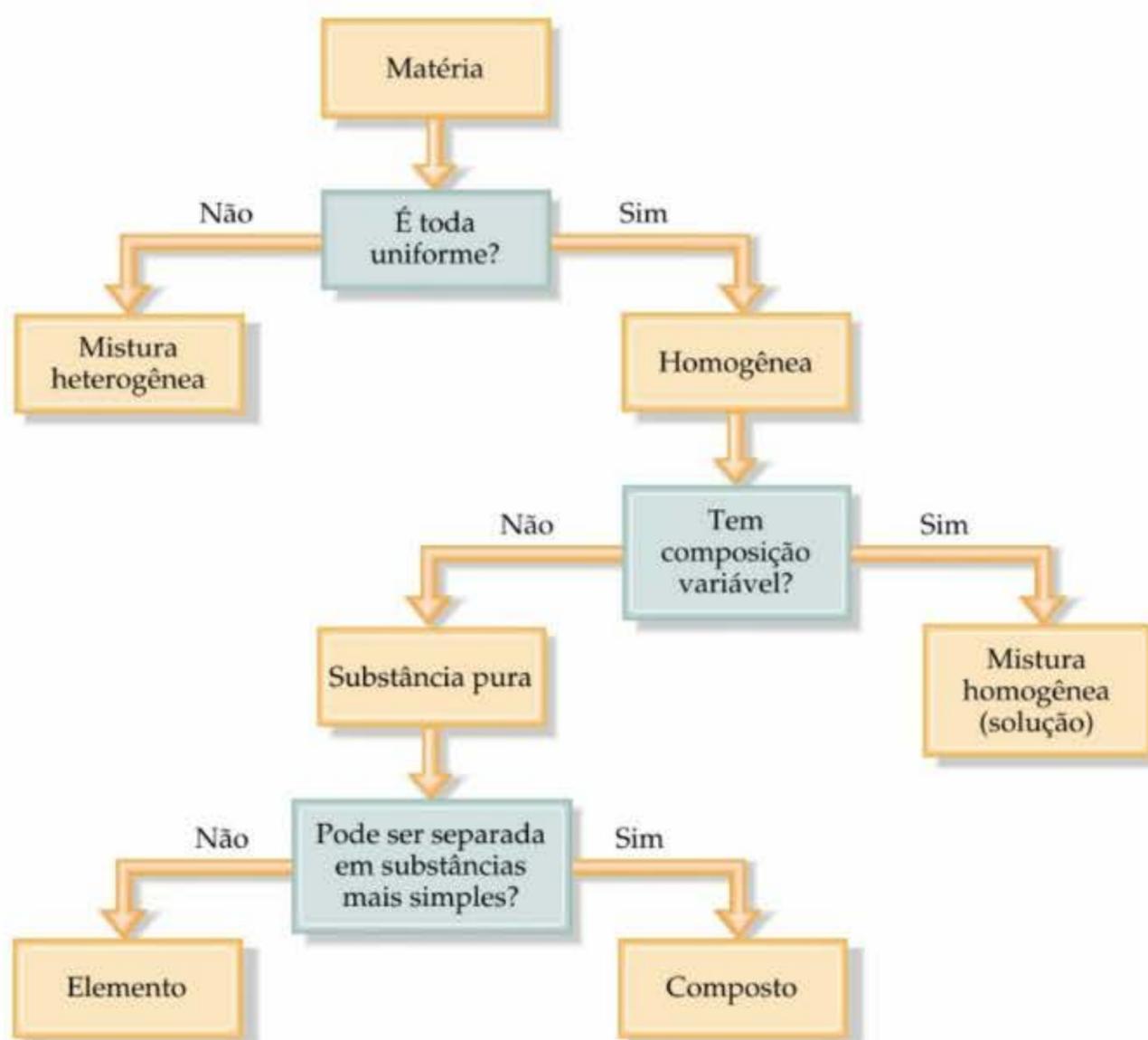
O 'ouro branco' usado em jóias contém dois elementos, ouro e paládio. Duas amostras distintas de ouro branco diferem em relação às quantidades de ouro e paládio que contêm. Ambas apresentam composição uniforme. Sem saber mais nada sobre os materiais, como você classificaria o ouro branco?

Solução Vamos usar o esquema mostrado na Figura 1.9 a seguir. Uma vez que o material é uniforme, ele é homogêneo. Uma vez que sua composição varia de uma amostra para a outra, não pode ser um composto. Contrariamente, tem de ser uma mistura homogênea. Pode ser dito que ouro e paládio formam uma solução sólida.

PRATIQUE

A aspirina é composta de 60,0% de carbono, 4,5% de hidrogênio e 35,5% de oxigênio por massa, independentemente de sua origem. A aspirina é uma mistura ou um composto?

Resposta: um composto porque sua composição é constante.



ANIMAÇÃO
Classificação da matéria

Figura 1.9 Esquema de classificação da matéria. Em nível químico, toda matéria é classificada basicamente como elementos ou compostos.

1.3 Propriedades da matéria

Toda substância tem um conjunto único de *propriedades* — características que nos permitem reconhecê-las e distingui-las de outras substâncias. Por exemplo, as propriedades relacionadas na Tabela 1.3 permitem-nos diferenciar entre hidrogênio, oxigênio e água. As propriedades da matéria podem ser classificadas como físicas ou químicas. As **propriedades físicas** podem ser medidas sem alterar a identidade e a composição das substâncias. Essas propriedades incluem cor, odor, densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição e dureza. As **propriedades químicas** descrevem como uma substância pode se alterar ou *reagir* para formar outras. Uma propriedade química comum é a capacidade de sofrer combustão, ou seja, de queimar-se na presença de oxigênio.

Algumas propriedades — como temperatura, ponto de fusão e densidade — não dependem da quantidade de amostra analisada. Essas propriedades, chamadas **propriedades intensivas**, são particularmente úteis na química porque muitas podem ser usadas para *identificar* substâncias. As **propriedades extensivas** das substâncias dependem da quantidade de amostra e incluem medidas de massa e volume. Elas estão relacionadas com *quantidade* de substância presente.

Mudanças físicas e químicas

Do mesmo modo que suas propriedades, as mudanças que as substâncias sofrem podem ser classificadas como físicas ou químicas. Durante as **mudanças físicas** uma substância apresenta alteração em sua aparência física, mas não em sua composição. A evaporação da água é uma mudança física. Quando a água evapora, ela passa do estado líquido para o gasoso, mas é ainda composta de moléculas de água, como representado anteriormente na Figura 1.4. Todas as **mudanças de estado** (por exemplo, de líquido para gás ou de líquido para sólido) são mudanças físicas.

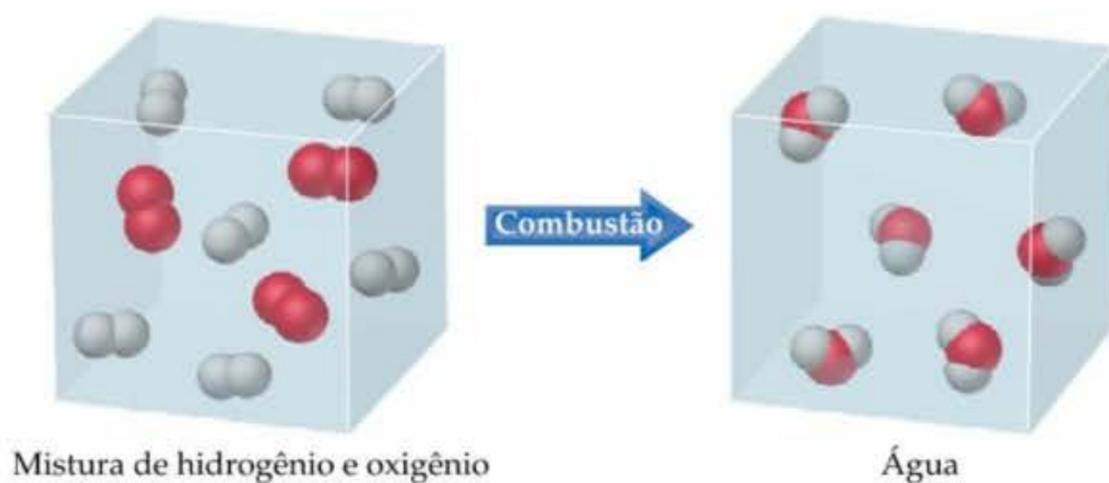


Figura 1.10 Em reações químicas, as identidades das substâncias mudam. Neste caso, uma mistura de hidrogênio e oxigênio sofre uma mudança química para formar água.

Nas **mudanças químicas** (também chamadas de **reações químicas**) uma substância é transformada em uma substância quimicamente diferente. Quando o hidrogênio queima no ar, por exemplo, sofre uma mudança química porque combina-se com oxigênio para formar água. Uma visão em nível molecular desse processo está representada na Figura 1.10.

Mudanças químicas podem ser dramáticas. No relato a seguir, Ira Remsen, autor de um livro popular de química publicado em 1901, descreveu sua primeira experiência com reações químicas. A reação química que ele observou é mostrada na Figura 1.11.

Ao ler um livro de química, deparei com a seguinte afirmação: “ácido nítrico age sobre o cobre” e resolvi ver o que isso significava. Tendo conseguido um pouco de ácido nítrico, queria apenas compreender o que a palavra ‘agir sobre’ significava. Em prol do conhecimento, estava disposto a desperdiçar uma das poucas moedas de cobre que tinha. Coloquei uma delas na mesa, abri uma garrafa com a etiqueta ‘ácido nítrico’, derramei um pouco do líquido no cobre e me preparei para observar. Mas o que foi essa coisa extraordinária que presenciei? A moeda já tinha se transformado, e não foi uma pequena transformação. Um líquido azul-esverdeado espumou e lançou fumaça sobre a moeda e a mesa. O ar ficou vermelho-escuro. Como poderia parar isso? Tentei pegar a moeda e jogá-la pela janela. Aprendi outro fato: ácido nítrico age sobre os dedos. A dor conduziu-me para outro experimento não premeditado. Esfreguei meus dedos na calça e descobri que ácido nítrico age sobre calças. Esta foi a experiência mais impressionante que já fiz. Mesmo agora, falo disso com preocupação. Foi assustador para mim. Obviamente a única maneira de entender esses notáveis tipos de ação é observando os resultados, experimentando, trabalhando em laboratório.

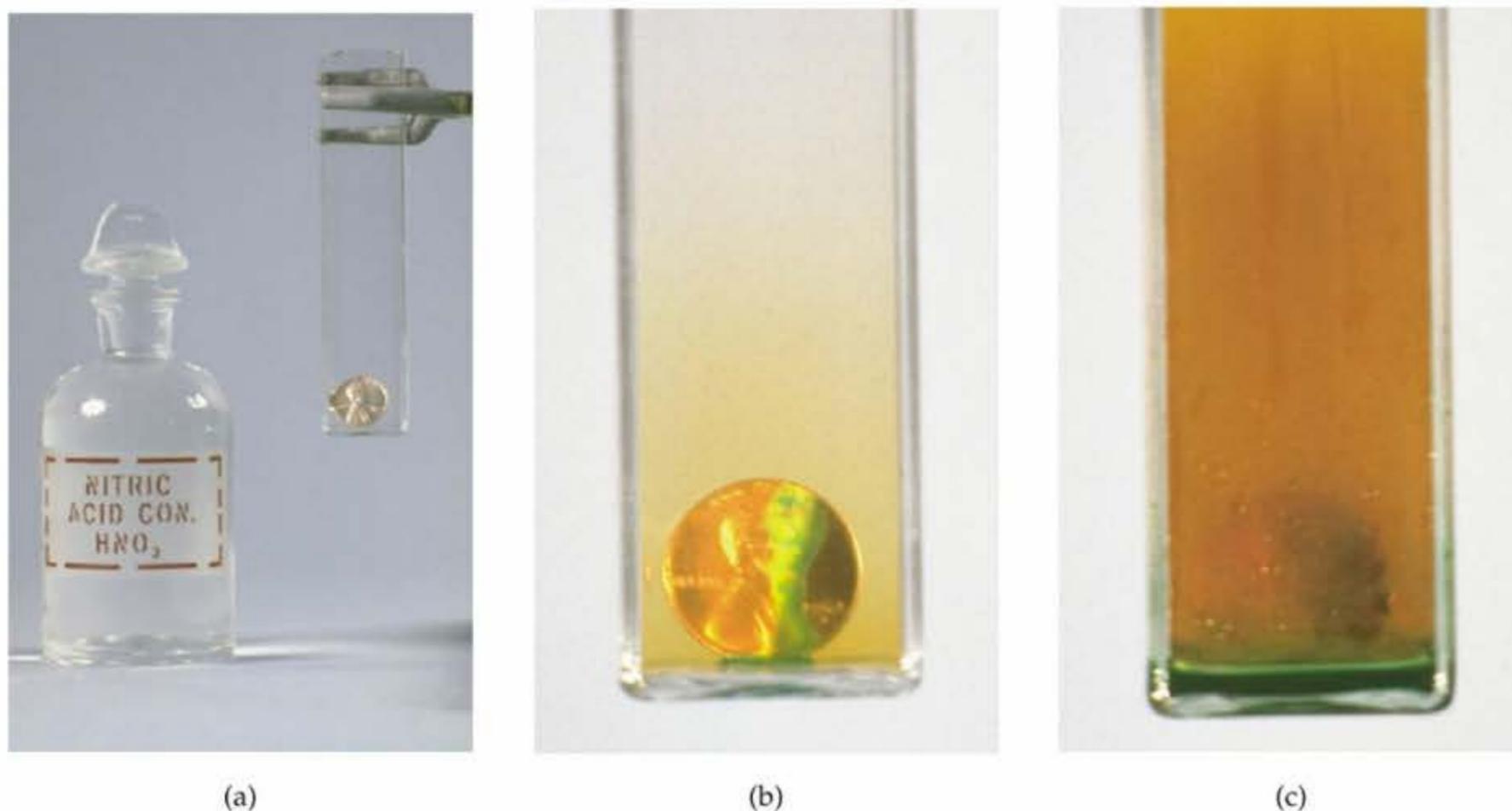


Figura 1.11 A reação química entre uma moeda de cobre de um centavo norte-americana e ácido nítrico. O cobre dissolvido produz a solução azul-esverdeada; o gás marrom avermelhado é dióxido de nitrogênio.

Figura 1.12 Separação por filtração. Uma mistura de um sólido e um líquido é derramada através de um filtro de porosidade média, neste caso, papel. O líquido passa pelo papel enquanto o sólido é retido por ele.



(a)

(b)

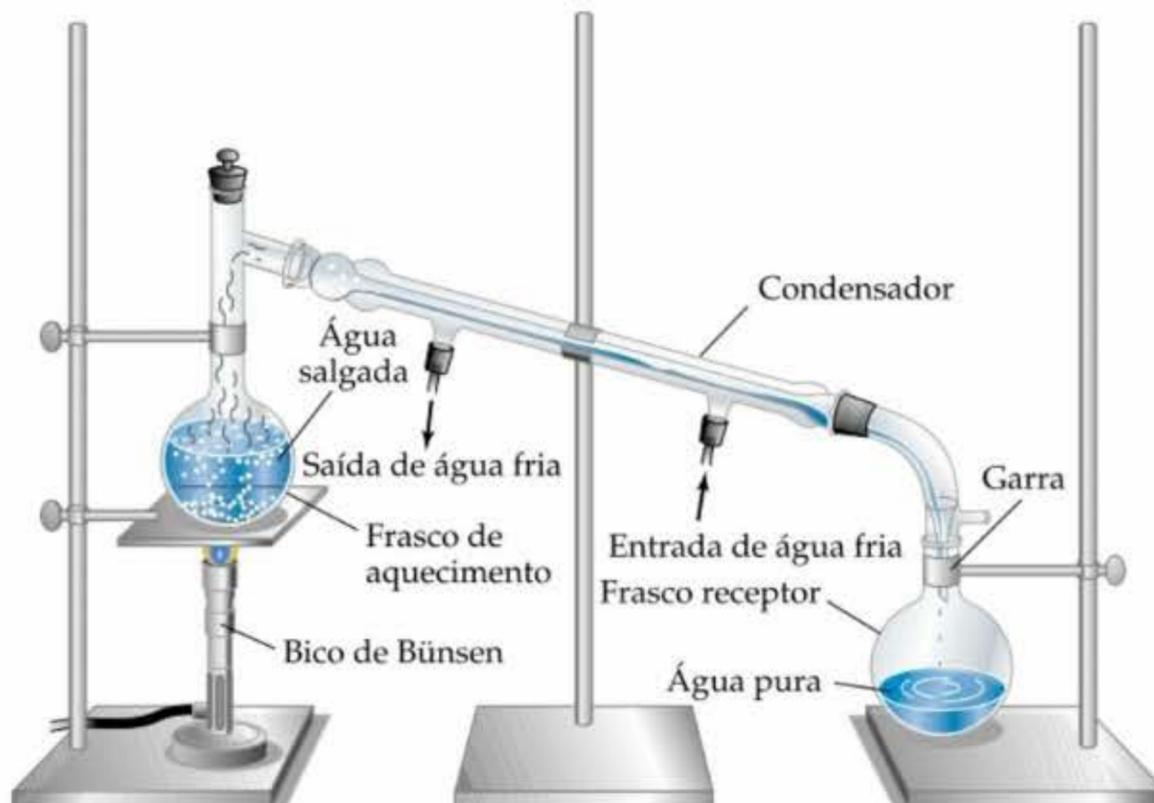
FILME
Misturas e compostos

Separação de misturas

Uma vez que cada componente de uma mistura mantém suas propriedades, podemos separar uma mistura em seus componentes, tirando vantagem das diferenças em suas propriedades. Por exemplo, uma mistura heterogênea de limalha de ferro e de ouro pode ser separada uma a uma pela cor do ferro e do ouro. Um modo menos trabalhoso seria o uso de um ímã para atrair as limalhas de ferro, deixando o ouro para trás. Podemos também tirar vantagem de uma diferença química importante existente entre eles: muitos ácidos dissolvem o ferro, mas não o ouro. Assim, se colocássemos a mistura em ácido apropriado, o ferro se dissolveria e o ouro seria ignorado. Os dois poderiam então ser separados por *filtração*, procedimento ilustrado na Figura 1.12. Teríamos de usar outras reações químicas, as quais aprenderemos mais tarde, para transformar o ferro dissolvido em metal.

Podemos separar misturas homogêneas em seus componentes de maneira análoga. Por exemplo, a água tem um ponto de ebulição maior do que o do sal de cozinha; ela é mais *volátil*. Se fervermos uma solução de sal em água, a água, que é mais volátil, evapora, e o do sal é ignorado. O vapor de água é convertido de volta à forma líquida nas paredes do condensador (Figura 1.13). Esse processo é chamado *destilação*.

Figura 1.13 Um aparelho simples para a separação de uma solução de cloreto de sódio (água salgada) em seus componentes. Ao ferver a solução, a água evaporada condensa-se e é, então, coletada em um frasco receptor. Depois de toda a água ter sido evaporada, o cloreto de sódio puro permanece no frasco de aquecimento.



ANIMAÇÃO
Destilação de água salgada

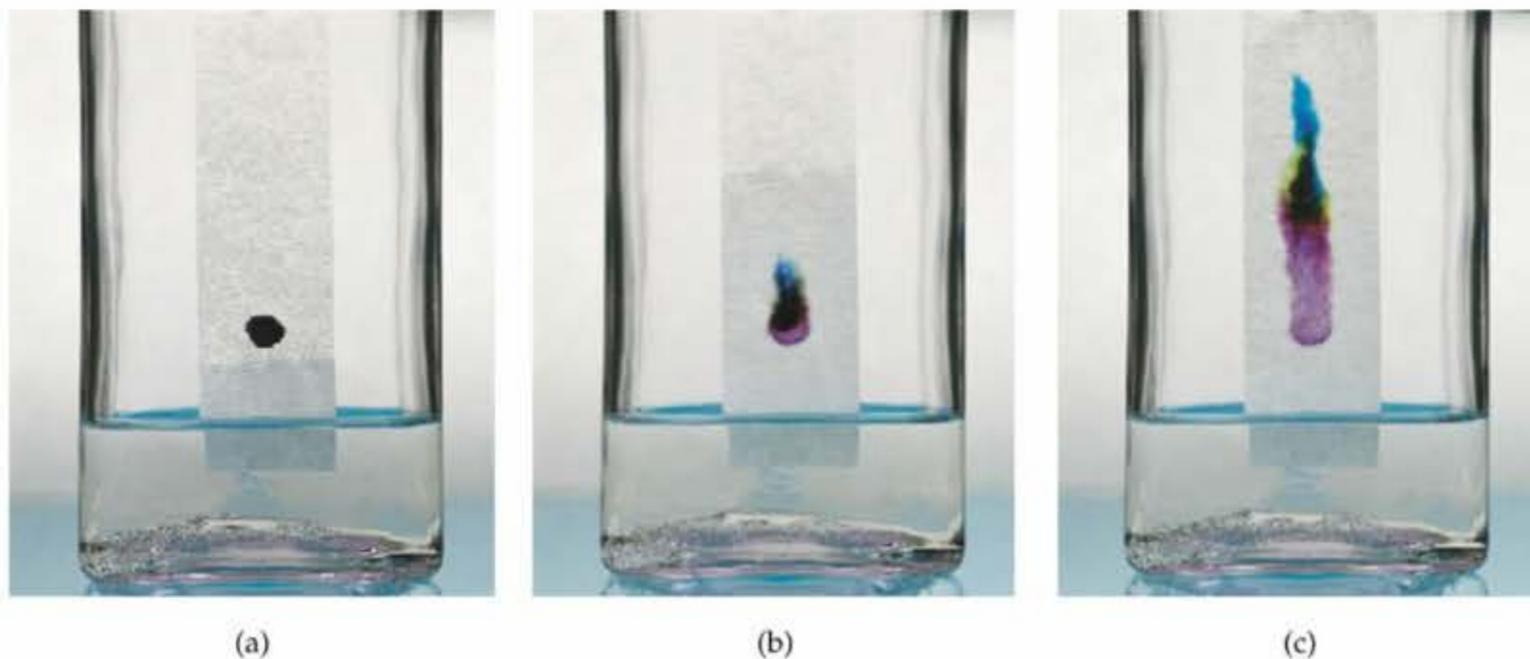


Figura 1.14 Separação por cromatografia de papel da tinta de caneta em dois componentes. (a) A água começa a subir no papel. (b) A água move-se acima da marca de tinta de caneta, dissolvendo seus diferentes componentes em diferentes proporções. (c) A água separou a tinta em seus diferentes componentes.

As diferentes capacidades das substâncias em aderir às superfícies de vários sólidos, como papel e amido, podem ser usadas para separar misturas. Esta é a base da cromatografia (literalmente 'a escrita das cores'), uma técnica que pode dar resultados maravilhosos e dramáticos. Um exemplo de separação cromatográfica de tinta de caneta é mostrado na Figura 1.14.



FILME

Cromatografia de papel de tinta de caneta



Um olhar mais de perto O método científico

A química é uma ciência experimental. Na atualidade, a idéia de usar experimentos para entender a natureza parece um padrão natural de pensamento para nós, mas houve uma época, antes do século XVII, que os experimentos raramente eram utilizados. Os gregos antigos, por exemplo, não contavam com eles para testar suas idéias.

Embora dois cientistas diferentes dificilmente abordem o mesmo problema exatamente do mesmo modo, existem algumas diretrizes para a prática da ciência, que vêm a ser conhecidas como **método científico**. Essas diretrizes estão esquematizadas na Figura 1.15. Começamos coletando informações, ou *dados*, observando e experimentando. Entretanto, a coleta de informações não é o objetivo final. O intuito é encontrar um padrão ou significado de regras em nossas observações e entender a origem dessas regras.

À medida que realizamos nossos experimentos, podemos começar a ver padrões que nos levem a uma *tentativa de explicação*, ou **hipótese**, que nos direciona no planejamento de

experimentos posteriores. Eventualmente, podemos ser capazes de unir um grande número de informações em uma única sentença ou equação e chamá-la de lei científica. **Lei científica** é uma sentença verbal concisa ou uma equação matemática que resume grande variedade de observações e experiências. Temos a tendência de pensar nas leis da natureza como regras básicas segundo as quais esta opera. Entretanto, não é que a matéria obedeça às leis da natureza; mais especificamente, as leis da natureza descrevem o comportamento da matéria.

Em muitos estágios de nossos estudos, poderemos propor explicações de por que a natureza se comporta de certa maneira em particular. Se uma hipótese é suficientemente geral e é continuamente efetiva em prever fatos que ainda serão observados, é chamada de teoria ou modelo. **Teoria** é uma explicação dos princípios gerais de certos fenômenos, com considerável evidência ou fatos para suportá-la. Por exemplo, a teoria de Einstein sobre a relatividade foi uma maneira nova

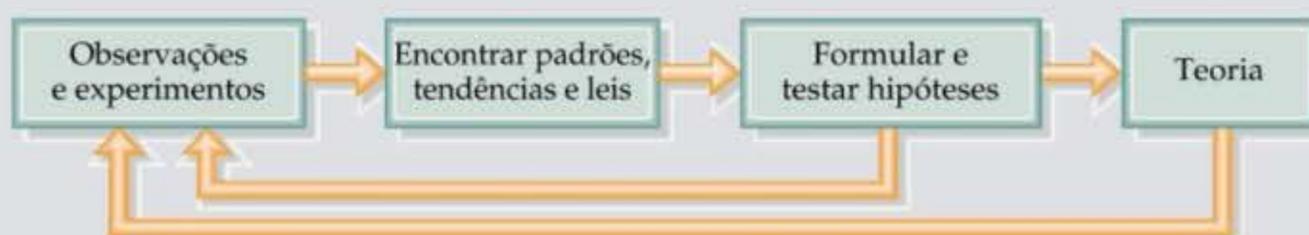


Figura 1.15 O método científico é uma abordagem geral de problemas que envolvem observar, procurar padrões nas observações, formular hipóteses para explicar as observações e testá-las em experimentos posteriores. Essas hipóteses que resistem a tais testes e mostram-se úteis em explicar ou prever um comportamento tornam-se conhecidas como teorias.

e revolucionária de se pensar sobre o espaço e o tempo. Entretanto, foi mais do que apenas uma simples hipótese porque era possível usá-la para fazer previsões que podiam ser testadas experimentalmente. Quando esses experimentos foram realizados, os resultados em geral estavam de acordo com as previsões e não eram explicados por teorias anteriores de tempo e espaço baseadas no trabalho de Newton. Portanto, a excelente teoria da relatividade foi amparada, mas não provada. Na realidade, nunca podemos provar que uma teoria está absolutamente correta.

À medida que prosseguirmos, raramente teremos a oportunidade de discutir as dúvidas, os conflitos, a discordância de pontos de vista e a revolução de percepção

que nos levaram às idéias atuais. Precisamos estar atentos ao fato de que apenas porque sabemos decifrar os resultados da ciência tão eficazmente em livros não significa que o progresso científico seja regular, certo e previsível. Algumas das idéias que apresentamos neste livro levaram séculos para ser desenvolvidas e envolveram grande número de cientistas. Adquirimos nosso entendimento do mundo natural apoiando-nos nas obras dos cientistas que nos precederam. Tire vantagem desse entendimento. Conforme for estudando, exercite sua imaginação. Não tenha medo de fazer perguntas audazes quando elas vierem à sua mente. Você pode ficar encantado com o que vai descobrir.

1.4 Unidades de medida

Muitas propriedades da matéria são *quantitativas*; isto é, são associadas a números. Quando um número representa uma medida quantitativa, as unidades de grandeza devem sempre ser especificadas. Dizer que o comprimento de um lápis é 17,5 não significa nada. Dizer que é 17,5 centímetros descreve adequadamente seu comprimento. As unidades usadas em medidas científicas são as do **sistema métrico**.

O sistema métrico, desenvolvido inicialmente na França, no final do século XVIII, é usado como o sistema de medidas na maioria dos países do mundo. Vários países adotam o sistema inglês de medidas, embora o uso do sistema métrico esteja se tornando cada vez mais comum nesses países.

Unidades SI

Em 1960, chegou-se a um acordo internacional especificando uma escolha particular de unidades métricas para uso em medidas científicas. Essas unidades preferenciais são chamadas **unidades SI**, abreviatura de *Système International d'Unités*. O sistema SI tem sete *unidades básicas* das quais todas as outras são derivadas. A Tabela 1.4 relaciona essas unidades básicas e seus símbolos. Neste capítulo abordaremos as unidades básicas de comprimento, massa e temperatura.

Os prefixos são usados para indicar frações decimais ou múltiplos de várias unidades. Por exemplo, o prefixo *mili-* representa uma fração 10^{-3} da unidade: um miligrama (mg) é 10^{-3} grama (g), um milímetro (mm) é 10^{-3} metro (m) e assim por diante. Os prefixos empregados com mais frequência em química estão relacionados na Tabela 1.5. Ao usar o sistema SI e resolver os exercícios deste livro, é preciso saber utilizar notação exponencial. Se você não está familiarizado com esse conceito ou quer revisá-lo, recorra ao Apêndice A.1.

Apesar de unidades fora do SI estarem sendo abandonadas, ainda existem algumas que são frequentemente usadas pelos cientistas. Sempre que depararmos com uma unidade fora do SI pela primeira vez, a unidade SI correta será dada.

Comprimento e massa

A unidade SI básica de *comprimento* é o metro (m). As relações entre as unidades dos sistemas inglês e métrico que usaremos com mais frequência neste livro estão no encarte. Na Seção 1.6 abordaremos como converter unidades do sistema inglês para o sistema métrico e vice-versa.

TABELA 1.4 Unidades SI básicas

Grandeza física	Nome da unidade	Abreviatura
Massa	Quilograma	kg
Comprimento	Metro	m
Tempo	Segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Quantidade de matéria	Mol	mol
Corrente elétrica	Ampère	A
Intensidade luminosa	Candela	cd

TABELA 1.5 Alguns prefixos usados no sistema métrico

Prefixo	Abreviatura	Significado	Exemplo
Giga	G	10^9	1 gigâmetro (Gm) = 1×10^9 m
Mega	M	10^6	1 megâmetro (Mm) = 1×10^6 m
Quilo	k	10^3	1 quilômetro (km) = 1×10^3 m
Deci	d	10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0,1 m
Centi	c	10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0,01 m
Mili	m	10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0,001 m
Micro	μ^a	10^{-6}	1 micron (μm) = 1×10^{-6} m
Nano	n	10^{-9}	1 nanômetro (nm) = 1×10^{-9} m
Pico	p	10^{-12}	1 picômetro (pm) = 1×10^{-12} m
Femto	f	10^{-15}	1 femtômetro (fm) = 1×10^{-15} m

^a Essa é a letra grega mi.

Massa¹ é a medida da quantidade de material em um objeto. A unidade SI básica de massa é o quilograma (kg). Essa unidade básica é singular uma vez que usa o prefixo *quilo-*, em vez de usar somente a palavra *grama*. Obtêm-se outras unidades para massa adicionando-se prefixos à palavra *grama*.

COMO FAZER 1.2

Qual é o nome dado para a unidade que é igual a (a) 10^{-9} grama; (b) 10^{-6} segundo; (c) 10^{-3} metro?

Solução Em cada caso recorreremos à Tabela 1.5 para encontrar o prefixo relacionado a cada fração decimal: (a) nanograma, ng; (b) microssegundo, μs ; (c) milímetro, mm.

PRATIQUE

(a) Qual fração decimal de um segundo corresponde a um picossegundo, ps? (b) Expresse a medida $6,0 \times 10^3$ m usando um prefixo para substituir a potência de dez. (c) Use a notação exponencial padrão para expressar 3,76 mg em gramas.

Respostas: (a) 10^{-12} s; (b) 6,0 km; (c) $3,76 \times 10^{-3}$ g.

Temperatura

Compreendemos temperatura como a medida de calor ou frieza de um objeto. De fato, a temperatura determina a direção do fluxo de calor. O calor sempre flui espontaneamente de uma substância à temperatura mais alta para outra à temperatura mais baixa. Logo, sentimos a afluência de energia quando tocamos um objeto quente e sabemos que o objeto está à temperatura mais alta do que a de nossas mãos.

As escalas de temperatura normalmente empregadas em estudos científicos são Celsius e Kelvin. A **escala Celsius** é também empregada no dia-a-dia na maioria dos países. Ela foi originalmente baseada na atribuição de 0°C ao ponto de congelamento da água e 100°C ao ponto de ebulição da água no nível do mar (Figura 1.16).

A **escala Kelvin** é a escala de temperatura no SI e a unidade SI de temperatura é o kelvin (K). Historicamente, a escala Kelvin foi baseada nas propriedades dos gases; sua origem será abordada no Capítulo 10. O zero nessa escala é a temperatura mais baixa que se pode atingir, $-273,15^\circ\text{C}$, uma temperatura conhecida como *zero absoluto*. As escalas Celsius e Kelvin têm unidades de mesmo tamanho – isto é, um kelvin é do mesmo tamanho que um grau Celsius. Assim, as escalas Kelvin e Celsius relacionam-se da seguinte forma:

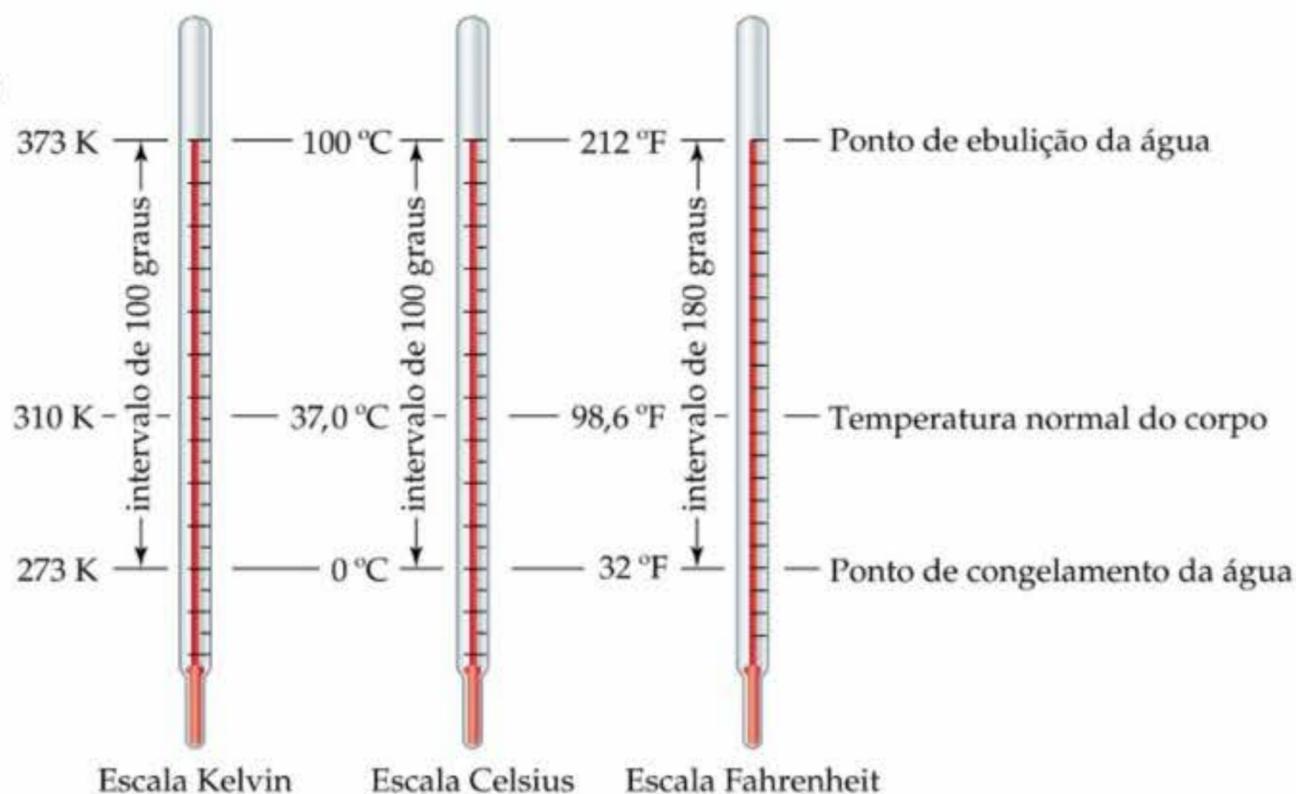
$$K = ^\circ\text{C} + 273,15 \quad [1.1]$$

O ponto de congelamento da água, 0°C , é $273,15$ K (Figura 1.16). Observe que não usamos o sinal de grau ($^\circ$) com temperaturas na escala Kelvin.

A escala comum de temperatura nos Estados Unidos é a **escala Fahrenheit**, que geralmente não é empregada em estudos científicos. Na escala Fahrenheit, a água congela a 32°F e ferve a 212°F . As escalas Fahrenheit e Celsius relacionam-se da seguinte forma:

1 Massa e peso não são termos permutáveis e freqüentemente se pensa, de maneira equivocada, que são a mesma coisa. O peso de um objeto é a força que a massa exerce devido à gravidade. No espaço, onde as forças gravitacionais são muito fracas, um astronauta pode não ter peso, mas terá massa. Na realidade, a massa do astronauta no espaço é a mesma que se ele estivesse na Terra.

Figura 1.16 Comparação entre as escalas de temperatura Kelvin, Celsius e Fahrenheit.



$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32) \quad \text{ou} \quad ^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} (^{\circ}\text{C}) + 32 \quad [1.2]$$

COMO FAZER 1.3

Se a previsão do tempo diz que a temperatura do dia atingirá 31 °C, qual é a temperatura prevista (a) em K; (b) em °F?

Solução (a) Usando a Equação 1.1, temos $K = 31 + 273 = 304 \text{ K}$

(b) Usando a Equação 1.2, temos $^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5} (31) + 32 = 56 + 32 = 88 \text{ }^{\circ}\text{F}$

PRATIQUE

Etilenoglicol, o principal ingrediente de anticongelantes, congela a $-11,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Qual o ponto de congelamento (a) em K; (b) em °F?

Respostas: (a) 261,7 K; (b) 11,3 °F.

Unidades derivadas do SI

As unidades básicas do SI que estão na Tabela 1.4 são usadas para derivar as unidades de outras quantidades. Para se fazer isso, usamos a equação que define a quantidade, substituindo as unidades básicas apropriadas. Por exemplo, a velocidade é definida como a razão da distância percorrida com o decorrer do tempo. Logo, a unidade SI para velocidade é a unidade SI de distância (comprimento) dividida pela unidade SI de tempo, m/s, que lemos 'metros por segundo'. Encontraremos, posteriormente neste livro, muitas unidades derivadas, como as de força, pressão e energia. Neste capítulo examinaremos as unidades derivadas para volume e densidade.

Volume

O *volume* de um cubo é dado por seu comprimento cúbico (comprimento)³. Logo, a unidade básica SI de volume é o metro cúbico, ou m³, o volume de um cubo que tem 1 m em cada aresta. Unidades menores, tais como centímetros cúbicos, cm³ (escrito algumas vezes como *cc*), são freqüentemente usadas em química. Outra unidade de volume quase sempre usada em química é o litro (L), que é igual a um decímetro cúbico, dm³, e ligeiramente maior que uma quarta. O litro é a primeira unidade métrica que encontramos e que *não* é uma unidade SI. Existem 1.000 mililitros (mL) em um litro (Figura 1.17), e cada mililitro tem o mesmo volume de um centímetro cúbico: 1 mL = 1 cm³. Os termos *mililitro* e *centímetro cúbico* são permutáveis quando expressamos volume.

Os dispositivos mais comumente usados em química para medir volume estão ilustrados na Figura 1.18. Seringas, buretas e pipetas permitem verter líquidos com mais precisão do que provetas. Balões volumétricos são usados para conter volumes específicos de líquidos.

Densidade

A **densidade** é muito utilizada para caracterizar substâncias. É definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume de substância:

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad [1.3]$$

A densidade de sólidos e líquidos é, em geral, expressa em unidades de gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) ou gramas por mililitro (g/mL). As densidades de algumas substâncias comuns estão relacionadas na Tabela 1.6. O fato de a densidade da água ser igual a $1,00 \text{ g}/\text{mL}$ não é uma coincidência; a grama foi definida originalmente como a massa de 1 mL de água à temperatura específica. Uma vez que a maioria das substâncias varia o volume quando é aquecida ou resfriada, as densidades são dependentes da temperatura. Quando relatamos densidades, a temperatura deve ser especificada. Geralmente supomos que a temperatura é 25°C , próxima da temperatura ambiente, quando ela não é fornecida.

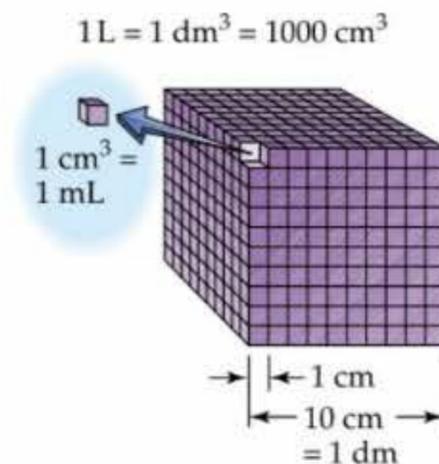


Figura 1.17 Um litro equivale a um decímetro cúbico, $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$. Cada decímetro cúbico contém 1.000 centímetros cúbicos, $1 \text{ dm}^3 = 1.000 \text{ cm}^3$. Cada centímetro cúbico é igual a um mililitro, $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$.

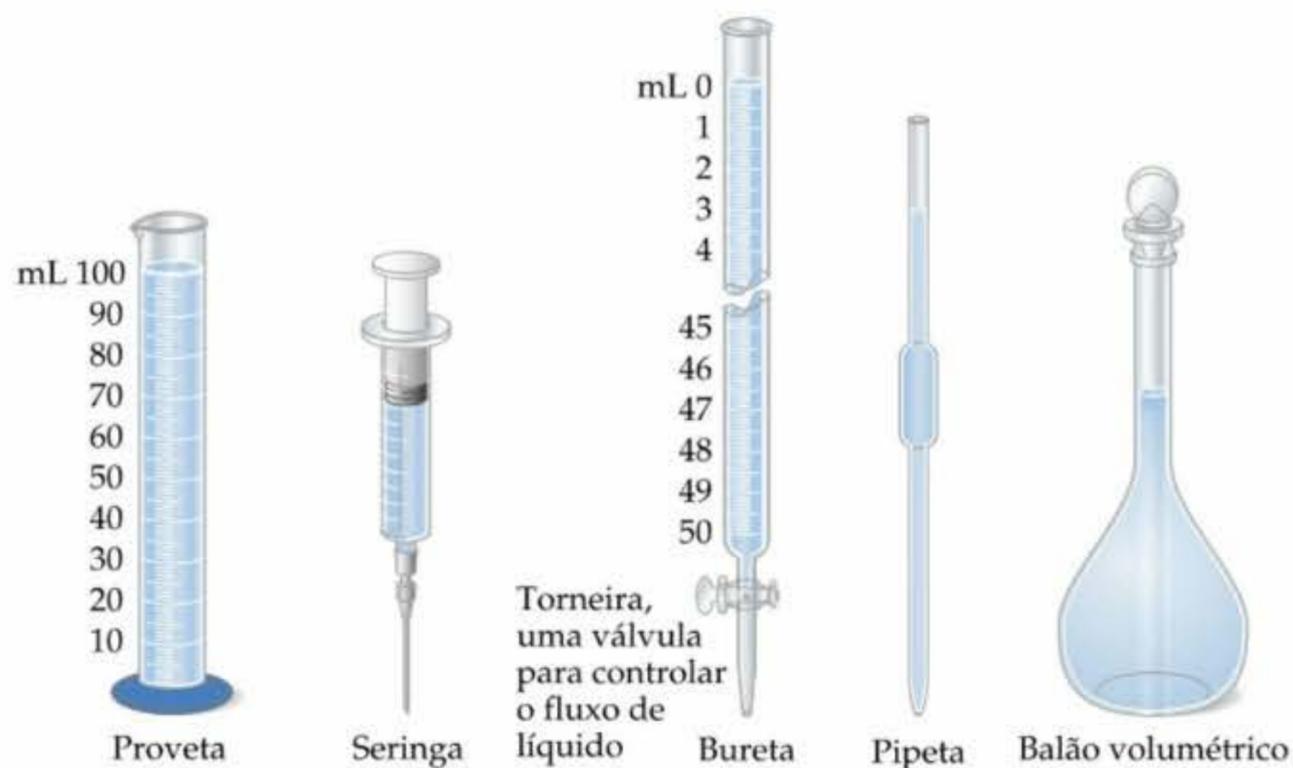


Figura 1.18 Dispositivos comuns usados em laboratórios de química para medir e verter volumes de líquidos. A proveta, seringa e bureta são usadas para verter volumes variados de líquido; a pipeta é usada para verter um volume específico de líquido. O balão volumétrico suporta um volume específico de líquido quando cheio até a marca.

TABELA 1.6 Densidades de algumas substâncias a 25°C

Substância	Densidade (g/cm^3)
Ar	0,001
Balsa de madeira	0,16
Etanol	0,79
Água	1,00
Etilenoglicol	1,09
Açúcar refinado	1,59
Sal de cozinha	2,16
Ferro	7,9
Ouro	19,32



A química no trabalho

A química no noticiário

A química é um campo muito vívido e ativo da ciência. Por fazer parte de nossa vida, surgem reportagens sobre questões relativas à química nos noticiários praticamente todos os dias. Algumas mencionam avanços recentes no desenvolvimento de novos medicamentos, materiais e processos. Outras tratam de problemas de meio ambiente e segurança pública. À medida que estudar química, esperamos que desenvolva habilidades para entender melhor o impacto dela na sua vida. Essas habilidades são necessárias para que você possa participar de discussões e debates públicos sobre questões relacionadas à química, as quais afetam sua comunidade, seu país e o mundo. Como exemplo, resumimos aqui algumas das mais recentes histórias nas quais a química toma parte.

“Células de combustível produzem energia diretamente de hidrocarbonetos”

A chegada de carros elétricos, tal como o mostrado na Figura 1.19, como um meio prático de transporte, tem sido adiada por anos devido a problemas em encontrar uma fonte de energia adequada. As baterias, que são disponíveis a um custo razoável, são muito pesadas e permitem apenas uma quilometragem limitada antes da necessidade de recarga. A célula a pilha, na qual ocorre uma reação química usada para fornecer energia elétrica diretamente, é uma alternativa para a bateria. Até o momento células a pilha eficazes necessitam de hidrogênio como combustível. O hidrogênio tem uma produção cara e estocá-lo é problemático, além de apresentar perigo potencial.

Recentemente, pesquisadores da Universidade da Pensilvânia demonstraram que combustíveis mais adequados, mais baratos e potencialmente mais seguros, como butano e óleo diesel, podem ser usados para produzir eletricidade diretamente em uma célula a pilha mais moderna. Butano e óleo diesel são constituídos de hidrocarbonetos, moléculas que contêm apenas átomos de hidrogênio e carbono. O segredo da nova tecnologia é o desenvolvimento de um novo material para eletrodos de células a pilha, o qual contém o elemento cobre, que presumivelmente ajuda a catalisar a reação eletroquímica no eletrodo.



Figura 1.19 Seção reta de um carro alimentado por células a pilha.

Apesar de essa nova tecnologia parecer muito promissora, você ainda não poderá fazer seu pedido de um carro elétrico incorporando essa tecnologia. Vários problemas de engenharia e de custo precisam ser resolvidos antes de ele tornar-se uma realidade comercial. No entanto, muitas companhias automobilísticas estabeleceram como meta colocar um automóvel movido a pilha no mercado até 2004 ou um pouco antes.

“Adicionar ferro ao oceano estimula a fotossíntese”

A vida vegetal microscópica — fitoplâncton — está escassa em certas partes do oceano (Figura 1.20). Há vários anos, os cientistas propuseram que essa escassez fosse causada pela falta de nutrientes vegetais, basicamente ferro. Uma vez que o fitoplâncton absorve dióxido de carbono na fotossíntese, foi proposto também que quantidades relativamente pequenas de ferro distribuídas em regiões apropriadas dos oceanos poderiam reduzir o dióxido de carbono atmosférico, dessa forma diminuindo o aquecimento terrestre. Se o fitoplâncton for ao fundo do oceano quando morrer, o dióxido de carbono não pode retornar para a atmosfera com a decomposição dos microorganismos.

Recentemente, têm-se realizado estudos nos quais ferro foi adicionado à superfície dos oceanos do sul próximos à Antártida para estudar seu efeito no fitoplâncton. A adição de ferro resultou em aumento substancial na quantidade de fitoplâncton e no mínimo uma diminuição por um período curto na quantidade de dióxido de carbono no ar imediatamente acima deles. Esses resultados estavam compatíveis com experimentos análogos realizados anteriormente na região equatorial do Oceano Pacífico, confirmando a hipótese de que o ferro é o nutriente limitante para esses microorganismos em muitos oceanos. Entretanto, não houve aumento na quantidade de microorganismos que afundavam. Assim, esse procedimento pode ser inútil para a redução do dióxido de carbono atmosférico, por períodos longos.

“Nanotecnologia: propaganda e esperança”

Nos últimos 15 anos temos assistido a uma explosão de equipamentos relativamente baratos e técnicas para investigar e manipular materiais em escala de tamanho nanométrico. Essas capacidades têm levado a previsões otimistas de

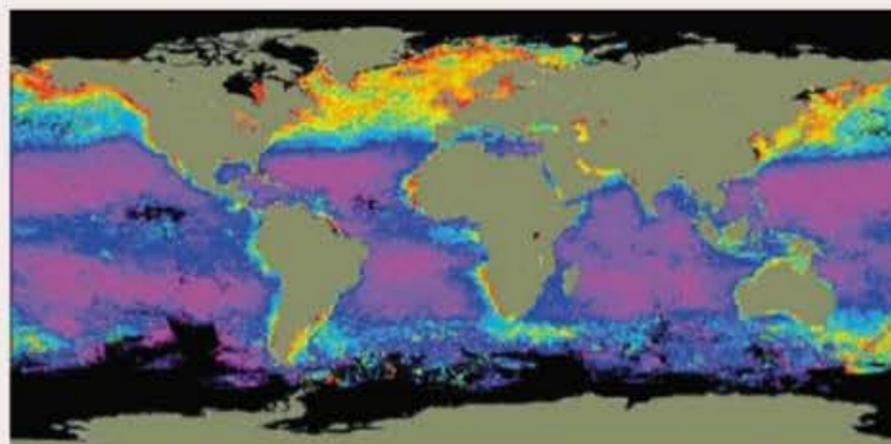


Figura 1.20 Imagem de satélite, realçada em cores, dos oceanos do globo, destacando a distribuição e a concentração de fitoplâncton. As regiões vermelha e laranja possuem a maior concentração, enquanto as regiões azul-claro e violeta-escuro apresentam as menores concentrações.

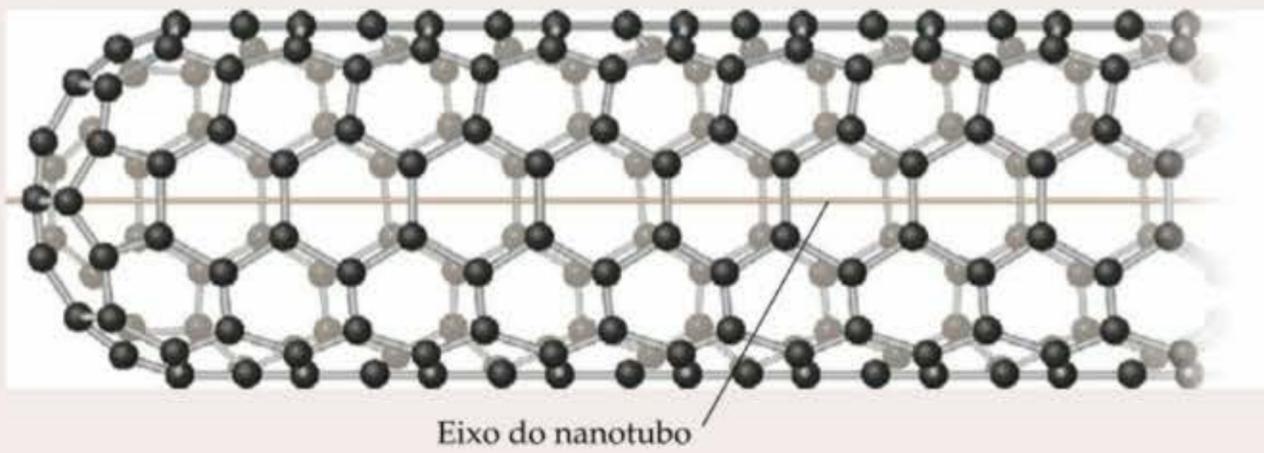


Figura 1.21 Uma seção de nanotubo de carbono. Cada interseção na rede representa um átomo de carbono unido quimicamente a três outros.

nanotecnologias futurísticas incluindo máquinas em escala molecular e robôs que podem manipular matéria com precisão atômica. Muitos acreditam que tais expectativas sejam somente alarde, enquanto outros expressam a esperança de que elas possam se concretizar.

Materiais de escala nanométrica exibem propriedades químicas e físicas diferentes de materiais volumosos. Por exemplo, o carbono pode formar estruturas tubulares como mostrado na Figura 1.21. Esses tubos, chamados de nanotubos, lembram um rolo cilíndrico de tela de arame. Quando os nanotubos são formados com perfeição, conduzem corrente elétrica como um metal.

Os cientistas têm aprendido que as propriedades elétricas e óticas de certas partículas de tamanho nanométrico podem ser harmonizadas ajustando-se seu tamanho e sua forma. Tais propriedades são, portanto, de interesse para aplicações em dispositivos óticos de armazenamento de dados e sistemas ultra-rápidos de comunicação de dados. Embora essas aplicações estejam há anos da realização comercial, elas oferecem a promessa de mudanças dramáticas não apenas no tamanho dos dispositivos eletrônicos, sensores e muitos outros itens, mas também na maneira que eles são fabricados. Sugere-se que tais dispositivos possam ser montados a partir de componentes mais simples e menores como moléculas e outras estruturas nanométricas. Esse caminho é análogo ao que a natureza utiliza para construir arquiteturas biológicas complexas.

“Em busca de uma superaspirina”

A aspirina, introduzida em 1899, foi um dos primeiros medicamentos desenvolvidos e ainda é um dos mais largamente usados. Estima-se que 20 bilhões de comprimidos de aspirina são ingeridos a cada ano nos Estados Unidos. Planejada origi-

nalmente para abrandar a dor e aliviar juntas e músculos doloridos, mostrou-se um medicamento altamente complexo, com poderes e limitações inesperados. Descobriu-se que ela reduz a incidência de ataques cardíacos e é eficaz na diminuição da incidência da doença de Alzheimer e câncer do trato digestório. Ao mesmo tempo, entretanto, a aspirina ataca o revestimento estomacal, causando sangramento ou até úlceras, e normalmente causa problemas intestinais.

Uma das formas de ação da aspirina é bloquear uma enzima (um tipo de proteína) chamada COX-2, que promove inflamação, dor e febre. Infelizmente, ela também interfere com a COX-1, uma enzima correlata que produz hormônios essenciais à saúde do estômago e dos rins. Um agente analgésico e antiinflamatório eficiente inibiria o COX-2 sem interferir com o COX-1. O formato da molécula de aspirina é mostrado na Figura 1.22 (a). A aspirina age transferindo parte da sua molécula, conhecida como grupo acetil, para o COX-2, desativando-o. Um substituto da aspirina tem de manter esse aspecto da molécula, o qual é salientado na Figura 1.22 (a). A substituição deve também manter o formato geral e o tamanho da molécula de aspirina, de tal forma a encaixar-se no espaço da enzima do mesmo modo que a aspirina.

Uma variação promissora da molécula de aspirina é mostrada na Figura 1.22 (b). A parte modificada consiste de um átomo de enxofre (amarelo) seguido por uma ‘cauda’ de átomos de carbonos (preto) ligados a átomos de hidrogênio (branco). Essa molécula é um inibidor em potencial de COX-2 que parece não afetar o COX-1. Essa e outras moléculas de ‘superaspirina’ devem passar por testes de segurança por períodos longos antes de ser colocadas nas prateleiras das farmácias, mas a tempo de substituir a aspirina e outros medicamentos antiinflamatórios não-esteróides.

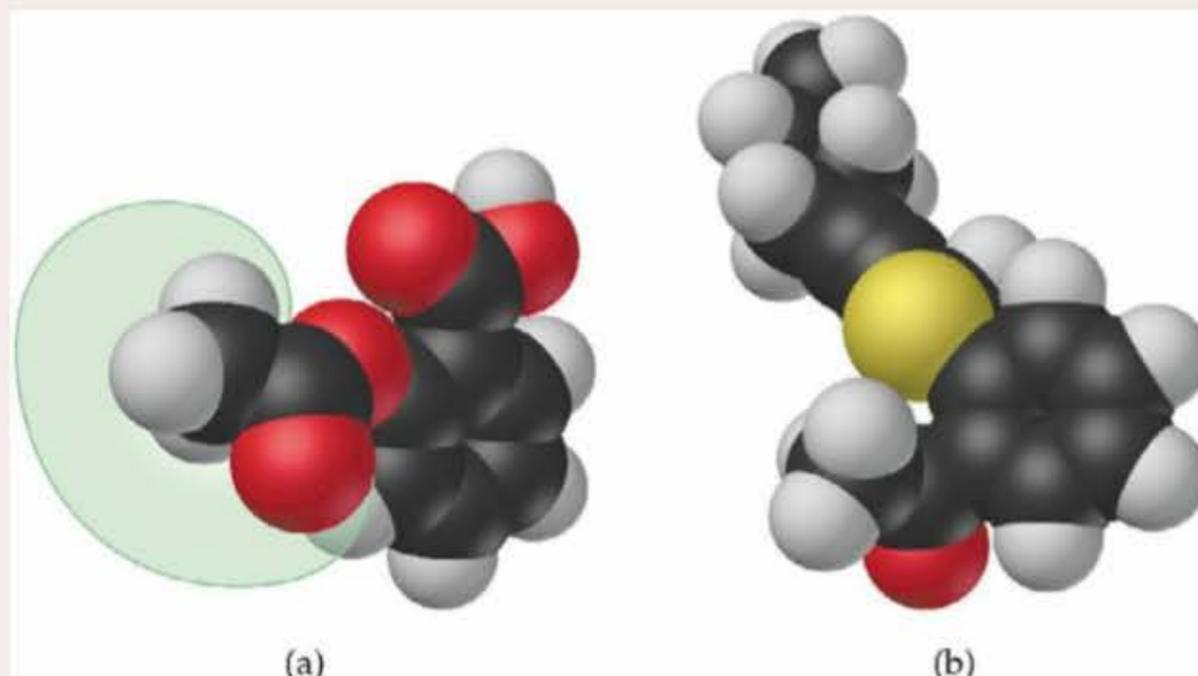


Figura 1.22 (a) Um modelo molecular da aspirina; a parte destacada da molécula é transferida quando a aspirina desativa a enzima COX-2. (b) Modelo molecular de uma nova ‘superaspirina’ potencial cuja estrutura molecular está relacionada com a da aspirina.

Os termos *densidade* e *peso* algumas vezes causam confusão. Quando uma pessoa diz que o ferro pesa mais que o ar normalmente quer dizer que o ferro tem uma densidade maior do que o ar; 1 kg de ar tem a mesma massa que 1 kg de ferro, mas o ferro ocupa um volume menor, por isso atribui-se a ele densidade maior. Se combinamos dois líquidos que não se misturam, o menos denso flutuará no mais denso.

COMO FAZER 1.4

- (a) Se $1,00 \times 10^2$ g de mercúrio ocupam um volume de $7,36 \text{ cm}^3$, qual será sua densidade?
 (b) Calcule o volume ocupado por 65,0 g de metanol líquido (álcool da madeira) sendo sua densidade 0,791 g/mL.
 (c) Qual é a massa em gramas de um cubo de ouro (densidade = $19,32 \text{ g/cm}^3$) de arestas iguais a 2,00 cm?

Solução (a) Foi nos dado massa e volume, logo a Equação 1.3 fornece

$$\text{Densidade} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{1,00 \times 10^2 \text{ g}}{7,36 \text{ cm}^3} = 13,6 \text{ g/cm}^3$$

- (b) Resolvendo a Equação 1.3 para volume, e usando a massa e a densidade fornecidas, temos

$$\text{Volume} = \frac{\text{massa}}{\text{densidade}} = \frac{65,0 \text{ g}}{0,791 \text{ g/mL}} = 82,2 \text{ mL}$$

- (c) Podemos calcular a massa a partir do volume do cubo e de sua densidade. O volume do cubo pode ser calculado a partir do comprimento de suas arestas:

$$\text{Volume} = (2,00 \text{ cm})^3 = (2,00)^3 \text{ cm}^3 = 8,00 \text{ cm}^3$$

Resolvendo a Equação 1.3 para a massa e substituindo o volume e a densidade fornecidos temos que

$$\text{Massa} = \text{volume} \times \text{densidade} = (8,00 \text{ cm}^3)(19,32 \text{ g/cm}^3) = 155 \text{ g}$$

PRATIQUE

- (a) Calcule a densidade de 374,5 g de uma amostra de cobre considerando que seu volume é $41,8 \text{ cm}^3$. (b) Um estudante precisa de 15,0 g de etanol para um experimento. Se a densidade do álcool é 0,789 g/mL, de quantos mililitros de álcool ele precisa? (c) Qual é a massa, em gramas, de 25,0 mL de mercúrio (densidade = 13,6 g/mL)?

Respostas: (a) $8,96 \text{ g/cm}^3$; (b) 19,0 mL; (c) 340 g.

1.5 Incerteza na medida

Existem dois tipos de números em um trabalho científico: *números exatos* (aqueles cujos valores são conhecidos com exatidão) e *números inexatos* (aqueles cujos valores têm alguma incerteza). A maioria dos números exatos tem valores definidos. Por exemplo, existem exatamente 12 ovos em uma dúzia, exatamente 1.000 g em um quilograma e exatamente 2,54 cm em uma polegada. O número 1 em qualquer fator de conversão entre unidades, como em $1 \text{ m} = 1.000 \text{ cm}$ ou $1 \text{ kg} = 2,2046 \text{ lb}$, é também um número exato. Números exatos ainda podem ser resultantes da contagem do número de objetos. Por exemplo, podemos contar o número exato de bolas de gude em um pote ou o número exato de pessoas em uma sala de aula.

Os números obtidos a partir de medidas são sempre *inexatos*. Existem sempre limitações intrínsecas nos equipamentos usados para medir grandezas (erro de equipamentos) e diferenças em medições realizadas com o mesmo instrumento por pessoas diferentes (erro humano). Suponha que dez estudantes com dez balanças diferentes recebam a mesma moeda norte-americana de dez centavos para pesar. As dez medidas variarão muito ligeiramente. As balanças podem estar calibradas de forma um pouco diferente e poderá haver diferenças na leitura que cada estudante faz da massa na balança. Contar números muito grandes de objetos geralmente acarreta erro. Considere, por exemplo, como é difícil obter exatidão nas informações do censo de uma cidade ou da contagem de votos das eleições. Lembre-se: *Sempre existem incertezas em medidas de grandezas.*

Precisão e exatidão

Os termos *precisão* e *exatidão* são normalmente usados no exame de incertezas de valores de medidas. **Precisão** é uma medida do grau de aproximação entre os valores das medidas individuais. **Exatidão** ou **acurácia** indica o grau de aproximação entre as medidas individuais e o valor correto ou 'verdadeiro'. A analogia com os dardos fincados em um alvo ilustrado na Figura 1.23 representa a diferença entre esses dois conceitos.



Figura 1.23 A distribuição de dardos em um alvo ilustra a diferença entre exatidão e precisão.

No laboratório geralmente realizamos várias ‘tentativas’ diferentes para um mesmo experimento. Alcançamos confiança na exatidão de nossas medidas se chegamos aproximadamente ao mesmo valor em cada uma das vezes. Entretanto, a Figura 1.23 nos lembra de que medidas precisas podem ser inexatas. Por exemplo, se uma balança muito precisa é calibrada de modo satisfatório, as massas que medimos serão constantemente altas ou baixas. Serão inexatas mesmo que sejam precisas.

Algarismos significativos

Suponha que você pese uma moeda norte-americana de dez centavos em uma balança capaz de medir até o mais próximo de 0,0001 g. Você poderá informar a massa como $2,2405 \pm 0,0001$ g. A notação \pm (leia ‘mais ou menos’) expressa a incerteza de uma medida. Em muitos trabalhos científicos desprezamos a notação \pm no entendimento de que existe uma incerteza de no mínimo uma unidade no último dígito da grandeza medida. Isto é, *grandezas medidas são geralmente relatadas de tal modo que apenas o último dígito seja incerto*.

A Figura 1.24 mostra um termômetro com sua coluna líquida entre as marcas da escala. Podemos ler os dígitos exatos da escala e estimar os incertos. A partir das marcas da escala, vemos que o líquido está entre 25 e 30 °C. Podemos estimar que a temperatura seja 27 °C, estando de alguma forma incertos sobre o segundo dígito de nossa medida.

Todos os dígitos de uma grandeza medida, incluindo os incertos, são chamados **algarismos significativos**. Uma medida de massa informada como 2,2 g tem dois algarismos significativos, enquanto uma massa informada como 2,2405 g tem cinco algarismos significativos. Quanto maior o número de algarismos significativos, maior é a certeza envolvida na medida.

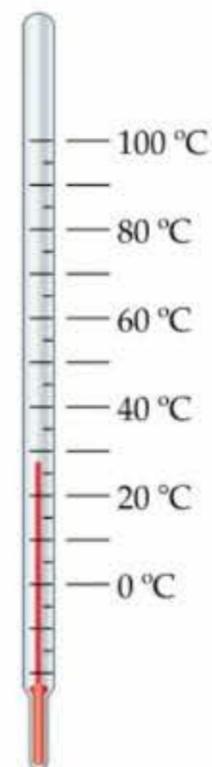


Figura 1.24 Um termômetro com marcação a cada 5 °C. A temperatura está entre 25 e 30 °C e é aproximadamente 27 °C.

COMO FAZER 1.5

Qual a diferença entre 4,0 g e 4,00 g?

Solução Muitas pessoas diriam que não há diferenças, mas um cientista perceberia a diferença no número de algarismos significativos das duas medidas. O valor 4,0 g tem dois algarismos significativos, enquanto 4,00 g tem três. Isso implica que a primeira medida tem maior incerteza. Uma massa de 4,0 g indica que a massa está entre 3,9 e 4,1 g; a massa é $4,0 \pm 0,1$ g. A medida de 4,00 g implica que a massa está entre 3,99 e 4,01 g; a massa é $4,00 \pm 0,01$ g.

PRATIQUE

Uma balança tem uma precisão de $\pm 0,001$ g. Uma amostra que pesa aproximadamente 25 g é colocada nessa balança. Quantos algarismos significativos devem ser informados para esta medida?

Resposta: 5, como na medida 24,995 g.



ATIVIDADE
Algarismos significativos

Em qualquer medida relatada apropriadamente, todos os dígitos diferentes de zero são significativos. Zeros, entretanto, podem ser usados como parte do valor medido ou meramente para alocar a vírgula. Portanto, zeros po-

dem ou não ser significativos, dependendo de como eles aparecem no número. Os seguintes procedimentos descrevem as diferentes situações envolvendo zeros:

1. Zeros entre dígitos diferentes de zero são sempre significativos — 1.005 kg (quatro algarismos significativos); 1,03 cm (três algarismos significativos).
2. Zeros no início de um número nunca são significativos, simplesmente indicam a posição da vírgula — 0,02 g (um algarismo significativo); 0,0026 cm (dois algarismos significativos).
3. Zeros no final de um número e após a vírgula são sempre significativos — 0,0200 g (três algarismos significativos); 3,0 cm (dois algarismos significativos).
4. Quando um número termina em zeros mas não contém vírgula, os zeros podem ou não ser significativos — 130 cm (dois ou três algarismos significativos); 10.300 g (três, quatro ou cinco algarismos significativos).

O uso de notação exponencial (Apêndice A) elimina a ambigüidade em saber se os zeros no final de um número são significativos (regra 4). Por exemplo, uma massa de 10.300 g pode ser escrita em notação exponencial mostrando três, quatro ou cinco algarismos significativos:

$$1,03 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{três algarismos significativos})$$

$$1,030 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{quatro algarismos significativos})$$

$$1,0300 \times 10^4 \text{ g} \quad (\text{cinco algarismos significativos})$$

Nesses números todos os zeros à direita da vírgula são significativos (regras 1 e 3). (Todo algarismo significativo vem antes do expoente; o termo exponencial não aumenta o número de algarismos significativos.)

Números exatos podem ser tratados como tendo um número infinito de algarismos significativos. Essa regra aplica-se a muitas definições entre unidades. Assim, quando dizemos “Existem 12 polegadas em 1 pé”, o número 12 é exato e é desnecessário nos preocuparmos com o número de algarismos significativos nele.

COMO FAZER 1.6

Quantos algarismos significativos existem em cada um dos seguintes números (suponha que cada número é uma medida de grandeza): **(a)** 4,003; **(b)** $6,023 \times 10^{23}$; **(c)** 5.000?

Solução **(a)** Quatro; os zeros não são algarismos significativos. **(b)** Quatro; o termo exponencial não aumenta o número de algarismos significativos. **(c)** Um, dois, três ou quatro. Nesse caso a ambigüidade poderia ter sido evitada usando a notação exponencial. Assim 5×10^3 tem apenas um algarismo significativo, enquanto $5,00 \times 10^3$ tem três.

PRATIQUE

Quantos algarismos significativos existem em cada uma das seguintes medidas: **(a)** 3,549 g; **(b)** $2,3 \times 10^4$ cm; **(c)** $0,00134 \text{ m}^3$?

Respostas: **(a)** quatro; **(b)** dois; **(c)** três.

Algarismos significativos em cálculos

Ao usar medidas de grandeza nos cálculos, observe esses pontos: (1) A menor medida exata usada em um cálculo limita a certeza dos cálculos de grandeza. (2) A resposta final para qualquer cálculo deve ser dada com apenas um dígito de maior incerteza.

Para observar atentamente os algarismos significativos nos cálculos, faremos uso freqüente de duas regras. A primeira envolve multiplicação e divisão, e a segunda, adição e subtração. *Na multiplicação e divisão o resultado deve ser informado com o mesmo número de algarismos significativos da medida com o menor número de algarismos significativos.* Quando o resultado contém mais algarismos significativos que o correto, deve ser arredondado.

Por exemplo, a área de um retângulo cujas medidas dos comprimentos dos lados são 6,221 cm e 5,2 cm deve ser relatada como 32 cm^2 , mesmo que a calculadora mostre que o resultado do produto de 6,221 e 5,2 tem mais dígitos:

$$\text{Área} = (6,221 \text{ cm})(5,2 \text{ cm}) = 32,3492 \text{ cm}^2 \Rightarrow \text{arredondamos para } 32 \text{ cm}^2$$

Arredondamos para dois algarismos significativos porque o menor número preciso — 5,2 cm — tem dois algarismos significativos.

Sempre que arredondar números, preste atenção no dígito mais à esquerda a ser descartado:

1. Se o número mais à esquerda a ser removido é menor que 5, o número antecedente permanece inalterado. Assim, arredondando 7,248 para dois algarismos significativos, teremos 7,2.
2. Se o dígito mais à esquerda a ser removido é maior ou igual a 5, o número precedente aumenta em 1. Arredondando 4,735 para três algarismos significativos, teremos 4,74, e arredondando 2,376 para dois algarismos significativos, teremos 2,4.

As regras usadas para determinar o número de algarismos significativos na adição e na subtração são diferentes daquelas para a multiplicação e para a divisão. Na adição e na subtração o resultado não pode ter mais casas decimais do que a medida com o menor número de casas decimais. No exemplo seguinte os dígitos duvidosos aparecem coloridos:

Este número limita	20,4	← uma casa decimal
o número de algarismos	1,322	← três casas decimais
significativos no resultado	→ $\frac{83}{104,722}$	← nenhuma casa decimal
		← arredonda-se para 105 (zero casas decimais)

COMO FAZER 1.7

A largura, o comprimento e a altura de uma caixa são 15,5 cm, 27,3 cm e 5,4 cm, respectivamente. Calcule o volume da caixa usando o número correto de algarismos significativos em sua resposta.

Solução Determina-se o volume de uma caixa multiplicando a largura pelo comprimento e pela altura. Ao informar o resultado, podemos usar tantos algarismos significativos quantos forem os da dimensão com menos algarismos significativos, ou seja, o da altura (dois algarismos significativos):

$$\begin{aligned} \text{Volume} &= \text{largura} \times \text{comprimento} \times \text{altura} \\ &= (15,5 \text{ cm})(27,3 \text{ cm})(5,4 \text{ cm}) = 2.285,01 \text{ cm}^3 \Rightarrow 2,3 \times 10^3 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Ao usarmos uma calculadora, o mostrador fornece inicialmente 2.285,01, o qual devemos arredondar para dois algarismos significativos. Uma vez que o resultado é 2.300, ele deve ser relatado com notação exponencial padrão, $2,3 \times 10^3$, para indicar claramente dois algarismos significativos. Observe que arredondamos o resultado ao final do cálculo.

PRATIQUE

São necessários 10,5 s para um velocista correr 100,00 m. Calcule a velocidade média do velocista em metros por segundo e expresse o resultado com o número correto de algarismos significativos.

Resposta: 9,52 m/s (3 algarismos significativos).

COMO FAZER 1.8

Um gás a 25 °C enche um recipiente com um volume predeterminado de $1,05 \times 10^3 \text{ cm}^3$. Pesou-se o recipiente com o gás encontrando-se uma massa de 837,6 g. O recipiente, quando vazio, tinha uma massa de 836,2 g. Qual a densidade do gás a 25 °C?

Solução Para calcular a densidade devemos saber tanto a massa quanto o volume do gás. A massa do gás é simplesmente a diferença entre as massas do recipiente cheio e vazio: $(837,6 - 836,2) \text{ g} = 1,4 \text{ g}$.

Subtraindo-se os números, determinamos o número de algarismos significativos prestando atenção nas casas decimais. A massa do gás, 1,4 g, tem apenas dois algarismos significativos, apesar de as massas do recipiente terem quatro.

Usando o volume fornecido na questão, $1,05 \times 10^3 \text{ cm}^3$ e a definição de densidade, temos:

$$\begin{aligned} \text{Densidade} &= \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{1,4 \text{ g}}{1,05 \times 10^3 \text{ cm}^3} \\ &= 1,3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 = 0,0013 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Ao dividir os números, determinamos o número de algarismos significativos na nossa resposta levando em consideração o número de algarismos significativos de cada parcela. Há dois algarismos significativos em nossa resposta, correspondendo ao menor número de algarismos significativos nos dois números que formam a razão.

PRATIQUE

Quantos algarismos significativos deve conter a massa de um recipiente a ser medida (com e sem gás) no “Como fazer 1.8” para que a densidade seja calculada com três algarismos significativos?

Resposta: Cinco (para que a diferença nas duas massas tenha três algarismos significativos deve haver duas casas decimais nas massas do recipiente cheio e vazio).

Quando um cálculo envolve dois ou mais passos e você escreve as respostas para os passos intermediários, é necessário manter pelo menos um dígito adicional — a mais do que o número de algarismos significativos — para as respostas intermediárias. Esse procedimento assegura que erros pequenos de arredondamento em cada passo não

se somem e alterem o resultado final. Ao usar uma calculadora, você pode digitar os números um após o outro, arredondando somente a resposta final. Erros de arredondamento cumulativos podem ser responsáveis por diferenças entre os resultados que você obtém e as respostas dadas no livro para os problemas numéricos.

1.6 Análise dimensional

Em todo o livro usamos uma abordagem chamada **análise dimensional** como um apoio na resolução de problemas. Na análise dimensional incluímos as unidades durante todo o cálculo. As unidades são multiplicadas, divididas ou 'canceladas' simultaneamente. A análise dimensional nos ajudará a ter certeza que as soluções para os problemas produzirão as unidades corretas. Além disso, essa análise fornece uma maneira sistemática de resolver muitos problemas numéricos e verificar possíveis erros nas resoluções.

O elemento-chave na utilização de análise dimensional é o correto uso dos fatores de conversão de uma unidade para outra. Um **fator de conversão** é uma fração cujos numerador e denominador são as mesmas grandezas expressas em diferentes unidades. Por exemplo, 2,54 cm e 1 pol. significam o mesmo comprimento, 2,54 cm = 1 pol. Essa relação permite-nos escrever dois fatores de conversão:

$$\frac{2,54 \text{ cm}}{1 \text{ pol.}} \quad \text{e} \quad \frac{1 \text{ pol.}}{2,54 \text{ cm}}$$

Usamos o primeiro desses fatores para converter polegadas em centímetros. Por exemplo, o comprimento em centímetros de um objeto de 8,50 polegadas de comprimento é dado por:

$$\text{Número de centímetros} = (8,50 \text{ pol.}) \frac{2,54 \text{ cm}}{1 \text{ pol.}} = 21,6 \text{ cm}$$

Unidade desejada

Unidade dada

A unidade polegadas no denominador do fator de conversão cancela a unidade polegadas do valor fornecido (8,50 polegadas). O centímetro no numerador do fator de conversão torna-se a unidade da resposta final. Uma vez que o numerador e o denominador de um fator de conversão são iguais, multiplicar qualquer grandeza pelo fator de conversão é equivalente a multiplicá-lo pelo número 1 sem ocorrer nenhuma mudança intrínseca no valor da grandeza. O comprimento 8,50 polegadas é o mesmo que 21,6 cm.

Em geral, iniciamos qualquer conversão examinando as unidades dos dados fornecidos e as unidades desejadas. A seguir nos perguntamos quais fatores de conversão temos disponíveis para levar-nos da unidade da grandeza fornecida para a que desejamos. Quando multiplicamos certa quantidade pelo fator de conversão, as unidades multiplicam-se e dividem-se como a seguir:

$$\text{Unidade dada} \times \frac{\text{unidade desejada}}{\text{unidade dada}} = \text{unidade desejada}$$

Se a unidade desejada não foi obtida nos cálculos, significa que existe um erro em algum lugar. Uma verificação cuidadosa das unidades em geral revela a razão de tal erro.

COMO FAZER 1.9

Se uma mulher tem massa de 115 lb, qual é sua massa em gramas? (Use a relação entre as unidades dada no encarte deste livro.)

Solução Uma vez que queremos passar de lb para g, procuramos uma relação entre essas unidades de massa. Recorrendo ao encarte do livro temos 1 lb = 453,6 g. A fim de converter libras em gramas, escrevemos o fator de conversão com gramas no numerador e libras no denominador:

$$\text{Massa em gramas} = (115 \text{ lb}) \left(\frac{453,6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right) = 5,22 \times 10^4 \text{ g}$$

A resposta pode ser dada com apenas três algarismos significativos, o número de algarismos significativos em 115 lb.

PRATIQUE

Usando o fator de conversão do encarte deste livro, determine o comprimento em quilômetros de uma corrida automobilística de 500,0 mi.

Resposta: 804,7 km.



Estratégias na química Respostas por estimativa

Uma vez um amigo comentou cinicamente que as calculadoras fazem com que você obtenha a resposta errada com mais rapidez. O que ele estava insinuando com essa observação é que a resposta estará errada a não ser que você use a estratégia correta para resolver o problema e tenha digitado os números corretamente. Entretanto, se você aprender a *estimar* respostas você será capaz de conferir se os resultados dos seus cálculos são razoáveis.

A idéia é fazer um cálculo preliminar usando números que são arredondados de tal modo que a aritmética se torne

fácil de resolver sem o uso de calculadora. Geralmente nos referimos a esse método como fazer uma estimativa 'grosseira', no sentido de que, mesmo que você não obtenha a resposta exata, tenha uma noção de sua ordem de grandeza. Ao trabalhar com as unidades usando análise dimensional e respostas estimadas, pode-se conferir rapidamente se as respostas para o cálculo são razoáveis.

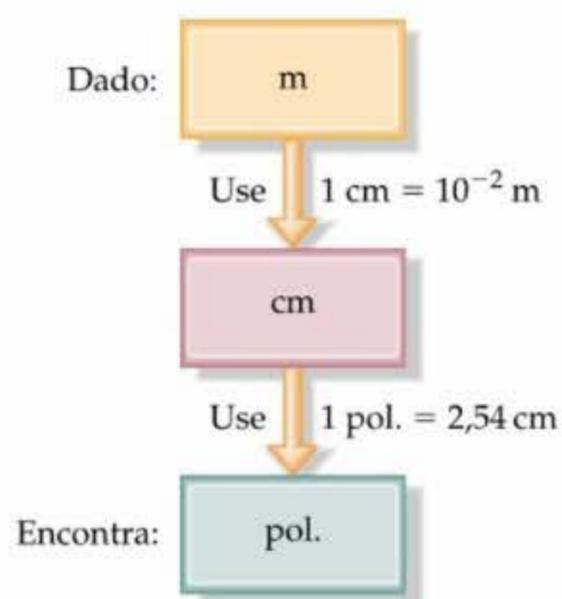
Usando dois ou mais fatores de conversão

Geralmente é necessário usar mais de um fator de conversão na resolução de um problema. Por exemplo, suponha que queiramos saber o comprimento em polegadas de um bastão de 8,00 m. A tabela do encarte deste livro não fornece a relação entre metros e polegadas. No entanto, apresenta a relação entre centímetros e polegadas (1 pol. = 2,54 cm). Como temos conhecimento dos prefixos do sistema métrico, sabemos que 1 cm = 10⁻² m. Logo, podemos converter passo a passo, primeiro de metros para centímetros, em seguida de centímetros para polegadas, como disposto na coluna.

Combinando a grandeza dada (8,00 m) e os dois fatores de conversão, temos:

$$\text{Número de polegadas} = (8,00 \text{ m}) \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right) \left(\frac{1 \text{ pol.}}{2,54 \text{ cm}} \right) = 315 \text{ pol.}$$

O primeiro fator de conversão é empregado para cancelar metros e converter o comprimento para centímetros. Assim, metros são escritos no denominador, e centímetros, no numerador. O segundo fator de conversão é escrito para cancelar centímetros, portanto tem centímetros no denominador e polegadas, a unidade desejada, no numerador.



COMO FAZER 1.10

A velocidade média de uma molécula de nitrogênio no ar a 25 °C é 515 m/s. Converta essa velocidade para milhas por hora.

Solução Para passar da unidade dada, m/s, para a unidade desejada, mi/h, devemos converter metros para milhas e segundos para horas. Da relação dada no encarte do livro, encontramos que 1 mi = 1,6093 km. Conhecendo os prefixos métricos, sabemos que 1 km = 10³ m. Assim, podemos converter metros para quilômetros e então converter km para mi. Sabemos que 60 s = 1 min e que 60 min = 1 h. Logo, podemos converter s em min e min em h.

Utilizando primeiro as conversões de distância e depois as de tempo, podemos montar uma equação longa na qual as unidades indesejáveis sejam canceladas:

$$\begin{aligned} \text{Velocidade em mi/h} &= \left(515 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) \left(\frac{1 \text{ km}}{10^3 \text{ m}} \right) \left(\frac{1 \text{ mi}}{1,6093 \text{ km}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \right) \\ &= 1,15 \times 10^3 \text{ mi/h} \end{aligned}$$

Nossa resposta está com as unidades desejadas. Podemos conferir os cálculos utilizando o procedimento de estimativa descrito no quadro "Estratégias na química" já apresentada. A velocidade dada é aproximadamente 500 m/s. Dividindo-a por 1.000 passamos de m para km, resultando em 0,5 km/s. Uma vez que 1 mi é aproximadamente 1,6 km, esta velocidade corresponde a $0,5/1,6 = 0,3$ mi/s. Multiplicando esse valor por 60, chegamos a aproximadamente $0,3 \times 60 = 20$ mi/min. Multiplicando-se outra vez por 60, temos $20 \times 60 = 1.200$ mi/h. O resultado da solução aproximada (ao redor de 1.200 mi/h) e o da solução detalhada (1.150 mi/h) são bem próximos. A resposta da solução detalhada tem três algarismos significativos, correspondendo ao número de algarismos significativos da velocidade em m/s.

PRATIQUE

Um carro roda 28 mi com um galão de gasolina. Quantos quilômetros ele faz com 1 litro de gasolina?

Resposta: 12 km/L.

Conversões envolvendo volume

Os fatores de conversão mencionados até aqui transformam uma unidade de medida em outra unidade de mesma medida, tal como comprimento em comprimento. Temos também fatores de conversão para passar de uma medida para outra diferente. A densidade de uma substância, por exemplo, pode ser tratada como um fator de conversão entre massa e volume. Suponha que queiramos saber a massa em gramas de duas polegadas cúbicas ($2,00 \text{ pol.}^3$) de ouro, cuja densidade é $19,3 \text{ g/cm}^3$. A densidade nos dá os seguintes fatores:

$$\frac{19,3 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \quad \text{e} \quad \frac{1 \text{ cm}^3}{19,3 \text{ g}}$$

Uma vez que a resposta que queremos é a massa em gramas, constatamos que devemos usar o primeiro desses fatores, que tem massa em gramas no numerador. Entretanto, para usá-lo devemos primeiro converter polegadas cúbicas em centímetros cúbicos. A relação entre pol.^3 e cm^3 não é dada no encarte deste livro, mas a relação entre polegadas e centímetros é: $1 \text{ pol.} = 2,54 \text{ cm}$ (exatos). Elevando ao cubo ambos os lados da equação, temos $(1 \text{ pol.})^3 = (2,54 \text{ cm})^3$, de onde escrevemos o fator de conversão desejado:

$$\frac{(2,54 \text{ cm})^3}{(1 \text{ pol.})^3} = \frac{(2,54)^3 \text{ cm}^3}{(1)^3 \text{ pol.}^3} = \frac{16,39 \text{ cm}^3}{1 \text{ pol.}^3}$$

Observe que tanto os números quanto suas unidades são elevados ao cubo. Além disso, uma vez que 2,54 é um número exato, podemos manter tantos dígitos em $(2,54)^3$ quantos necessários. Usamos quatro dígitos, um a mais do que na densidade ($19,3 \text{ g/cm}^3$). Utilizando os fatores de conversão, podemos resolver o problema:

$$\text{Massa em gramas} = (2,00 \text{ pol.}^3) \left(\frac{16,39 \text{ cm}^3}{1 \text{ pol.}^3} \right) \left(\frac{19,3 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \right) = 633 \text{ g}$$

A resposta final é dada com três algarismos significativos, o mesmo número de algarismos significativos de 2,00 e 19,3.

COMO FAZER 1.11

Qual é a massa em gramas de 1,0 gal de água? A densidade da água é $1,00 \text{ g/mL}$.

Solução Antes de começarmos a resolver este exercício, observemos o seguinte:

1. Foi nos dado 1,00 gal de água.
2. Queremos obter a massa em gramas.
3. Temos os seguintes fatores de conversão dados, ordinariamente conhecidos ou disponíveis no encarte do livro:

$$\frac{1,00 \text{ g de água}}{1 \text{ mL de água}} \quad \frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}} \quad \frac{1 \text{ L}}{1,057 \text{ qt}} \quad \frac{1 \text{ gal}}{4 \text{ qt}}$$

O primeiro desses fatores de conversão deve ser usado como está (com gramas no numerador) para fornecer o resultado desejado, enquanto o último deve ser invertido para que galões seja cancelado. A solução é dada por:

$$\begin{aligned} \text{Massa em gramas} &= (1,00 \text{ gal}) \left(\frac{4 \text{ qt}}{1 \text{ gal}} \right) \left(\frac{1 \cancel{\text{ L}}}{1,057 \text{ qt}} \right) \left(\frac{1.000 \cancel{\text{ mL}}}{1 \cancel{\text{ L}}} \right) \left(\frac{1,00 \text{ g}}{1 \cancel{\text{ mL}}} \right) \\ &= 3,78 \times 10^3 \text{ g de água} \end{aligned}$$

As unidades da nossa resposta final estão apropriadas e também cuidamos dos algarismos significativos. Podemos conferir nossos cálculos pelo procedimento de estimativa. Arredondamos 1,057 para 1. Fixando-nos nos números que não são iguais a 1 dá simplesmente $4 \times 1.000 = 4.000 \text{ g}$, em concordância com os cálculos detalhados.

PRATIQUE

- (a) Calcule a massa de 1,00 qt de benzeno considerando sua densidade 0,879 g/mL.
 (b) Se o volume de um objeto é dado como 5,0 ft³, qual é o volume em metros cúbicos?
 Respostas: (a) 832 g; (b) 0,14 m³.



Estratégias na química A importância da prática

Se você alguma vez já tocou um instrumento musical ou praticou esportes, sabe que os segredos para o sucesso são prática e disciplina. Você não aprende a tocar piano simplesmente ouvindo música e não aprende a jogar basquete simplesmente assistindo aos jogos pela televisão. Do mesmo modo, você não aprende química simplesmente vendo seu professor fazer os experimentos. Em geral, para que você tenha um bom desempenho nas provas, não basta só ler este livro, assistir às aulas ou revisar suas anotações. Sua tarefa não é só entender como alguém usa a química, mas ser capaz de usá-la você mesmo. Isso exige prática regular, e prática regular exige autodisciplina até se tornar um hábito.

Ao longo deste livro, forneceremos exercícios na seção “Como fazer”, nos quais as soluções são mostradas em detalhes. Um exercício denominado “Pratique”, no qual só a resposta é dada, acompanha esta seção. É importante que você use esses exercícios como auxílio no aprendizado. Os exercí-

cios do final do capítulo fornecem questões adicionais para ajudá-lo a entender a matéria estudada. Os números sublinhados indicam exercícios com respostas no final do livro. Uma revisão de matemática básica é dada no Apêndice A.

Os exercícios Pratique apresentados neste livro e os trabalhos propostos por seu professor constituem a prática mínima necessária para você obter sucesso em seu curso de química. Só fazendo todos os problemas propostos, você enfrentará a variação completa de dificuldades e abrangência que seu professor espera de você para dominar os exames. Não existe substituto para um esforço determinado e talvez prolongado para resolver individualmente os problemas. Entretanto, se você ficar emperrado em um problema, peça ajuda ao seu professor, monitor ou um colega. Demorar tempo excessivo em um único exercício raramente é eficaz, a menos que você o encare como um desafio particular que requer pensamento e esforço extensivo.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 1.1 Química é o estudo da composição, estrutura, propriedades e mudanças da **matéria**. A composição da matéria está relacionada com os tipos de **elementos** nela contidos. A estrutura da matéria relaciona-se com a maneira que os **átomos** desses elementos estão arranjados. Uma **molécula** é uma entidade composta de dois ou mais átomos que se unem uns aos outros de forma específica.

Seção 1.2 A matéria existe em três estados físicos, **gás**, **líquido** e **sólido**, os quais são conhecidos como **estados da matéria**. Existem dois tipos de **substâncias puras**: **elementos** e **compostos**. Cada elemento tem um único tipo de átomo e é representado por seu símbolo químico que consiste de uma ou duas letras, sendo a primeira maiúscula. Os compostos consistem de dois ou mais elementos unidos quimicamente. A **lei da composição constante**, também chamada de **lei das proporções definidas**, relata que a composição elementar de

um composto puro é sempre a mesma. A maior parte da matéria consiste de uma mistura de substâncias. As **misturas** têm composições variáveis e podem ser homogêneas ou heterogêneas; misturas homogêneas são chamadas de **soluções**.

Seção 1.3 Cada substância tem um conjunto único de **propriedades físicas** e **químicas** que podem ser usadas para identificá-la. Durante uma **mudança física**, a matéria não muda sua composição. **Mudanças de estado** são físicas. Em uma **mudança química (reação química)**, uma substância é transformada em outra quimicamente diferente. **Propriedades intensivas** independem da quantidade de matéria analisada e são usadas para identificar substâncias. **Propriedades extensivas** relacionam-se com a quantidade de substância presente. Diferenças nas propriedades físicas e químicas são usadas para separar substâncias.

O **método científico** é um processo dinâmico usado para responder a questões sobre nosso mundo físico. Observações e experiências levam a **leis científicas**, regras gerais que resumem como a natureza se comporta. As observações também levam a tentativas de explicações ou **hipóteses**. À medida que a hipótese é testada e melhorada, uma **teoria** pode ser desenvolvida.

Seção 1.4 As medidas em química são determinadas pelo **sistema métrico**. Uma ênfase especial é dada a um conjunto particular de unidades métricas chamadas **unidades SI**, as quais são baseadas no metro, no quilograma e no segundo como unidades básicas de comprimento, **massa** e tempo, respectivamente. O sistema métrico emprega um conjunto de prefixos para indicar frações decimais ou múltiplos de uma unidade básica. A escala SI de temperatura é a **escala Kelvin**, apesar de a **escala Celsius** também ser frequentemente usada. A **densidade** é uma propriedade importante, que é igual a massa dividida por volume.

Seção 1.5 Todas as grandezas de medida são até certo ponto duvidosas. A **precisão** de uma medida indica o

grau de proximidade de diferentes medidas de grandeza. A **exatidão** de uma medida indica quão próxima ela está do valor aceitável ou 'verdadeiro'. Os **algarismos significativos** em uma medida de grandeza incluem um dígito estimado, o último dígito da medida. Os algarismos significativos indicam o tamanho da incerteza da medida. Certas regras devem ser seguidas de modo que um cálculo envolvendo medidas de grandeza seja informado com o número apropriado de algarismos significativos.

Seção 1.6 Na abordagem de **análise dimensional** para resolver um problema, observamos atentamente as unidades ao passo que incluímos medidas durante os cálculos. As unidades são multiplicadas, divididas ou canceladas como grandezas algébricas. Obter a unidade correta para o resultado final é uma maneira importante de conferir o método de cálculo. Ao converter unidades e ao resolver outros tipos de problema, **fatores de conversão** podem ser usados. Esses fatores são razões desenvolvidas a partir de relações válidas de outras grandezas equivalentes.

Exercícios

Classificação e propriedades da matéria

- 1.1 Classifique cada um dos seguintes itens como substância pura ou mistura; no caso de uma mistura, indique se é homogênea ou heterogênea: (a) arroz-doce; (b) água do mar; (c) magnésio; (d) gasolina.
- 1.2 Classifique cada um dos seguintes itens como substância pura ou mistura; no caso de uma mistura, indique se é homogênea ou heterogênea: (a) ar; (b) suco de tomate; (c) cristais de iodo; (d) areia.
- 1.3 Dê o símbolo químico dos seguintes elementos: (a) alumínio; (b) sódio; (c) bromo; (d) cobre; (e) silício; (f) nitrogênio; (g) magnésio; (h) hélio.
- 1.4 Dê o símbolo químico dos seguintes elementos: (a) carbono; (b) potássio; (c) cloro; (d) zinco; (e) fósforo; (f) argônio; (g) cálcio; (h) prata.
- 1.5 Dê nome aos elementos químicos representados pelos seguintes símbolos: (a) H; (b) Mg; (c) Pb; (d) Si; (e) F; (f) Sn; (g) Mn; (h) As.
- 1.6 Dê nome aos elementos químicos representados pelos seguintes símbolos: (a) Cr; (b) I; (c) Li; (d) Se; (e) Pb; (f) V; (g) Hg; (h) Ga.
- 1.7 Uma substância branca e sólida A é fortemente aquecida em ausência de ar. Ela decompõe-se para formar uma nova substância branca B e um gás C. O gás tem as mesmas propriedades que o produto obtido quando carbono é queimado com excesso de oxigênio. Baseado nessas observações, podemos determinar se os sólidos A e B são elementos ou compostos? Justifique suas conclusões para cada substância.
- 1.8 Em 1807 o químico inglês Humphry Davy passou uma corrente elétrica através de hidróxido de potássio fundido e isolou uma substância reativa clara e lustrosa. Ele reivindicou a descoberta de um novo elemento, o qual chamou de potássio. Naquela época, antes da chegada de instrumentos modernos, com base em que uma pessoa poderia afirmar que uma substância era um elemento?
- 1.9 Faça um desenho, como o da Figura 1.5, mostrando uma mistura homogênea de vapor de água e gás argônio (encontrado como átomos de argônio).
- 1.10 Faça um desenho, como o da Figura 1.5, mostrando uma mistura heterogênea de alumínio metálico (composto de átomos de alumínio) e gás oxigênio (composto de moléculas contendo dois átomos de oxigênio cada uma).
- 1.11 No processo de tentar caracterizar uma substância, um químico fez as seguintes observações: A substância é um metal prateado e brilhante, funde a 649 °C e entra em ebulição a 1.105 °C. Sua densidade a 20 °C é 1,738 g/cm³. Queima-se ao ar produzindo uma luz branca intensa. Reage com cloro para produzir um sólido branco quebradiço. Pode ser transformada em folhas finas ou fios. É um bom condutor de eletricidade. Quais dessas características são propriedades físicas e quais são propriedades químicas?
- 1.12 Leia as seguintes descrições do elemento zinco e indique quais são propriedades físicas e quais são propriedades químicas. O zinco é um metal cinza prateado que se funde a 420 °C. Quando grânulos de zinco são adicionados a ácido sulfúrico diluído, há desprendimento de hidrogênio e o metal dissolve-se. O zinco tem dureza de 2,5 na escala de Mohs e densidade de 7,13 g/cm³ a 25 °C. Reage lentamente com o gás oxigênio a temperaturas elevadas para formar óxido de zinco, ZnO.
- 1.13 Caracterize cada um dos seguintes itens como um processo físico ou químico: (a) corrosão do alumínio metálico; (b) fusão do gelo; (c) trituração da aspiri-

- na; (d) digestão de uma bala; (e) explosão da nitroglicerina.
- 1.14 Um palito de fósforo é aceso e mantido sob um pedaço de metal frio. São feitas as seguintes observações: (a) O palito de fósforo queima. (b) O metal esquenta. (c) A água condensa-se no metal. (d) Deposita-se fuligem (carbono) no metal. Quais desses acontecimentos são relativos a mudanças físicas e quais são relativos a mudanças químicas?
- 1.15 Um béquer contém um líquido transparente e incolor. Se for água, como você determinará se existe sal de cozinha dissolvido? Não experimente!
- 1.16 Sugira um método de separação em seus dois componentes para cada uma das seguintes misturas: (a) açúcar e areia; (b) ferro e enxofre.

Unidades de medida

- 1.17 Qual potência decimal as seguintes abreviaturas representam: (a) d; (b) c; (c) f; (d) μ ; (e) M; (f) k; (g) n; (h) m ou (i) p?
- 1.18 Use os prefixos métricos apropriados para descrever as seguintes medidas sem o uso de expoentes: (a) $6,5 \times 10^{-6}$ m; (b) $6,35 \times 10^{-4}$ L; (c) $2,5 \times 10^{-3}$ L; (d) $4,23 \times 10^{-9}$ m³; (e) $12,5 \times 10^{-8}$ kg; (f) $3,5 \times 10^{-11}$ s; (g) $6,54 \times 10^9$ fs.
- 1.19 Faça as seguintes conversões: (a) 25,5 mg para g; (b) $4,0 \times 10^{-10}$ m para nm; (c) 0,575 mm para μ m.
- 1.20 Converta (a) $1,48 \times 10^2$ kg para g; (b) 0,0023 μ m para nm; (c) $7,25 \times 10^{-4}$ s para ms.
- 1.21 Classifique cada um dos seguintes itens como medidas de comprimento, área, volume, massa, densidade, tempo ou temperatura: (a) 5 ns; (b) 5,5 kg/m³; (c) 0,88 pm; (d) 540 km²; (e) 173 K; (f) 2 mm³; (g) 23 °C.
- 1.22 Que tipo de grandeza (por exemplo, comprimento, volume, densidade) as seguintes unidades representam: (a) mL; (b) cm²; (c) mm³; (d) mg/L; (e) ps; (f) nm; (g) K?
- 1.23 (a) Uma amostra de tetracloreto de carbono, um líquido usado no passado em lavagem a seco, tem uma massa de 39,73 g e um volume de 25,0 mL a 25 °C. Qual sua densidade a essa temperatura? Tetracloreto de carbono flutua na água? (Materiais que são menos densos do que a água flutuam.) (b) A densidade da platina a 20 °C é 21,45 g/cm³. Calcule a massa de 75,00 cm³ de platina a essa temperatura. (c) A densidade do magnésio a 20 °C é 1,738 g/cm³. Qual é o volume de 87,50 g desse metal a essa temperatura?
- 1.24 (a) Um cubo de ósmio metálico de 1,500 cm de aresta tem uma massa de 76,31 g a 25 °C. Qual é a densidade em g/cm³ a essa temperatura? (b) A densidade do titânio metálico é 4,51 g/cm³ a 25 °C. Qual massa de titânio desloca 65,8 mL de água a 25 °C? (c) A densidade do benzeno a 15 °C é 0,8787 g/mL. Calcule a massa de 0,1500 L de benzeno a essa temperatura.
- 1.25 (a) Para identificar uma substância líquida, um estudante determinou sua densidade. Usando uma proveta, ele mediu 45 mL de uma amostra da substância. Então mediu a massa da amostra tendo encontrado 38,5 g. Ele sabia que a substância tinha de ser álcool isopropílico (densidade 0,785 g/mL) ou tolueno (densidade 0,866 g/mL). Qual é a densidade calculada e a provável identidade da substância? (b) Em um experimento é necessário 45,0 g de etilenoglicol, um líquido cuja densidade é 1,114 g/mL. Em vez de pesar a amostra em uma balança, um químico escolhe usar uma proveta. Qual o volume de líquido ele deve usar? (c) Um cubo de metal mede 5,00 cm em cada aresta. Se o metal é o níquel, cuja densidade é 8,90 g/cm³, qual é a massa desse cubo?
- 1.26 (a) Depois que caiu a etiqueta de uma garrafa contendo um líquido límpido que se acredita ser benzeno, um químico mediu a densidade desse líquido para verificar do que se tratava. Uma amostra de 25,0 mL do líquido tinha uma massa de 21,95 g. Um manual de química do tipo do *CRC Handbook of Chemistry and Physics* aponta uma densidade de 0,8787 a 15 °C para o benzeno. A densidade calculada está de acordo com o valor tabelado? (b) Necessita-se, para um experimento, de 15,0 g de ciclo-hexano, cuja densidade a 25 °C é 0,7781 g/mL. Qual o volume de ciclo-hexano que deve ser usado? (c) Uma bola de chumbo tem 5,0 cm de diâmetro. Qual é a massa da bola se sua densidade é 11,34 g/cm³? (O volume de uma esfera é $\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$.)
- 1.27 O ouro pode ser transformado em lâminas extremamente finas conhecidas como folhas de ouro. Se um pedaço de ouro (densidade = 19,32 g/cm³) é transformado em uma lâmina medindo 2,4 × 1,0 ft, qual é a espessura média da lâmina em metros? Como pode-se expressar a espessura da lâmina sem o uso de notação exponencial, usando-se um prefixo métrico apropriado?
- 1.28 Um bastão cilíndrico feito de silício tem 16,8 cm de comprimento e uma massa de 2,17 kg. A densidade do silício é 2,33 g/cm³. Qual é o diâmetro do cilindro? (O volume de um cilindro é dado por $\pi r^2 h$, onde r é o raio e h é o comprimento.)
- 1.29 Faça as seguintes conversões: (a) 62 °F para °C; (b) 216,7 °C para °F; (c) 233 °C para K; (d) 315 K para °F; (e) 2.500 °F para K.
- 1.30 (a) A temperatura em um dia de verão é 87 °F. Qual é a temperatura em °C? (b) O ponto de fusão do brometo de sódio (um sal) é 755 °C. Qual é a temperatura em °F? (c) O tolueno congela a -95 °C. Qual é seu ponto de congelamento em kelvins e em graus Fahrenheit? (d) Muitos dados científicos são relatados a 25 °C. Qual é essa temperatura em kelvins e em graus Fahrenheit? (e) O neônio, elemento gasoso usado na fabricação de placas luminosas, tem um ponto de fusão de -248,6 °C e um ponto de ebulição de -246,1 °C. Quais são essas temperaturas em kelvins?

Incerteza na medida

- 1.31 Indique quais dos seguintes itens são números exatos: (a) a massa de um clipe para papel; (b) a área de uma moeda norte-americana de dez centavos; (c) o número de polegadas em uma milha; (d) o número de onças em uma libra; (e) o número de microssegundos em uma semana; (f) o número de páginas em um livro.
- 1.32 Indique quais dos seguintes itens são números exatos: (a) a massa de uma lata de café de 32 oz; (b) o número de estudantes em uma sala de aula de química; (c) a temperatura na superfície do Sol; (d) a massa de um selo; (e) o número de mililitros em um metro cúbico de água; (f) a altura média dos estudantes em sua escola.
- 1.33 Qual é o comprimento do lápis na figura a seguir? Quantos algarismos significativos existem nessa medida?



- 1.34 Um termômetro de forno com uma escala circular é mostrado a seguir. Qual é a temperatura marcada na



escala? Quantos algarismos significativos existem na medida?

- 1.35 Qual é o número de algarismos significativos em cada uma das seguintes medidas de grandeza? (a) 1.282 kg; (b) 0,00296 s; (c) 8,070 mm; (d) 0,0105 L; (e) $9,7750 \times 10^{-4}$ cm.
- 1.36 Indique o número de algarismos significativos em cada uma das seguintes medidas: (a) $5,404 \times 10^2$ km; (b) 0,0234 m²; (c) 5,500 cm; (d) 430,98 K; (e) 204,080 g.
- 1.37 Arredonde cada um dos seguintes números para quatro algarismos significativos e expresse o resultado em notação exponencial padrão: (a) 300,235800; (b) 456,500; (c) 0,006543210; (d) 0,000957830; (e) $50,778 \times 10^3$; (f) -0,035000.
- 1.38 Arredonde cada um dos seguintes números para três algarismos significativos e expresse o resultado em notação exponencial padrão: (a) 143,700; (b) 0,09750; (c) 890,000; (d) $6,764 \times 10^4$; (e) 33.987,22; (f) -6,5559.
- 1.39 Faça as seguintes operações e expresse sua resposta com o número apropriado de algarismos significativos: (a) $21,405 + 5,80$; (b) $13577 - 21,6$; (c) $(5,03 \times 10^{-4})(3,6675)$; (d) $0,05770/75,3$.
- 1.40 Faça as seguintes operações e expresse sua resposta com o número apropriado de algarismos significativos: (a) $320,55 - (6.104,5/2,3)$; (b) $[(285,3 \times 10^5) - (1,200 \times 10^3)] \times 2,8954$; (c) $(0,0045 \times 20.000,0) + (2,813 \times 12)$; (d) $863 \times [1.255 - (3,45 \times 108)]$.

Análise dimensional

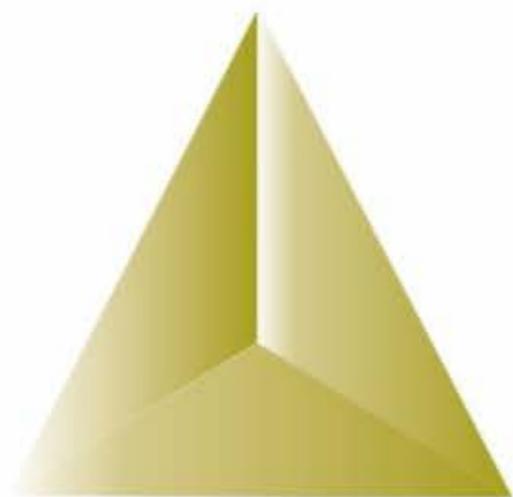
- 1.41 Ao fazer conversão de unidades, como você decide qual parte do fator de conversão estará no numerador e qual estará no denominador?
- 1.42 Usando a informação do encarte, escreva os fatores de conversão necessários para passar de: (a) mi para km; (b) oz para g; (c) qt para L.
- 1.43 Faça as seguintes conversões: (a) 0,076 L para mL; (b) $5,0 \times 10^{-8}$ m para nm; (c) $6,88 \times 10^5$ ns para s; (d) $1,55 \text{ kg/m}^3$ para g/L; (e) 5,850 gal/h para L/s.
- 1.44 (a) A velocidade da luz no vácuo é $2,998 \times 10^8$ m/s. Qual é essa velocidade em km/h? (b) Os oceanos contêm aproximadamente $1,35 \times 10^9$ km³ de água. Qual é esse volume em litros? (c) Um indivíduo com um alto nível de colesterol no sangue apresenta 232 mg de colesterol por 100 mL de sangue. Se o volume total de sangue de uma pessoa é 5,2 L, quantos gramas de colesterol essa pessoa tem?
- 1.45 Faça as seguintes conversões: (a) 5,00 dias para s; (b) 0,0550 mi para m; (c) US\$1,89/gal para dólares por litro; (d) 0,510 in./ms para km/h; (e) 22,50 gal/min para L/s; (f) $0,02500 \text{ ft}^3$ para cm³.
- 1.46 Faça as seguintes conversões: (a) 145,7 ft para m; (b) 0,570 qt para mL; (c) $3,75 \mu\text{m/s}$ para km/h; (d) $3,97 \text{ yd}^3$ para m³; (e) US\$2,99/lb para dólares por kg; (f) $9,75 \text{ lb/ft}^3$ para g/mL.
- 1.47 (a) Quantos litros de vinho podem ser colocados em um barril cuja capacidade é 31 gal? (b) A dose recomendada de Elixophyllin[®], um medicamento usado no tratamento da asma, é 6 mg/kg de massa corporal. Calcule a dose em miligramas para uma pessoa de 150 lb. (c) Se um automóvel é capaz de rodar 254 mi com 11,2 gal de gasolina, qual é o consumo desse carro em km/L? (d) Uma libra de grãos de café produz 50 xícaras de café (4 xícaras = 1qt). Quantos mililitros de café podem ser obtidos de 1 g de grão de café?
- 1.48 (a) Se um carro elétrico é capaz de rodar 225 km com uma única carga, quantas cargas serão necessárias para se viajar de Boston, Massachusetts, para Miami, Flórida, uma distância de 1.486 mi, supondo que se inicie a viagem com uma carga máxima? (b) Se uma ave migratória voa a uma velocidade média de 14 m/s, qual é sua velocidade média em mi/h? (c) Qual o deslocamento, em litros, de um pistão de motor cujo deslocamento é 450 pol.³? (d) Em março de 1989, o Exxon Valdez encalhou e derramou 240 mil barris de petróleo cru nas costas do Alasca. Um barril de petróleo é igual a 42 gal. Quantos litros de petróleo foram derramados?
- 1.49 A densidade do ar a pressão atmosférica normal e 25 °C é 1,19 g/L. Qual é a massa, em quilogramas, do ar em uma sala que mede $12,5 \times 15,5 \times 8,0$ ft?

- 1.50 A concentração de monóxido de carbono em um apartamento na cidade é $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Qual a massa em gramas de monóxido de carbono presente em uma sala que mede $9,0 \times 14,5 \times 18,8 \text{ ft}$?
- 1.51 Uma refinaria de cobre produz um lingote de cobre com massa igual a 150 lb. Se o cobre é transformado em fio cujo diâmetro é 8,25 mm, quantos pés de cobre podem ser obtidos desse lingote? A densidade do cobre é $8,94 \text{ g}/\text{cm}^3$.
- 1.52 O dólar de prata Morgan norte-americano tem uma massa de 26,73 g. A lei obriga que ele tenha 90% de prata e o restante em cobre. (a) Quando a moeda foi cunhada no final do século XVII, a prata valia US\$ 1,18 por onça troy (31,1 g). A esse preço, qual é o valor da prata no dólar de prata? (b) Hoje, a prata é vendida a US\$ 5,30 por onça troy. Quantos dólares de prata Morgan são necessários para obter-se US\$ 25,00 de prata pura?
- 1.53 Usando as técnicas de estimativa, determine quais dos seguintes itens é o mais pesado e qual é o mais leve: um saco de 5 lb de batatas, um saco de 5 kg de açúcar ou 1 gal de água (densidade = $1,0 \text{ g}/\text{mL}$)?
- 1.54 Usando as técnicas de estimativa, coloque esses itens em ordem crescente de tamanho: uma corda de 57 cm, um sapato de 14 pol. de comprimento e um cano de 1,1 m.

Exercícios adicionais

- 1.55 Qual o significado dos termos composição e estrutura quando se referem a matéria?
- 1.56 Classifique cada um dos seguintes itens como uma substância pura, uma solução ou uma mistura heterogênea: uma moeda de ouro; uma xícara de café; uma prancha de madeira. Quais as ambigüidades existentes em se determinar com clareza a natureza dos materiais descritos?
- 1.57 (a) Qual a diferença entre uma hipótese e uma teoria? (b) Explique a diferença entre uma teoria e uma lei científica. Qual delas explica como a matéria se comporta e qual explica por que ela se comporta dessa maneira?
- 1.58 Uma amostra de ácido ascórbico (Vitamina C), sintetizada no laboratório, contém 1,50 g de carbono e 2,00 g de oxigênio. Outra amostra de ácido ascórbico isolada de frutas cítricas contém 6,35 g de carbono. Quantos gramas de oxigênio ela contém? Em que lei você está se baseando para responder a essa pergunta?
- 1.59 Dois estudantes determinaram a porcentagem de chumbo em uma amostra como uma prática de laboratório. A porcentagem real é 22,52%. Os resultados dos estudantes para três determinações são os seguintes:
1. 22,52; 22,48; 22,54
2. 22,64; 22,58; 22,62
(a) Calcule a porcentagem média para cada conjunto de dados e diga qual conjunto é mais exato, baseado na média. (b) A precisão pode ser julgada examinando-se a média dos desvios do valor médio para cada conjunto de dados. (Calcule o valor médio para cada conjunto de dados, depois calcule a média dos desvios absolutos para cada conjunto.) Qual estudante foi mais preciso?
- 1.60 O uso dos algarismos significativos em cada uma das seguintes declarações está apropriado? Justifique sua resposta. (a) A tiragem de *Seleções* em 1976 foi 17.887.229. (b) Existem mais de 1,4 milhões de pessoas nos Estados Unidos com sobrenome Brown. (c) A média anual de chuva em São Diego, Califórnia, é 20,54 cm. (d) Entre 1978 e 1992, no Canadá, o predomínio de obesidade entre homens subiu de 6,8% para 12,0%.
- 1.61 O neônio tem um ponto de ebulição de $-246,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Qual é essa temperatura em kelvins? E em $^\circ\text{F}$?
- 1.62 Dê as unidades SI derivadas para as seguintes grandezas: (a) aceleração = distância/tempo²; (b) força = massa \times aceleração; (c) trabalho = força \times distância; (d) pressão = força/área; (e) potência = trabalho/tempo.
- 1.63 Um recipiente de 40 lb de musgo em decomposição mede $14 \times 20 \times 30 \text{ in}$. Um recipiente de 40 lb de material da camada superior do solo tem um volume de 1,9 gal. Calcule as densidades médias do musgo em decomposição e do material da camada superior do solo em g/cm^3 . Estaria correto dizer que o musgo em decomposição é mais 'leve' do que o material da camada superior do solo? Explique.
- 1.64 Pequenas esferas com massas iguais são feitas de chumbo (densidade = $11,3 \text{ g}/\text{cm}^3$), prata ($10,5 \text{ g}/\text{cm}^3$) e alumínio ($2,70 \text{ g}/\text{cm}^3$). Qual esfera tem o maior diâmetro e qual tem o menor?
- 1.65 As substâncias líquidas mercúrio (densidade = $13,5 \text{ g}/\text{mL}$), água ($1,00 \text{ g}/\text{mL}$) e ciclo-hexano ($0,778 \text{ g}/\text{mL}$) não formam solução quando misturadas, mas separam-se em camadas distintas. Esboce a posição relativa dos líquidos em um tubo de ensaio.
- 1.66 A produção anual de hidróxido de sódio nos Estados Unidos em 1999 foi de 23,2 bilhões de libras. (a) Quantos gramas de hidróxido de sódio foram produzidos naquele ano? (b) A densidade do hidróxido de sódio é $2,130 \text{ g}/\text{cm}^3$. Quantos quilômetros cúbicos foram produzidos?
- 1.67 (a) Você recebe uma garrafa que contém $4,59 \text{ cm}^3$ de um sólido metálico. A massa total da garrafa com o sólido é 35,66 g. A garrafa vazia possui massa igual a 14,23 g. Qual é a densidade do sólido? (b) O mercúrio é comercializado por 'frascos', uma unidade que tem 34,5 kg de massa. Qual é o volume de um frasco de mercúrio, sabendo-se que a densidade do mercúrio é $13,6 \text{ g}/\text{mL}$? (c) Um estudante de graduação tem a idéia de remover uma esfera de pedra decorativa, cujo raio é 28,9 cm, da frente de um prédio do *campus*. Se a densidade da pedra é $3,52 \text{ g}/\text{cm}^3$, qual é a massa da esfera? (O volume de uma esfera é $V = (4/3)\pi r^3$.) É provável que ele suma com a pedra sem a ajuda de alguém?
- [1.68] Uma amostra de um sólido com massa igual a 32,65 g é colocada em um frasco. Tolueno, um líquido no qual esse sólido é insolúvel, foi adicionado ao frasco até perfazer um volume total de sólido e líquido de 50,00 mL. O sólido e o tolueno juntos pesam 58,58 g. A densidade do tolueno à temperatura do experimento é $0,864 \text{ g}/\text{mL}$. Qual é a densidade do sólido?

- [1.69] Suponha que você decida definir sua própria escala de temperatura usando os pontos de congelamento ($-11,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) e ebulição ($197,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) do etilenoglicol. Se você fixa o ponto de congelamento como $0\text{ }^{\circ}\text{G}$ e o ponto de ebulição como $100\text{ }^{\circ}\text{G}$, qual será o ponto de congelamento da água nessa nova escala?
- 1.70 Recentemente, um dos autores deste livro completou uma meia-maratona, uma corrida de rua de 13 mi, 192 yd, com o tempo de 1h, 44 min e 18 s. (a) Qual a velocidade média do corredor em milhas por hora? (b) Qual o ritmo do corredor em minutos e segundos por milha?
- 1.71 A distância da Terra até a Lua é de aproximadamente 240.000 mi. (a) Qual a distância em metros? (b) O *Concorde SST* tem uma velocidade aproximadamente igual a 2.400 km/h. Se o *Concorde* pudesse voar para a Lua, quantos segundos ele gastaria?
- 1.72 A moeda norte-americana de 25 centavos tem massa de 5,67 g e aproximadamente 1,55 mm de espessura. (a) Quantas moedas teriam de ser empilhadas para se atingir 575 ft, a altura do monumento de Washington? (c) Qual o valor contido nessa pilha? (d) Em 1998 o débito americano era de US\$ 4,9 trilhões. Quantas pilhas iguais à descrita seriam necessárias para liquidar esse débito?
- 1.73 Nos Estados Unidos, a água usada para irrigação é medida em pés-acre. Um pé-acre de água é o suficiente para cobrir exatamente 1 ft de profundidade. Um acre é 4.840 ft^2 . Um pé-acre de água é o suficiente para abastecer duas famílias normais por um ano. Água dessalinizada custa aproximadamente US\$ 2.480 por pé-acre. (a) Qual o custo por litro da água dessalinizada? (b) Qual seria o custo por dia de uma família se essa fosse a única fonte de água?
- [1.74] Um recipiente cilíndrico de raio r e altura h tem um volume de $\pi r^2 h$. (a) Calcule o volume em centímetros cúbicos de um cilindro com raio de 3,55 cm e altura de 75,3 cm. (b) Calcule o volume em metros cúbicos de um cilindro cuja altura é 22,5 pol. e cujo diâmetro é 12,9 pol. (c) Calcule a massa em quilogramas de um volume de mercúrio igual ao volume do cilindro do item (b). A densidade do mercúrio é $13,6\text{ g/cm}^3$.
- [1.75] Um tubo cilíndrico de vidro com 15,0 cm de comprimento, fechado de um lado, é abastecido com etanol. A massa de etanol necessária para encher o tubo é 11,86 g. A densidade do etanol é $0,789\text{ g/mL}$. Calcule o diâmetro interno do tubo, em centímetros.
- [1.76] O ouro é misturado com outros metais para aumentar sua dureza e fabricar jóias. (a) Considere um pedaço de uma jóia de ouro que pese 9,85 g e tenha um volume de $0,675\text{ cm}^3$. A jóia contém apenas ouro e prata, cujas densidades são $19,3\text{ g/cm}^3$ e $10,5\text{ g/cm}^3$, respectivamente. Supondo que o volume total da jóia é a soma dos volumes de ouro e prata que ela contém, calcule a porcentagem de ouro (em massa) na jóia. (b) A quantidade relativa de ouro em uma liga é geralmente expressa em unidades de quilates. O ouro puro tem 24 quilates, e a porcentagem de ouro na liga é dada como uma porcentagem desse valor. Por exemplo, uma liga com 50% de ouro tem 12 quilates. Dê a pureza da jóia de ouro em quilates.
- [1.77] Suponha que você receba uma amostra de um líquido homogêneo. O que você faria para determinar se a amostra é uma solução ou uma substância pura?
- [1.78] A cromatografia (Figura 1.14) é um método simples, porém confiável, para separar uma mistura em suas substâncias constituintes. Suponha que você está usando a cromatografia para separar uma mistura de duas substâncias. Como você sabe se a separação foi bem-sucedida? Você pode propor uma maneira de qualificar – se boa ou ruim – a separação?
- [1.79] Você é designado para separar certo material granulado, que tem densidade de $3,62\text{ g/cm}^3$, de um material granulado não desejado que tem uma densidade de $2,04\text{ g/cm}^3$. Você quer fazer isso agitando a mistura em um líquido no qual o material mais pesado afunda e o mais leve flutua. Um sólido flutuará em qualquer líquido que seja mais denso. Usando um “manual” de química, encontre a densidade das seguintes substâncias: tetracloreto de carbono, hexano, benzeno e iodeto de metila. Supondo que não existam interações entre o líquido e os sólidos, qual desses líquidos servirá para seu propósito?
- [1.80] Os conceitos de exatidão e precisão não são fáceis de compreender. Aqui estão dois conjuntos de estudos: (a) Determinou-se a massa de um padrão de peso secundário pesando-o em uma balança muito precisa sob condições laboratoriais cuidadosamente controladas. Tomou-se a média de 18 medidas diferentes como o peso-padrão. (b) Entrevistou-se um grupo de 10 mil homens com idades entre 50 e 55 anos para determinar uma relação entre calorias ingeridas e nível de colesterol no sangue. O questionário da entrevista é bem detalhado, inquirindo os entrevistados sobre sua alimentação, se fumam, o que bebem e assim por diante. Os resultados são relatados mostrando que, para homens de certo estilo de vida análogo, existe 40% de chance do nível de colesterol no sangue ser acima de 230 para os que consomem mais de 40 calorias por grama do peso corporal por dia, comparado com os que consomem menos de 30 calorias por grama de peso corporal por dia. Discuta e compare esses dois estudos em termos de precisão e exatidão dos resultados em cada caso. Como os estudos se distinguem conceitualmente de modo a afetar a exatidão e a precisão de uma dada medida? Em cada um dos estudos, qual o fator que não pode ser controlado e que poderia afetar a exatidão e a precisão? Quais medidas, de forma geral, podem ser tomadas para se atingir precisão e exatidão melhores?



Capítulo 2

Átomos, moléculas e íons

Vimos no Capítulo 1 que a química trata das propriedades das substâncias. Em nosso mundo, as substâncias exibem uma variedade de propriedades impressionante e aparentemente infinita, incluindo diferentes cores, texturas, solubilidades e reatividades químicas. Quando constatamos que os diamantes são transparentes e duros, que o cristal do sal de cozinha é quebradiço e dissolve-se em água, que o ouro conduz eletricidade e pode ser transformado em lâminas finas, e que a nitroglicerina é explosiva, estamos fazendo observações no universo *macroscópico*, aquele que compreendemos com mais facilidade. Na química, buscamos entender e explicar essas propriedades no universo *submicroscópico*, aquele dos átomos e das moléculas.

A diversidade do comportamento químico é resultado de apenas aproximadamente cem elementos diferentes e, assim, de apenas cerca de cem diferentes tipos de átomos. De certo modo, os átomos são como as 26 letras do alfabeto, as quais se agrupam em diferentes combinações para formar o imenso número de palavras da nossa língua. Mas como os átomos se combinam? Quais regras determinam de que maneiras eles se combinarão? Como as propriedades de uma substância se relacionam com os tipos de átomos que ela contém? Na realidade, como é um átomo e o que torna os átomos de um elemento diferentes dos de outro?

A visão submicroscópica da matéria forma a base para entender por que elementos e compostos reagem como reagem e por que exibem propriedades físicas e químicas específicas. Neste capítulo, começaremos a explorar o fascinante universo dos átomos e das moléculas. Examinaremos a estrutura básica dos átomos e discutiremos resumidamente a formação de moléculas e íons. Apresentaremos também os procedimentos sistemáticos usados para nomear compostos. Os tópicos abordados neste capítulo fornecem a base para uma exploração mais profunda da química nos próximos capítulos.

2.1 Teoria atômica da matéria

O universo à nossa volta é constituído por diferentes substâncias, algumas com vida, outras inanimadas. Além disso, a matéria geralmente muda de uma forma química para outra. Com o intuito de explicar essas observações, filósofos antigos especulavam sobre a natureza da 'matéria' fundamental da qual o mundo era feito. Demócrito (460–370 a.C.) e outros filósofos gregos antigos pensavam que o mundo material deveria ser constituído de partículas indivisíveis muito pequenas que eram chamadas de *átomos*, o que significava 'indivisíveis'.

► O que está por vir ◀

- Começaremos nossa abordagem fornecendo uma breve história de como surgiu a noção de que os átomos são as menores partes da matéria e o desenvolvimento de Dalton para uma teoria atômica.
- Depois veremos, em maiores detalhes, alguns dos experimentos mais importantes que levaram à descoberta do elétron e ao modelo nuclear do átomo.
- Então abordaremos a teoria moderna da estrutura atômica, além de noções de número atômico, número de massa e isótopos.
- Apresentaremos o conceito de peso atômico e qual sua relação com as massas individuais dos átomos.
- Nossa abordagem dos átomos culminará na organização dos elementos na tabela periódica, na qual estes são colocados na ordem crescente de número atômico e agrupados por suas semelhanças químicas.
- O entendimento de átomos nos permitirá discutir o agrupamento dos átomos chamado moléculas, bem como suas fórmulas moleculares e mínimas.
- Aprenderemos que os átomos podem ganhar ou perder elétrons para formar íons, e examinaremos como utilizar a tabela periódica para prever as cargas nos íons e as fórmulas mínimas de compostos iônicos.
- Veremos a maneira sistemática com que as substâncias são nomeadas, chamada de nomenclatura, e como esta é aplicada a compostos inorgânicos.
- Finalmente, apresentaremos algumas das noções básicas de química orgânica, conhecida como química do carbono.



Figura 2.1 John Dalton (1766–1844) era filho de um tapeceiro inglês pobre. Dalton começou a dar aulas quando tinha 12 anos. Passou a maior parte de sua vida em Manchester, onde lecionou tanto na escola secundária quanto na faculdade. Durante toda sua vida seu interesse em meteorologia o conduziu a estudar gases e, conseqüentemente, química. Estudava a teoria atômica eventualmente.



ATIVIDADES

Postulados da teoria atômica, Proporções múltiplas



ANIMAÇÃO

Proporções múltiplas

Mais tarde, Platão e Aristóteles formularam a hipótese de que não poderia haver partículas indivisíveis. A visão 'atômica' da matéria enfraqueceu-se por vários séculos, durante os quais a filosofia aristotélica dominou a cultura ocidental.

A noção sobre átomos ressurgiu na Europa durante o século XVII, quando os cientistas tentaram explicar as propriedades dos gases. O ar é composto de algo invisível e em constante movimento; podemos sentir o movimento do vento contra nós, por exemplo. É natural imaginar que partículas indivisíveis muito pequenas originam esses efeitos familiares. Isaac Newton, o mais famoso cientista de seu tempo, defendeu a idéia da existência de átomos. Mas pensar em átomos nesse sentido é diferente de pensar em átomos como os componentes *químicos* fundamentais da natureza. Quando os químicos aprenderam a medir a quantidade de matéria que reagia com outra para formar uma nova substância, a base para a teoria atômica estava proposta. Essa teoria surgiu durante o período 1803–1807 no trabalho de um professor inglês, John Dalton (Figura 2.1). Argumentando a partir de um grande número de observações, Dalton estabeleceu os seguintes postulados:

1. Cada elemento é composto de partes extremamente pequenas chamadas átomos.
2. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos; os átomos de diferentes elementos são diferentes e têm diferentes propriedades (e também diferentes massas).
3. Os átomos de um elemento não se convertem em diferentes tipos de átomos por meio de reações químicas; os átomos não são criados nem destruídos nas reações químicas.
4. Os compostos são formados quando átomos de mais de um elemento se combinam; um determinado composto tem sempre o mesmo número relativo dos mesmos tipos de átomos.

De acordo com a teoria atômica de Dalton, átomos são os componentes básicos da matéria. Eles são as menores partes de um elemento que mantêm a identidade química desse elemento. [↔ \(Seção 1.1\)](#) Como observado nos postulados da teoria de Dalton, um elemento é composto de apenas uma espécie de átomo, enquanto um composto contém átomos de dois ou mais elementos.

A teoria de Dalton explica várias leis simples de combinação química que eram conhecidas naquela época. Uma delas era a *lei da composição constante* (Seção 1.2): em determinado composto o número relativo de átomos e seus tipos são constantes. Essa lei é a base do Postulado 4 de Dalton. Outra lei química fundamental era a *lei da conservação da massa* (também conhecida como *lei da conservação de matéria*): a massa total dos materiais presentes depois da reação química é igual à massa total antes da reação. Essa lei é baseada no Postulado 3. Dalton propôs que os átomos se rearranjam para produzir novas combinações químicas.

Uma boa teoria não deve explicar apenas os fatos conhecidos, mas também prever os novos. Dalton usou sua teoria para deduzir a *lei das proporções múltiplas*: se dois elementos, A e B, se combinam para formar mais de um composto, as massas de B, que podem se combinar com a massa de A, estão na proporção de números inteiros pequenos. Podemos ilustrar essa lei considerando as substâncias água e água oxigenada, as quais se compõem de hidrogênio e oxigênio. Na formação de água, 8,0 g de oxigênio combinam-se com 1,0 g de hidrogênio. Na água oxigenada existem 16,0 g de oxigênio para 1,0 g de hidrogênio. Em outras palavras, a proporção da massa de oxigênio por grama de hidrogênio nos dois compostos é 2:1. Usando a teoria atômica, podemos concluir que a água oxigenada contém duas vezes mais átomos de oxigênio por átomos de hidrogênio do que a água.

2.2 A descoberta da estrutura atômica

Dalton chegou à sua conclusão sobre átomos com base nas observações químicas no universo macroscópico do laboratório. Nem ele nem quem o seguiu durante séculos depois da publicação de seu trabalho teve evidências

diretas da existência dos átomos. Hoje, entretanto, podemos usar novos instrumentos poderosos para medir as propriedades de átomos individuais e até fornecer imagens deles (Figura 2.2).

À medida que os cientistas começaram a desenvolver métodos para uma investigação mais detalhada da natureza da matéria, o átomo, que se supunha indivisível, começou a mostrar sinais de ser uma estrutura mais complexa. Sabemos hoje que o átomo é composto de **partículas subatômicas** ainda menores. Antes de resumirmos o modelo da estrutura atômica atual, consideraremos rapidamente um pouco as descobertas marcantes que levaram a esse modelo. Veremos que o átomo é composto em parte por partículas carregadas eletricamente, algumas com carga positiva (+) e outras com carga negativa (-). Ao examinar o desenvolvimento do nosso modelo atômico atual, lembre-se de uma afirmação simples sobre o comportamento de partículas carregadas em relação a outras: *partículas com a mesma carga repelem-se, enquanto partículas com cargas diferentes atraem-se.*

Raios catódicos e elétrons

Em meados do século XVII, os cientistas começaram a estudar descarga elétrica através de tubos parcialmente evacuados (tubos bombeados até quase esgotar-se o ar), como os mostrados na Figura 2.3. Uma alta voltagem produzia radiação dentro do tubo. Essa radiação tornou-se conhecida como **raios catódicos** porque originava-se no eletrodo negativo, ou catodo. Apesar de os raios em si não poderem ser vistos, seus movimentos podiam ser detectados porque os raios faziam com que certos materiais, inclusive o vidro, apresentassem fluorescência ou emitissem luz. (Tubos de imagem de televisão são tubos de raios catódicos; uma imagem de televisão é o resultado da fluorescência da tela do aparelho.)

Os cientistas defendiam opiniões divergentes sobre a natureza dos raios catódicos. Não era muito claro inicialmente se os raios eram uma nova forma de radiação ou mais propriamente consistiam de um jato de partículas. Experimentos mostraram que os raios catódicos eram desviados por campos elétricos ou magnéticos, sugerindo que continham certa carga elétrica [Figura 2.3 (c)]. O cientista britânico J. J. Thomson observou muitas propriedades dos raios, inclusive o fato de que sua natureza é a mesma independentemente da identidade do material do catodo, e que uma lâmina metálica exposta a raios catódicos adquire carga elétrica negativa. Em um artigo publicado em 1897, ele apresentou suas observações e concluiu que os raios catódicos são jatos de partículas com massa, carregadas negativamente. O artigo de Thomson é conhecido como a 'descoberta' daquilo que chamamos de *elétron*.

Thomson construiu um tubo de raios catódicos com uma tela fluorescente, como aquele mostrado na Figura 2.4, de modo que ele pôde medir de maneira quantitativa os efeitos de campos elétricos e magnéticos no jato fino de elétrons que passava através de um orifício em um eletrodo carregado positivamente. Essas medidas possibilitaram calcular um valor de $1,76 \times 10^8 \text{ coulomb}^1$ por grama para a proporção de carga elétrica do elétron em relação a sua massa.

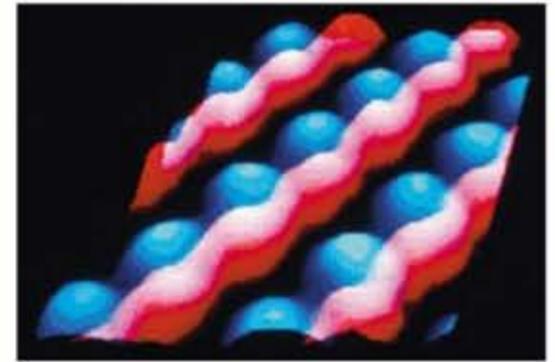


Figura 2.2 Uma imagem da superfície de um semicondutor GaAs (arseneto de gálio) obtida pela técnica chamada microscopia eletrônica de túnel. A cor foi adicionada à imagem por computador para distinguir os átomos de gálio (esferas azuis) do arsênio (esferas vermelhas).

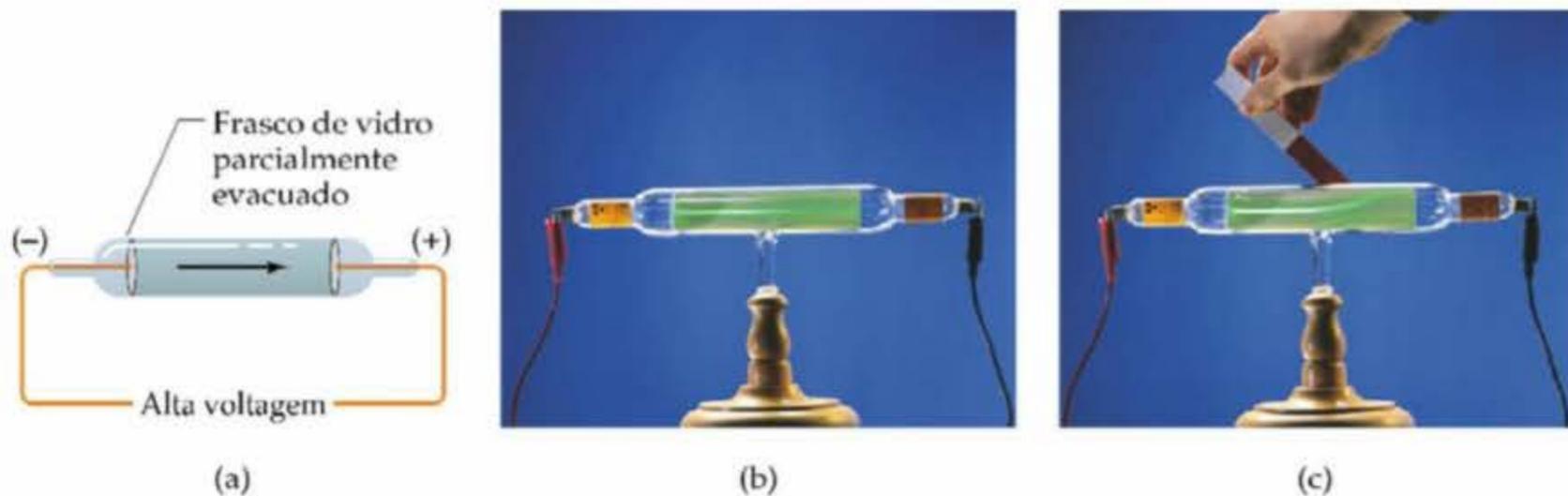
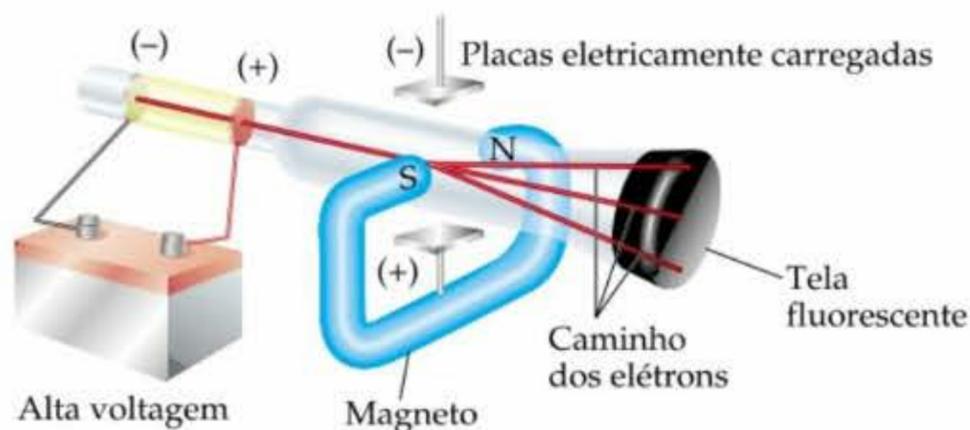


Figura 2.3 (a) Em um tubo de raios catódicos, os elétrons movem-se do eletrodo negativo (catodo) para o eletrodo positivo (anodo). (b) Uma foto do tubo de raios catódicos contendo uma tela fluorescente para mostrar o caminho dos raios catódicos. (c) A rota dos raios catódicos é desviada pela presença de um magneto.

¹ O coulomb (C) é a unidade de carga elétrica no SI.

Figura 2.4 Tubos de raios catódicos com campos magnéticos e elétricos perpendiculares. Os raios catódicos (elétrons) originam-se na placa negativa à esquerda e são acelerados em direção à placa positiva, que tem um orifício no centro. Um feixe de elétrons passa através do orifício e é desviado pelos campos magnéticos e elétricos. A razão carga–massa dos elétrons pode ser determinada pela medida dos efeitos dos campos magnéticos e elétricos na direção do feixe.

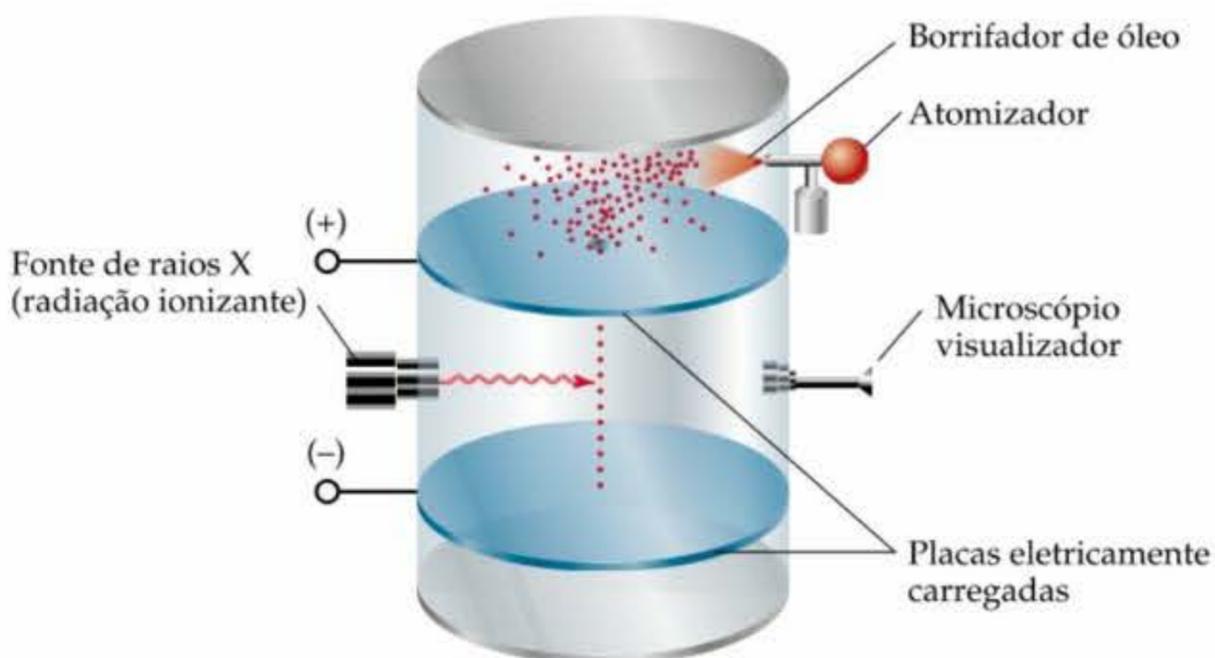


Uma vez que a proporção carga–massa do elétron era conhecida, medir sua carga ou sua massa revelaria o valor de outras quantidades. Em 1909 Robert Millikan (1868–1953), da Universidade de Chicago, conseguiu medir com êxito a carga de um elétron realizando o que é conhecido como “experimento da gota de óleo de Millikan” (Figura 2.5). Ele pôde, então, calcular a massa do elétron usando seu valor experimental para a carga, $1,60 \times 10^{-19}$ C, e a proporção carga–massa, $1,76 \times 10^8$ C/g:

ANIMAÇÃO
Experimento da gota de óleo de Millikan

$$\text{Massa do elétron} = \frac{1,60 \times 10^{-19} \text{ C}}{1,76 \times 10^8 \text{ C/g}} = 9,10 \times 10^{-28} \text{ g}$$

Figura 2.5 Uma representação do instrumento de Millikan usado para medir a carga do elétron. Pequenas gotas de óleo, as quais capturam elétrons extras, são deixadas cair entre duas placas carregadas eletricamente. Millikan monitorou as gotas medindo como a voltagem nas placas afetava a velocidade de queda. A partir desses dados ele calculou as cargas nas gotas. Seu experimento mostrou que as cargas eram sempre múltiplos inteiros de $1,60 \times 10^{-19}$ C, o que ele deduziu ser a carga de um único elétron.



Usando valores um pouco mais exatos, o valor aceito atualmente para a massa do elétron é $9,10939 \times 10^{-28}$ g. Essa massa é aproximadamente 2 mil vezes menor que a do hidrogênio, o átomo mais leve.

Radioatividade

Em 1896, o cientista francês Henri Becquerel (1852–1908) estava estudando o mineral urânio, conhecido como *blenda resinosa*, quando descobriu que ele espontaneamente emitia radiação de alta energia. Essa emissão espontânea de radiação é chamada de **radioatividade**. Com a sugestão de Becquerel, Marie Curie (Figura 2.6) e seu marido, Pierre, começaram experimentos para isolar os componentes radioativos do mineral.

Estudos posteriores sobre a natureza da radioatividade, principalmente os do cientista britânico Ernest Rutherford (Figura 2.7), revelaram três tipos de radiação: radiações alfa (α), beta (β) e gama (γ). Cada tipo difere um do outro quanto a sua reação a um campo elétrico, como mostrado na Figura 2.8. O caminho das radiações α e β é desviado pelo campo elétrico, apesar de estar em sentidos opostos, enquanto a radiação γ não é afetada.

Rutherford mostrou que os raios α e β consistem de partículas de movimento rápido nomeadas partículas α e β . Na realidade, partículas β são elétrons em alta velocidade e podem ser consideradas o análogo radioativo dos raios catódicos; portanto, são atraídas para a placa positiva. As partículas α são muito mais compactas do que as partículas β e têm cargas positivas; portanto, são atraídas para a placa negativa. Em unidades de carga de elétron, partículas β têm carga de $1-$, e partículas α têm carga de $2+$. Rutherford mostrou posteriormente que partículas α combinam-se com



Figura 2.6 Marie Skłodowska Curie (1867–1934). Quando M. Curie apresentou sua tese de doutorado, esta foi descrita como a melhor contribuição individual de todas as teses na história da ciência. Entre outras coisas, dois novos elementos, polônio e rádio, tinham sido descobertos. Em 1903, Henri Becquerel, M. Curie e seu marido, Pierre, dividiram o prêmio Nobel de Física. Em 1911, M. Curie ganhou seu segundo prêmio Nobel, desta vez de Química.

ANIMAÇÃO
Separação dos raios alfa, beta e gama



Figura 2.7 Ernest Rutherford (1871–1937), a quem Einstein atribuiu o título de “o segundo Newton”, nasceu e foi educado na Nova Zelândia. Em 1895, ele foi o primeiro estudante estrangeiro do Laboratório Cavendish na Universidade de Cambridge na Inglaterra, onde trabalhou com J. J. Thomson. Em 1898, ele tornou-se membro do corpo docente da Universidade McGill, em Montreal. Enquanto esteve em McGill, Rutherford fez a pesquisa em radioatividade que o levou a ganhar o prêmio Nobel de Química em 1908. Em 1907, Rutherford retornou à Inglaterra para se tornar docente da Universidade de Manchester, onde em 1910 executou seu famoso experimento de dispersão de partículas α , o qual o conduziu ao modelo nuclear do átomo. Em 1992, a Nova Zelândia homenageou Rutherford colocando seu retrato, com sua medalha de prêmio Nobel, na nota de \$100 neozelandesa.

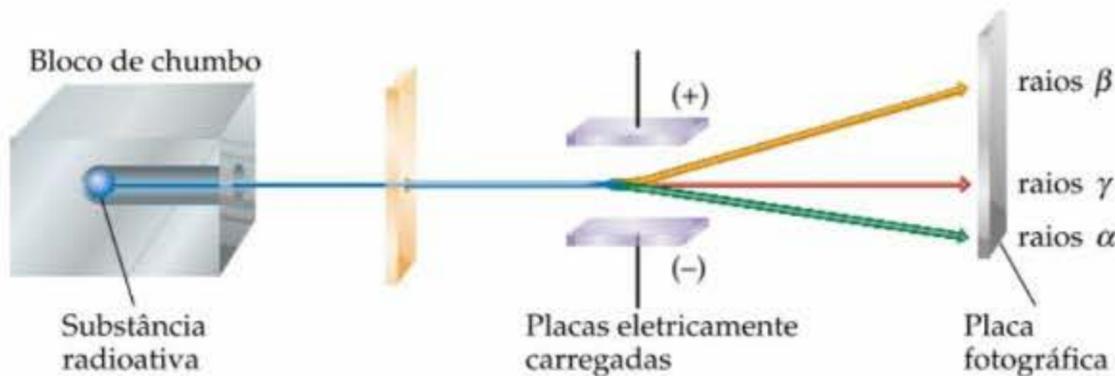


Figura 2.8 Comportamento dos raios alfa (α), beta (β) e gama (γ) em um campo elétrico.

elétrons para formar átomos de hélio. Além disso, ele concluiu que a radiação γ é de alta energia, similar à dos raios X; ela não consiste de partículas e não possui carga. Abordaremos radioatividade em maiores detalhes no Capítulo 21.

O átomo com núcleo

Com o crescimento das evidências de que o átomo era composto de partículas ainda menores, deu-se mais atenção a como as partículas se uniriam. No início do século XX, Thomson argumentou que já que os elétrons compreendiam apenas uma pequena fração de massa de um átomo, eles provavelmente seriam responsáveis por uma fração igualmente pequena do tamanho do átomo. Ele propôs que o átomo consistia em uma esfera positiva uniforme de matéria, na qual os elétrons estavam incrustados, como mostrado na Figura 2.9.

Esse modelo, chamado de modelo “pudim de ameixa”, nome dado em homenagem a uma tradicional sobremesa inglesa, teve uma vida muito curta.

Em 1910, Rutherford e seus colaboradores realizaram um experimento que contestava o modelo de Thomson. Rutherford estava estudando os ângulos em que as partículas α eram dispersadas à medida que elas passavam por uma folha de ouro de poucas milhares de camadas atômicas de espessura (Figura 2.10). Ele e seus colaboradores descobriram que quase todas as partículas α passavam direto através da folha sem dispersão. Descobriu-se que uma pequena porcentagem dispersava-se na ordem de um grau, o que era coerente com o modelo atômico de Thomson. Apenas por preciosismo, Rutherford sugeriu que Ernest Marsden, um estudante de graduação que trabalhava em seu laboratório, procurasse com afinco por evidências de dispersão com ângulos grandes. Para completa surpresa de todos, observou-se uma pequena quantidade de partículas que se dispersavam em ângulos grandes. Algumas partículas foram refletidas até para trás, na direção de onde provinham. A explicação para esses resultados não foi imediatamente óbvia, mas eles eram claramente incoerentes com o modelo “pudim de ameixa” de Thomson.

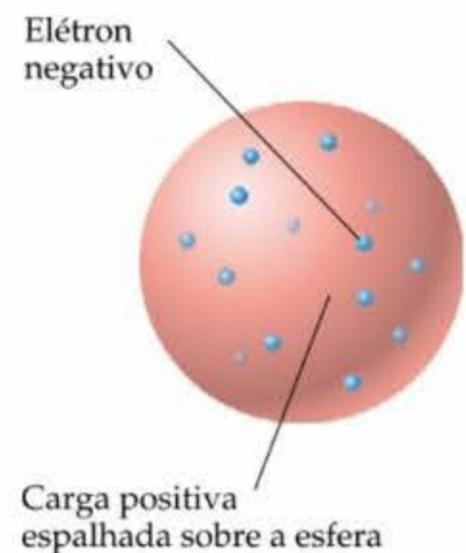


Figura 2.9 Modelo “pudim de ameixa” do átomo de J. J. Thomson. Ele imaginou que os pequenos elétrons estariam embutidos no átomo como passas em um pudim ou como sementes em uma melancia. Ernest Rutherford provou que o modelo dele estava errado.

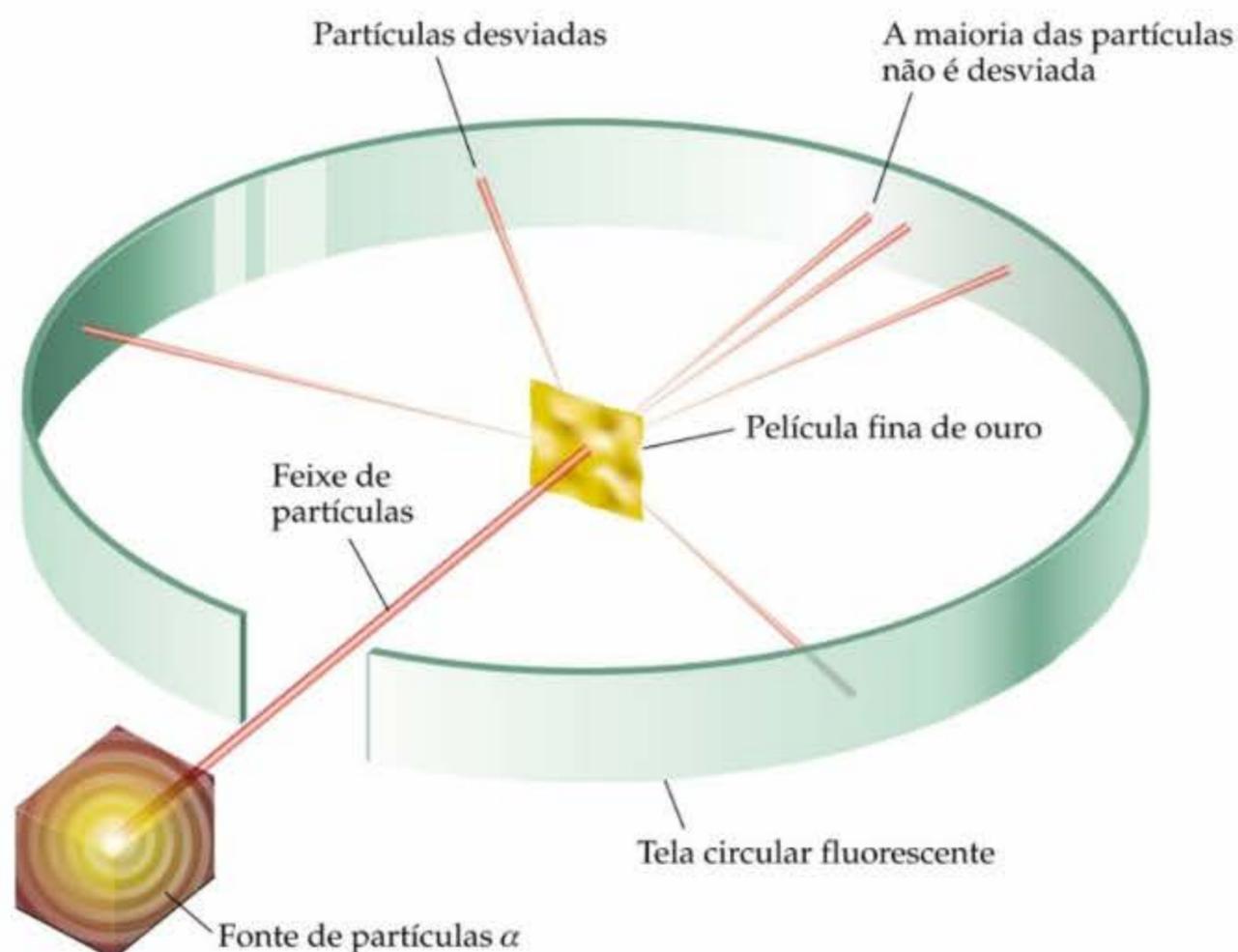


Figura 2.10 Experimento de Rutherford sobre espalhamento de partículas α .

ANIMAÇÃO
Experimento de Rutherford:
átomo nuclear

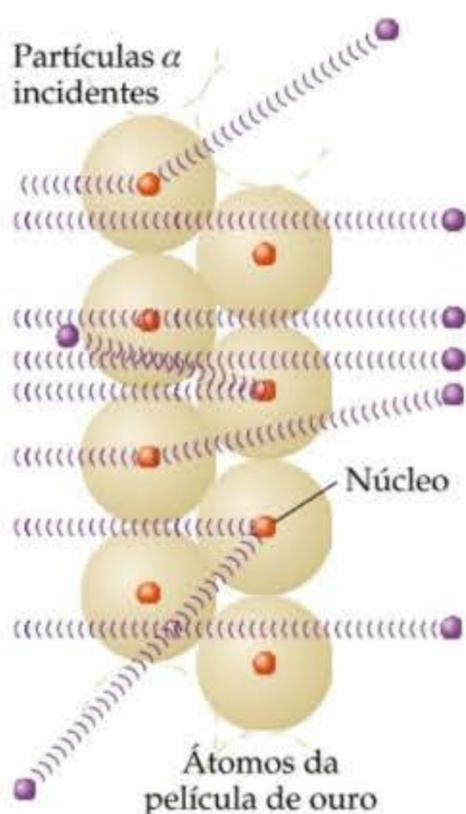


Figura 2.11 Modelo de Rutherford explicando o espalhamento de partículas α (Fig. 2.10). A lâmina de ouro tem a espessura de vários milhares de átomos. Quando uma partícula α colide com o núcleo de ouro (ou passa muito próximo dele), ela é fortemente repelida. A partícula α , que possui menos massa, é desviada de seu caminho por interações repulsivas.

Por volta de 1911, Rutherford conseguiu explicar essas observações, postulando que a maioria da massa do átomo e toda a sua carga positiva residiam em uma região muito pequena e extremamente densa, que ele chamou de **núcleo**. A maior parte do volume total do átomo é espaço vazio, no qual os elétrons movem-se ao redor do núcleo. No experimento de dispersão α , a maioria das partículas α passa diretamente através da folha porque elas não encontram o minúsculo núcleo e simplesmente passam pelo espaço vazio do átomo. Ocasionalmente uma partícula α entra na vizinhança de um núcleo do ouro. A repulsão entre o núcleo altamente carregado do ouro e as partículas α é forte o suficiente para refletir a partícula α menos densa, como mostrado na Figura 2.11.

Estudos experimentais subsequentes levaram à descoberta de ambas as partículas no núcleo, as partículas positivas (*prótons*) e as partículas neutras (*nêutrons*). Os prótons foram descobertos em 1919 por Rutherford. Os nêutrons foram descobertos em 1923 pelo cientista britânico James Chadwick (1891–1972). Aprofundaremos o estudo de partículas na Seção 2.3.

2.3 A visão moderna da estrutura atômica

Desde o tempo de Rutherford, os físicos têm aprendido muito sobre a composição detalhada do núcleo atômico. No curso dessas descobertas, a lista de partículas que compõem o núcleo tem crescido muito e continua a crescer. Como químicos, podemos adotar uma visão muito simples do átomo porque apenas três partículas subatômicas — **próton**, **nêutron** e **elétron** — influenciam o comportamento químico.

A carga de um elétron é $-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$, e a do próton é $+1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$. A quantidade $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ é chamada de carga eletrônica. Por conveniência, as cargas atômicas e subatômicas são normalmente expressas em múltiplos desta carga em vez de em coulombs. Assim, a carga do elétron é $1-$, e a do pró-

ton, 1+. Nêutrons não têm carga e, por consequência, são eletricamente neutros (daí seu nome). *Os átomos têm um número igual de elétrons e prótons; logo, eles têm uma carga elétrica líquida neutra.*

Prótons e nêutrons são encontrados no núcleo do átomo, que, como proposto por Rutherford, é extremamente pequeno. A maior parte do volume atômico é o espaço no qual o elétron é encontrado. Eles são atraídos pelos prótons no núcleo pela força que existe entre as partículas de cargas elétricas opostas. Nos capítulos seguintes veremos que o poder da força de atração entre elétrons e núcleo pode ser usado para explicar muitas das diferenças entre os vários elementos.

Os átomos têm massas extremamente pequenas. A massa do átomo mais pesado conhecido, por exemplo, é da ordem de 4×10^{-22} g. Uma vez que seria incômodo expressar massas tão pequenas em gramas, usamos a **unidade de massa atômica** ou u . Uma u é igual a $1,66054 \times 10^{-24}$ g. As massas de prótons e nêutrons são aproximadamente iguais, e ambas são muito maiores do que a do elétron: um próton tem uma massa de $1,0073 u$, um nêutron, de $1,0087 u$, e um elétron, de $5,486 \times 10^{-4} u$. Seriam necessários 1.836 elétrons para igualar a massa de um próton, logo o núcleo contém a maior parte da massa de um átomo. A Tabela 2.1 mostra as cargas e massas das partículas subatômicas. Falaremos mais sobre massas atômicas na Seção 2.4.

Os átomos são extremamente pequenos. A maioria deles tem diâmetro entre 1×10^{-10} m e 5×10^{-10} m, ou 100–500 pm. Uma unidade de comprimento conveniente, embora não reconhecida pelo SI, usada para expressar dimensões atômicas é o **angström** (Å). Um angström é igual a 10^{-10} m. Os átomos têm diâmetros na ordem de 1–5 Å. O diâmetro do átomo de cloro, por exemplo, é de 200 pm, ou 2,0 Å. Tanto picômetros quanto angströms são comumente usados para expressar as dimensões de átomos e moléculas.

O quadro “Como fazer 2.1” ilustra ainda mais como átomos muito pequenos são comparados com objetos mais familiares.

COMO FAZER 2.1

O diâmetro de uma moeda de um centavo norte-americana é 19 mm. O diâmetro de um átomo de prata (Ag) é apenas 2,88 Å. Quantos átomos de prata podem ser arranjados lado a lado em uma linha reta ao longo do diâmetro de uma moeda de um centavo?

Solução Queremos saber o número de átomos de prata (Ag). Usamos a relação 1 átomo de Ag = 2,88 Å como um fator de conversão relacionando o número de átomos e a distância. Logo, podemos começar com o diâmetro da moeda de um centavo, primeiro convertendo essa distância em angströms e depois usando o diâmetro do átomo de Ag para converter a distância em números de átomos de Ag:

$$\text{Átomos de Ag} = (19 \cancel{\text{mm}}) \left(\frac{10^{-3} \cancel{\text{m}}}{1 \cancel{\text{mm}}} \right) \left(\frac{1 \cancel{\text{Å}}}{10^{-10} \cancel{\text{m}}} \right) \left(\frac{1 \text{ átomo de Ag}}{2,88 \cancel{\text{Å}}} \right) = 6,6 \times 10^7 \text{ átomos de Ag}$$

Isto é, 66 milhões de átomos de prata podem ser acomodados lado a lado no diâmetro de uma moeda de um centavo!

PRATIQUE

O diâmetro de um átomo de carbono é 1,54 Å. (a) Expresse esse diâmetro em picômetros. (b) Quantos átomos de carbono poderiam ser alinhados lado a lado em uma linha reta pela extensão de um traço de lápis de 0,20 mm de largura?

Respostas: (a) 154 pm; (b) $1,3 \times 10^6$ átomos de C.

Os diâmetros de núcleos atômicos são da ordem de 10^{-4} Å, somente uma pequena fração do diâmetro de um átomo como um todo. Você pode estimar os tamanhos relativos do átomo e de seu núcleo imaginando que, se o átomo fosse tão grande como um estádio de futebol, o núcleo seria do tamanho de uma bolinha de gude. Uma vez que o minúsculo núcleo carrega a maioria da massa de um átomo em um volume tão pequeno, ele tem uma incrível densidade — da ordem de 10^{13} – 10^{14} g/cm³. Uma caixa de fósforo cheia de material com uma densidade dessas

TABELA 2.1 Comparação entre prótons, nêutrons e elétrons

Partículas	Carga	Massa (u)
Próton	Positiva (1+)	1,0073
Nêutron	Nenhuma (neutra)	1,0087
Elétron	Negativa (1–)	$5,486 \times 10^{-4}$

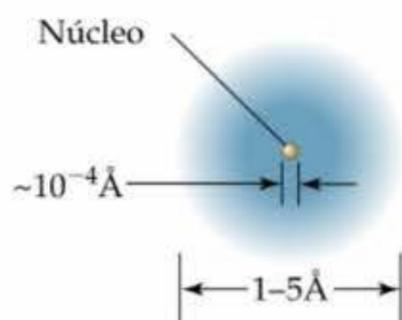


Figura 2.12 Vista do corte transversal através do centro de um átomo. O núcleo, o qual contém prótons e nêutrons, é o local onde praticamente toda a massa do átomo está concentrada. O resto do átomo é o espaço no qual os elétrons, carregados negativamente e mais leves, se localizam.

Os átomos de um dado elemento cujo número de nêutrons difere e, conseqüentemente, de massa também, são chamados de **isótopos**.

O símbolo ${}^{12}_6\text{C}$ ou simplesmente ${}^{12}\text{C}$ (lê-se: “carbono doze”, carbono-12) representa o átomo de carbono com seis prótons e seis nêutrons. O número de prótons, chamado de **número atômico**, é mostrado pelo índice inferior. O número atômico de cada elemento é apresentado com o nome e o símbolo de cada elemento no encarte que acompanha o livro. Já que todos os átomos de um dado elemento apresentam o mesmo número atômico, o índice inferior é redundante, portanto, em geral omitido. O índice superior é chamado **número de massa**; ele é o número total de prótons mais nêutrons em um átomo. Alguns átomos de carbono, por exemplo, têm seis prótons e oito nêutrons, sendo representados como ${}^{14}\text{C}$ (lê-se: “carbono quatorze”). Vários isótopos do carbono são relacionados na Tabela 2.2.

Geralmente usaremos a notação com índice inferior e índice superior apenas quando nos referirmos a um isótopo específico de um elemento. Um átomo de um isótopo específico é chamado **nuclídeo**. Um átomo de ${}^{14}\text{C}$ é descrito como um nuclídeo ${}^{14}\text{C}$.



ATIVIDADES

Simbologia dos elementos,
Isótopos do hidrogênio,
Simbologia dos isótopos

TABELA 2.2 Alguns isótopos do carbono^a

Símbolo	Número de prótons	Número de elétrons	Número de nêutrons
${}^{11}\text{C}$	6	6	5
${}^{12}\text{C}$	6	6	6
${}^{13}\text{C}$	6	6	7
${}^{14}\text{C}$	6	6	8

^a Quase 99% do carbono encontrado na natureza é ${}^{12}\text{C}$.

Um olhar mais de perto Forças básicas

Existem na natureza quatro forças básicas, ou interações, conhecidas: gravidade, eletromagnetismo, forças nucleares fortes e forças nucleares fracas. *Forças gravitacionais* são forças atrativas que atuam entre todos os objetos na proporção de suas massas. Forças gravitacionais entre átomos ou partículas subatômicas são tão pequenas que elas não têm conseqüência química.

Forças eletromagnéticas são forças atrativas e repulsivas que atuam entre objetos carregados elétrica ou magneticamente. Forças elétricas e magnéticas estão intrinsecamente relacionadas. Forças elétricas são de importância fundamental no entendimento do comportamento químico dos átomos. O valor da força entre duas partículas carregadas é dado pela *lei de Coulomb*: $F = kQ_1Q_2/d^2$, onde Q_1 e Q_2 são os valores das cargas nas duas partículas, d é a distância

entre seus centros e k é uma constante determinada pelas unidades para Q e d . Um valor negativo para a força indica atração, enquanto um valor positivo, repulsão.

Todos os núcleos, exceto o do átomo de hidrogênio, contêm dois ou mais prótons. Uma vez que cargas iguais se repelem, a repulsão elétrica faria com que os prótons se separassem do núcleo se uma força atrativa mais forte não os mantivesse juntos. Essa força é chamada *força nuclear forte* e atua entre partículas subatômicas, como no núcleo. Nessa distância essa força é mais forte do que a força elétrica, por isso o núcleo as mantém juntas. A *força nuclear fraca* é mais fraca do que a força elétrica, mas mais forte do que a gravidade. Sabemos de sua existência apenas porque ela se mostra em certos tipos de radioatividade.

pesaria mais de 2,5 bilhões de toneladas! Astrofísicos têm sugerido que o interior de uma estrela cadente pode ter uma densidade próxima disso.

Uma ilustração do átomo que incorpora essas características que acabamos de discutir é mostrada na Figura 2.12. Os elétrons, que ocupam a maior parte do volume do átomo, têm o papel mais relevante nas reações químicas. A importância de representar a região contendo os elétrons como uma nuvem vaga se tornará evidente nos capítulos seguintes, quando consideraremos as energias e arranjos espaciais dos elétrons.

Todos os átomos são constituídos de prótons, nêutrons e elétrons. Uma vez que essas partículas são as mesmas em todos os átomos, a diferença entre átomos de elementos distintos (ouro e oxigênio, por exemplo) deve-se única e exclusivamente à diferença no número de partículas subatômicas de cada átomo. Podemos considerar um átomo como a menor amostra de um elemento, pois a quebra de um átomo em partículas subatômicas destrói sua identidade.

COMO FAZER 2.2

Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em um átomo de ^{197}Au ?

Solução O índice superior 197 é o número de massa, a soma do número de prótons e nêutrons. De acordo com a lista dos elementos dada no encarte deste livro, o ouro tem número atômico 79. Conseqüentemente, um átomo de ^{197}Au tem 79 prótons, 79 elétrons e $197 - 79 = 118$ nêutrons.

PRATIQUE

Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem no átomo de ^{138}Ba ?

Resposta: 56 prótons, 56 elétrons e 82 nêutrons.

COMO FAZER 2.3

O magnésio tem três isótopos com massas 24, 25 e 26. **(a)** Escreva o símbolo químico completo para cada um deles. **(b)** Quantos nêutrons existem no nuclídeo de cada um dos isótopos?

Solução **(a)** O magnésio tem número atômico 12, logo todos os átomos de magnésio contêm 12 prótons e 12 elétrons. Os três isótopos são, portanto, representados por $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{25}_{12}\text{Mg}$ e $^{26}_{12}\text{Mg}$. **(b)** O número de nêutrons em cada isótopo é o número de massa menos o número de prótons. O número de nêutrons em cada um dos nuclídeos de cada isótopo é, portanto, 12, 13 e 14, respectivamente.

PRATIQUE

Dê o símbolo químico completo para o nuclídeo que contém 82 prótons, 82 elétrons e 126 nêutrons.

Resposta: $^{208}_{82}\text{Pb}$

2.4 Pesos atômicos ou massas atômicas

Os átomos são pequenos pedaços de matéria, portanto têm massa. Como mostrado na Seção 2.1, um postulado importante da teoria atômica de Dalton é que a massa se conserva durante as reações químicas. Muito do que sabemos sobre reações químicas e comportamento das substâncias tem sido derivado de medidas acuradas das massas de átomos e moléculas (e coleções macroscópicas de átomos e moléculas) que sofrem modificações. As chances de você já ter usado medidas de massa em algum momento do seu curso de laboratório para monitorar mudanças que ocorrem em reações químicas são grandes. Nesta seção abordaremos a escala de massa usada para átomos e apresentaremos o conceito de *pesos atômicos*. Na Seção 3.3, ampliaremos esses conceitos para mostrar como as massas atômicas são usadas para determinar as massas dos compostos e seus *pesos moleculares*.

A escala de massa atômica

Embora os cientistas do século XIX não soubessem nada sobre partículas subatômicas, estavam cientes de que os átomos de diferentes elementos tinham diferentes massas. Eles descobriram, por exemplo, que cada 100,0 g de água contém 11,1 g de hidrogênio e 88,9 g de oxigênio. Logo, a água contém $88,9/11,1 = 8$ vezes mais oxigênio, por massa, que hidrogênio. Ao entender que a água contém dois átomos de hidrogênio para cada átomo de oxigênio, eles concluíram que um átomo de oxigênio deve ter $2 \times 8 = 16$ vezes mais massa que um átomo de hidrogênio. Ao hidrogênio, o átomo mais leve, foi arbitrariamente atribuída uma massa relativa 1 (sem unidades), e as massas atômicas de outros elementos foram inicialmente determinadas em relação a esse valor. Assim, ao oxigênio foi atribuída a massa atômica de 16.

Hoje podemos determinar as massas individuais dos átomos com um alto grau de precisão. Por exemplo, sabemos que o átomo de ^1H tem massa $1,6735 \times 10^{-24}$ g e o átomo de ^{16}O tem massa $2,6560 \times 10^{-23}$ g. Como visto na Seção 2.3, é conveniente usar a *unidade de massa atômica* (u) quando lidamos com massas extremamente pequenas:

$$1 u = 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g} \quad \text{e} \quad 1 \text{ g} = 6,02214 \times 10^{23} u$$

A u é atualmente definida fixando uma massa de exatamente $12 u$ para um átomo do isótopo ^{12}C de carbono. Nesta unidade a massa do nuclídeo ^1H é $1,0078 u$ e a do nuclídeo ^{16}O , $15,9949 u$.

Massas atômicas médias

A maioria dos elementos são encontrados na natureza como mistura de isótopos. Podemos determinar a *massa atômica média* de um elemento usando as massas de seus vários isótopos e suas abundâncias relativas. O carbono encontrado na natureza, por exemplo, é composto de 98,93% de ^{12}C e 1,07% de ^{13}C . As massas desses nuclídeos são



Um olhar mais de perto O espectrômetro de massa

O mais direto e acurado meio de determinar os pesos atômicos e moleculares é produzido pelo espectrômetro de massa (Figura 2.13). Uma amostra gasosa é introduzida em A e bombardeada por um feixe de elétrons de alta energia em B. As colisões entre os elétrons e os átomos ou moléculas do gás produzem íons positivos, a maioria com carga $1+$. Esses íons são acelerados em direção a uma grade de arame carregada (C). Depois que passam pela grade, eles encontram duas fendas que permitem a passagem apenas de um feixe muito fino de íons. Esse feixe então passa entre os pólos de um magneto, que desvia os íons para um caminho curvo, à medida que os elétrons são desviados por um campo magnético (Figura 2.4). Para íons com a mesma carga, o grau de desvio depende da massa — quanto maior a massa do íon, menor o desvio. Os íons são, dessa forma, separados de acordo com suas massas. Trocando-se a força do campo magnético ou a voltagem de aceleração na grade carregada negativamente, íons de massas variadas podem ser selecionados para entrar no detector no final do instrumento.

Um gráfico de intensidade do sinal do detector contra a massa do íon é chamado *espectro de massa*. O espectro de massa de átomos de cloro, mostrado na Figura 2.14, revela a presença de dois isótopos. A análise de um espectro de massa fornece tanto as massas dos íons que atingem o detector quanto suas abundâncias relativas. As abundâncias são obtidas das intensidades de seus sinais. Conhecendo a massa atômica e a abundância de cada isótopo, pode-se calcular a massa atômica média de um elemento, como mostrado no Exercício Modelo 2.4.

Os espectrômetros de massa são atualmente muito utilizados para identificar compostos químicos e analisar misturas de substâncias. Quando uma molécula perde elétrons, ela se desintegra, formando uma gama de fragmentos carregados positivamente. Os espectrômetros de massa medem as massas desses fragmentos, produzindo uma impressão digital química da molécula e fornecendo indícios de como os átomos estavam ligados entre si na molécula original. Assim, um químico pode usar essa técnica para determinar a estrutura molecular de um novo composto sintetizado ou para identificar um poluente no ambiente.

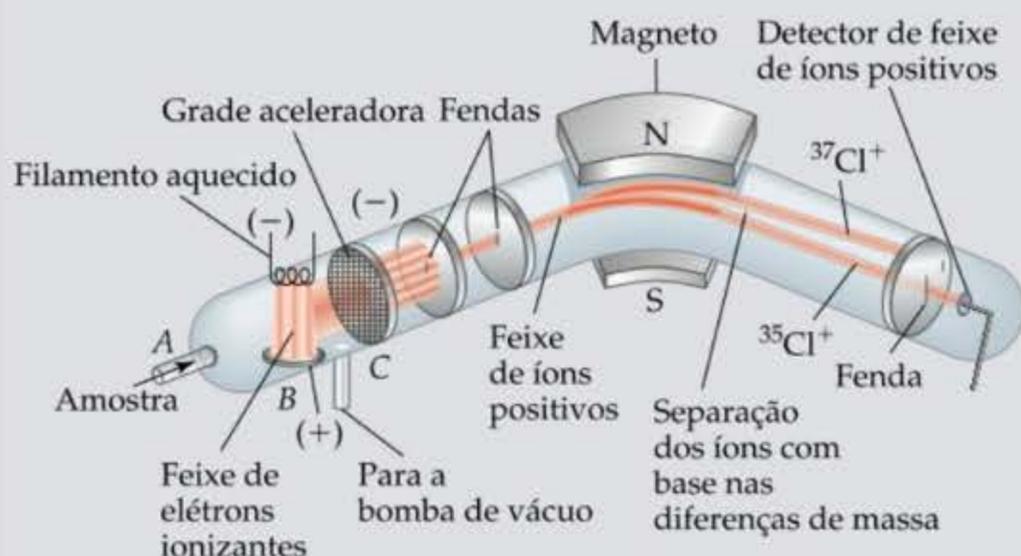


Figura 2.13 Diagrama de um espectrômetro de massa, ajustado para detectar íons $^{35}\text{Cl}^+$. Os íons mais pesados, $^{37}\text{Cl}^+$, não são desviados o suficiente para que atinjam o detector.

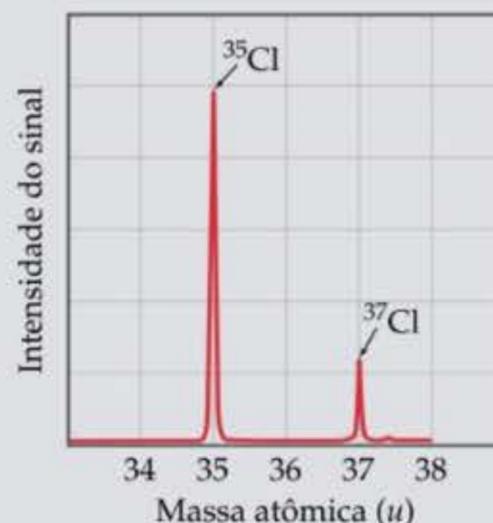


Figura 2.14 Espectro de massa do cloro atômico.

12 u (exatamente) e 13,00335 u , respectivamente. Calculamos a massa atômica média do carbono a partir da abundância fracionada de cada isótopo e a massa daquele isótopo:

$$(0,9893)(12\ u) + (0,0107)(13,00335\ u) = 12,01\ u$$

A massa atômica média de cada elemento (expressa em u) é também conhecida como seu **peso atômico**. Embora o termo *massa atômica média* seja o mais apropriado, e o termo mais simples *massa atômica*, o mais freqüentemente usado, o termo *peso atômico* é mais comum. Os pesos atômicos dos elementos estão listados tanto na tabela periódica quanto na tabela dos elementos, as quais são encontradas na contracapa inicial deste texto.

COMO FAZER 2.4

O cloro encontrado na natureza é constituído de 75,78% de ^{35}Cl , que tem massa atômica 34,969 u , e 24,22% de ^{37}Cl , que tem massa atômica 36,966 u . Calcule a massa atômica média (ou seja, o peso atômico) do cloro.

Solução A massa atômica média é encontrada multiplicando-se a abundância de cada isótopo por sua massa atômica e somando-se esses produtos. Uma vez que 75,78% = 0,7578 e 24,22% = 0,2422, temos:

$$\begin{aligned} \text{Massa atômica média} &= (0,7578)(34,969\ u) + (0,2422)(36,966\ u) \\ &= 26,50\ u + 8,953\ u \\ &= 35,45\ u \end{aligned}$$

Esta resposta faz sentido: a massa atômica média do Cl está entre as massas dos dois isótopos e é mais próxima do valor do ^{35}Cl , que é o isótopo mais abundante.

PRATIQUE

Três isótopos do silício são encontrados na natureza: ^{28}Si (92,23%), que tem massa atômica 27,97693 u ; ^{29}Si (4,68%), que tem massa 28,97649 u ; e ^{30}Si (3,09%), que tem massa 29,97377 u . Calcule o peso atômico do silício.

Resposta: 28,09 u

2.5 A tabela periódica

A teoria atômica de Dalton preparou o terreno para um vigoroso crescimento na experimentação química durante o início do século XIX. Como o corpo das observações químicas cresceu e a lista dos elementos expandiu, foram feitas tentativas para encontrar padrões regulares no comportamento químico. Esses esforços culminaram no desenvolvimento da tabela periódica em 1869. Teremos muito mais para dizer sobre a tabela periódica nos capítulos seguintes, mas ela é tão importante e útil que você deve familiarizar-se com ela agora: você aprenderá rapidamente que *a tabela periódica é a mais importante ferramenta que os químicos usam para organizar e lembrar fatos químicos*.

Muitos elementos mostram similaridades muito fortes entre si. Por exemplo, lítio (Li), sódio (Na) e potássio (K) são todos metais macios e muito reativos. O elemento hélio (He), neônio (Ne) e argônio (Ar) são gases não-reativos. Se os elementos são organizados em ordem crescente de número atômico, observa-se que suas propriedades químicas e físicas mostram um padrão repetitivo ou periódico. Por exemplo, cada um dos metais macios e reativos — lítio, sódio e potássio — vem imediatamente depois daqueles gases não-reativos — hélio, neônio e argônio — como mostrado na Figura 2.15. A organização dos elementos em ordem crescente de número atômico, com elementos tendo propriedades similares colocados nas colunas verticais, é conhecida como **tabela periódica**. A tabela periódica é apresentada na Figura 2.16 e é também fornecida no encarte que acompanha o livro. Para cada elemento

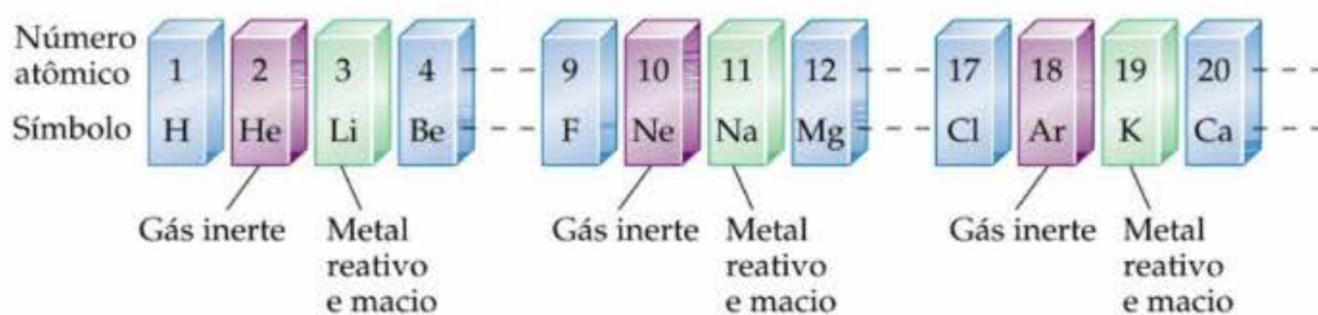


Figura 2.15 O arranjo dos elementos pelo número atômico ilustra o padrão periódico ou repetitivo das propriedades, que é a base da tabela periódica.

1A 1																	8A 18
1 H	2A 2											3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		114		116		

Metals	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
Metalóides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
Não-metals														



ATIVIDADE

Tabela periódica

Figura 2.16 Tabela periódica dos elementos com a divisão dos elementos em metais, metalóides e não-metals.

na tabela, o número atômico e o símbolo atômico são dados. O peso atômico (massa atômica média) em geral também é dado; como no seguinte registro típico para o potássio:

19	← número atômico
K	← símbolo atômico
39,0983	← peso atômico

Você pode notar variações muito pequenas nas tabelas periódicas de um livro para outro ou entre as das salas de aula e as dos livros. Essas diferenças são apenas uma questão de estilo, ou com relação à informação em particular incluída na tabela; não existem, portanto, diferenças fundamentais.

Os elementos em uma coluna da tabela periódica são conhecidos como um **grupo** ou **família**. A maneira como os grupos são chamados é de certa forma arbitrário, e três diferentes esquemas de nomes são comumente utilizados, dois dos quais são mostrados na Figura 2.16. O grupo de nomes superior, que têm designações A e B, é amplamente utilizado na América do Norte. Números romanos em vez de arábicos são em geral adotados nesse sistema. Grupo 7A, por exemplo, é normalmente chamado de VIIA. Os europeus usam uma convenção similar que numera as colunas de 1A até 8A e então de 1B até 8B; assim, o grupo encabeçado pelo flúor (F) recebe o nome de 7B (ou VIIB) em vez de 7A. No esforço de eliminar essa confusão, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac) propôs uma convenção na qual os grupos são numerados de 1 até 18 sem as designações de A e B, como mostrado no grupo inferior de nomes no alto da tabela, na Figura 2.16. Aqui, ainda usaremos a convenção norte-americana tradicional.

Elementos que pertencem ao mesmo grupo geralmente apresentam algumas similaridades em suas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, os 'metais de cunhagem' — cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au) — pertencem ao grupo 1B. Como o próprio nome sugere, os metais de cunhagem são usados no mundo inteiro para a fabricação de moedas. Vários outros grupos na tabela periódica também têm nomes, como mostrado na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 Nomes de alguns grupos da tabela periódica

Grupo	Nome	Elementos
1A	Metais alcalinos	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
2A	Metais alcalinos terrosos	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
6A	Calcogênios	O, S, Se, Te, Po
7A	Halogênios	F, Cl, Br, I, At
8A	Gases nobres (ou gases raros)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Aprenderemos nos capítulos 6 e 7 que os elementos em um grupo da tabela periódica têm propriedades similares porque apresentam o mesmo tipo de organização dos elétrons na periferia dos átomos. Entretanto, não precisamos esperar até lá para fazer um bom uso da tabela periódica; afinal de contas, a tabela periódica foi inventada por químicos que não sabiam nada sobre elétrons! Podemos usá-la, como eles planejavam, para relacionar os comportamentos dos elementos e ajudar na lembrança de vários fatos. Descobriremos que é muito útil recorrer à tabela periódica freqüentemente quando estudarmos o restante deste capítulo.

Todos os elementos do lado esquerdo e do meio da tabela (com exceção do hidrogênio) são **elementos metálicos**, ou metais. A maioria dos elementos é metálica. Os metais compartilham várias propriedades características, como brilho e altas condutividades elétricas e térmicas. Todos os metais, com exceção do mercúrio (Hg), são sólidos à temperatura ambiente. Os metais estão separados dos **elementos não-metálicos** por uma linha diagonal semelhante a uma escada que vai do boro (B) ao astatino (At), como mostrado na Figura 2.16. O hidrogênio, apesar de estar do lado esquerdo da tabela periódica, é um não-metal. À temperatura ambiente alguns dos não-metais são gasosos, outros são líquidos e outros, sólidos. Eles geralmente diferem dos metais na aparência (Figura 2.17) e em outras propriedades físicas. Muitos dos elementos que estão na borda que separa os metais dos não-metais, como o antimônio (Sb), têm propriedades que estão entre as dos metais e as dos não-metais. Esses elementos são em geral chamados de **metalóides**.



Figura 2.17 Alguns exemplos familiares de metais e não-metais. Os não-metais (à esquerda, inferior) são enxofre (pó amarelo), iodo (cristais brilhantes, escuros), bromo (líquido marrom-avermelhado e vapor em frasco de vidro) e três exemplos de carbono (pó de carvão preto, diamantes e grafite no lápis). Os metais estão na forma de uma chave inglesa de alumínio, cano de cobre, bala de chumbo, moedas de prata e pepitas de ouro.

COMO FAZER 2.5

Quais os dois elementos dos seguintes você acha que mostra as maiores similaridades em suas propriedades físicas e químicas: B, Ca, F, He, Mg, P?

Solução Os elementos de um mesmo grupo da tabela periódica são os que provavelmente exibirão propriedades químicas e físicas semelhantes. Portanto, espera-se que sejam Ca e Mg, pois eles estão no mesmo grupo da tabela periódica (grupo 2A, os metais alcalinos terrosos).

PRATIQUE

Localize o Na (sódio) e o Br (bromo) na tabela periódica. Dê o número atômico de cada um e classifique-os como metal, metalóide ou não-metal.

Resposta: Na, número atômico 11, é um metal; Br, número atômico 35, é um não-metal.

2.6 Moléculas e compostos moleculares

O átomo é a menor amostra representativa de um elemento, mas somente os gases nobres são normalmente encontrados na natureza como átomos isolados. A maior parte da matéria é composta de moléculas ou íons, as quais são formadas por átomos. Examinaremos as moléculas aqui, e os íons na Seção 2.7.



Um olhar mais de perto Glenn Seaborg e a história do seabórgio

Até 1940 a tabela periódica terminava no urânio, elemento número 92. Desde então, nenhum cientista teve maior influência na tabela periódica do que Glenn Seaborg (1912–1999). Seaborg (Figura 2.18) tornou-se docente do Departamento de Química da Universidade da Califórnia, Berkeley, em 1937. Em 1940, ele e seus colegas Edwin McMillan, Arthur Wahl e Joseph Kennedy obtiveram sucesso em isolar o plutônio (Pu) como um produto da reação do urânio com nêutrons. Falaremos sobre reações desse tipo, chamadas *reações nucleares*, no Capítulo 21. Também discutiremos o principal papel desempenhado pelo plutônio nas reações de fissão nuclear, como as que ocorrem em usinas nucleares e bombas atômicas.

Durante o período de 1944 a 1958, Seaborg e seus colaboradores também obtiveram êxito ao identificar os elementos com números atômicos 95 a 102 como produtos de reações nucleares. Esses elementos são radioativos e não se encontram na natureza; eles só podem ser sintetizados via reações nucleares. Por seus esforços em identificar os elementos depois do urânio (os elementos *transurânicos*), McMillan e Seaborg dividiram o prêmio Nobel de Química em 1951.

De 1961 a 1971 Seaborg foi chefe da Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos (atualmente Departamento de Energia). Nesse posto ele teve importante papel ao estabelecer tratados internacionais para limitar o teste de armas nucleares. No seu retorno a Berkeley, ele fez parte da equipe que, em 1974, identificou pela primeira vez o elemento de número 106; essa descoberta foi comprovada por outra equipe de Berkeley em 1993. Em 1994, para exaltar as muitas contribuições de Seaborg para a descoberta de novos elementos, a Sociedade Americana de Química propôs que o elemento de número 106 fosse chamado 'seabórgio', sugerindo o sím-



Figura 2.18 Glenn Seaborg em Berkeley, em 1941, usando um contador Geiger para tentar detectar a radiação produzida pelo plutônio. Contadores Geiger serão abordados na Seção 21.5.

bolo Sg. Após vários anos de controvérsia a respeito de se um elemento poderia ser nomeado em homenagem a uma pessoa em vida, o nome seabórgio foi oficialmente adotado pela Iupac em 1997, e Seaborg tornou-se a primeira pessoa a ter um elemento com seu nome em vida. A Iupac nomeou também o elemento 105 'dúbnió' (símbolo químico Db) em homenagem a um laboratório nuclear em Dubna, na Rússia, que competiu com o laboratório de Berkeley na descoberta de vários elementos.

A **molécula** é reunião de dois ou mais átomos ligados firmemente entre si. O 'pacote' de átomos resultante comporta-se em vários aspectos como um objeto único e inconfundível. Abordaremos as forças que mantêm os átomos unidos (a ligação química) nos capítulos 8 e 9.

Moléculas e fórmulas químicas

Muitos elementos são encontrados na natureza na forma molecular; isto é, dois ou mais átomos do mesmo tipo estão ligados entre si. Por exemplo, o oxigênio, encontrado normalmente no ar, compõe-se de moléculas que contêm dois átomos de oxigênio. Representamos essa forma molecular do oxigênio pela **fórmula química** O_2 (lê-se: "ó dois"). O índice inferior na fórmula nos diz que dois átomos de oxigênio estão presentes em cada molécula. A molécula constituída de dois átomos é chamada de **molécula diatômica**. O oxigênio também existe em outra forma molecular conhecida como *ozônio*. Moléculas de ozônio são constituídas de três átomos de oxigênio, logo sua fórmula é O_3 . Ainda que oxigênio (O_2) 'normal' e ozônio sejam ambos compostos formados apenas por átomos de oxigênio, exibem propriedades químicas e físicas bem diferentes. Por exemplo, O_2 é essencial para a vida, mas O_3 é tóxico; O_2 é inodoro, enquanto O_3 tem um cheiro pungente pronunciado.

Os elementos em geral encontrados como moléculas diatômicas são hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios. Suas localizações na tabela periódica são mostradas na Figura 2.19. Quando falamos das substâncias hidrogênio, queremos dizer H_2 , a menos que indiquemos explicitamente o contrário. De maneira análoga, quando falamos oxigênio, nitrogênio ou qualquer halogênio, estamos nos referindo a O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 ou I_2 . Desse modo, as propriedades do oxigênio e hidrogênio listadas na Tabela 2.3 são as do O_2 e do H_2 . Outras formas menos comuns desses elementos comportam-se de maneira muito diferente.

Compostos constituídos por moléculas são chamados **compostos moleculares** e contêm mais de um tipo de átomo. Uma molécula de água, por exemplo, constitui-se de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio.

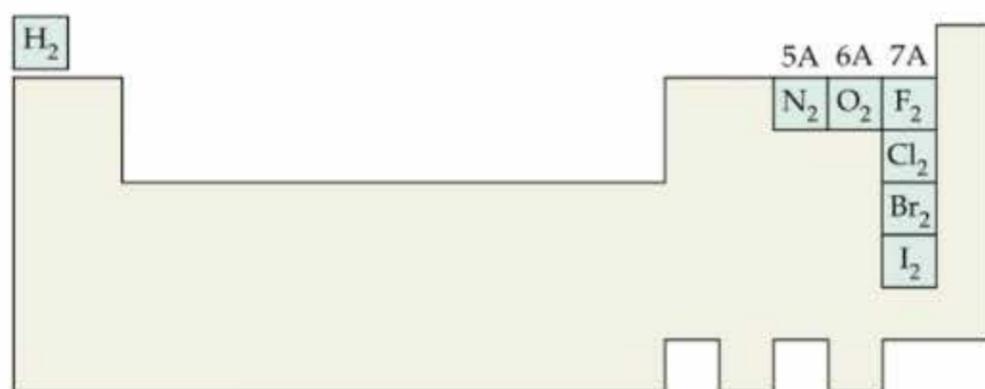


Figura 2.19 Elementos comuns que existem como moléculas diatômicas à temperatura ambiente.

Ela é conseqüentemente representada pela fórmula química H_2O . A ausência de um índice inferior no O indica um átomo de O por molécula de água. Outro composto constituído desses mesmos elementos (em diferentes proporções relativas) é o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 . As propriedades desses dois compostos são muito diferentes.

Várias moléculas comuns estão mostradas na Figura 2.20. Observe como a composição de cada composto é dada por sua fórmula química. Note também que essas substâncias são compostas apenas por elementos não-metálicos. *A maioria das substâncias moleculares que encontraremos contém apenas não-metais.*

Fórmulas moleculares e mínimas

Fórmulas químicas que indicam os números e tipos efetivos de átomos em uma molécula são chamadas **fórmulas moleculares**. (As fórmulas na Figura 2.20 são fórmulas moleculares.) Fórmulas químicas que dão somente o número relativo de átomos de cada tipo em uma molécula são chamadas **fórmulas mínimas**. Os índices inferiores em uma fórmula mínima são sempre os menores números inteiros proporcionais possíveis. A fórmula molecular para o peróxido de hidrogênio é H_2O_2 , por exemplo, enquanto a fórmula mínima é HO. A fórmula molecular do etileno é C_2H_4 ; logo, sua fórmula mínima é CH_2 . Para muitas substâncias, a fórmula molecular e a fórmula mínima são idênticas, como no caso da água, H_2O .

As fórmulas moleculares fornecem muito mais informações sobre as moléculas do que as fórmulas mínimas. Quando sabemos a fórmula molecular de um composto, podemos determinar sua fórmula mínima. Entretanto, o contrário não é verdadeiro; se conhecemos a fórmula mínima de uma substância, não podemos determinar sua fórmula molecular, a menos que tenhamos mais informações. Então por que os químicos se preocupam com fórmulas mínimas? Como veremos no Capítulo 3, certos métodos comuns para analisar substâncias conduzem somente às fórmulas mínimas. Uma vez que ela é conhecida, experimentos adicionais podem dar a informação necessária para converter a fórmula mínima em molecular. Além disso, existem substâncias, como as formas mais comuns do elemento carbono, que não existem como moléculas isoladas. Para essas substâncias, devemos confiar nas fórmulas mínimas. Dessa forma, o carbono é representado pelo símbolo C, que é sua fórmula mínima.

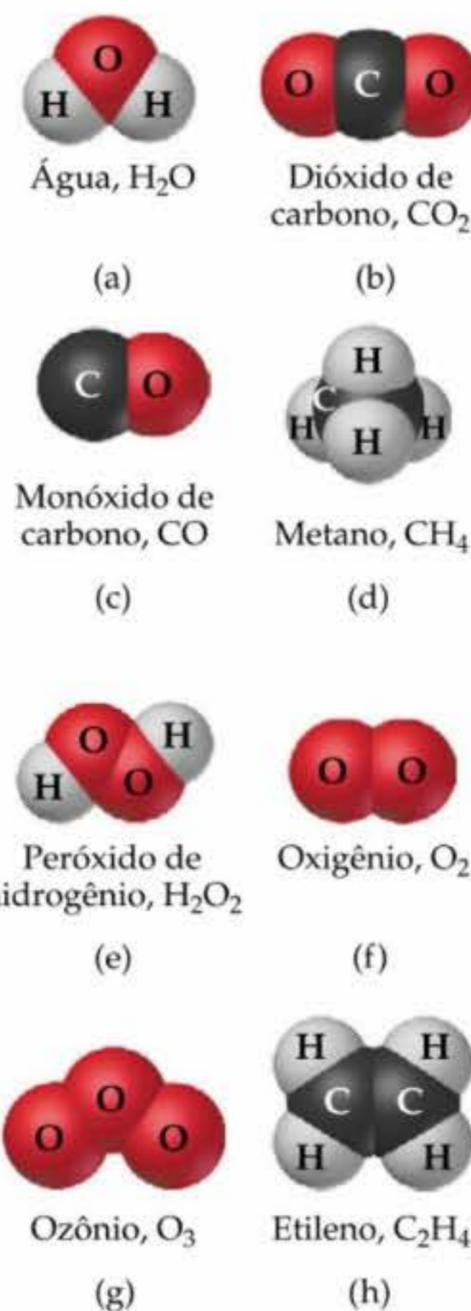


Figura 2.20 Representação de algumas moléculas simples comuns.

COMO FAZER 2.6

Escreva as fórmulas mínimas para as seguintes moléculas: **(a)** glicose, substância conhecida também como açúcar do sangue ou dextrose, cuja fórmula molecular é $C_6H_{12}O_6$; **(b)** óxido nitroso, substância usada como anestésico e comumente chamada gás hilariante, cuja fórmula molecular é N_2O .

Solução **(a)** Os índices inferiores de uma fórmula mínima são os menores números inteiros proporcionais. As menores proporções são obtidas dividindo-se cada índice inferior pelo maior fator comum, neste caso, 6. A fórmula mínima resultante para a glicose é CH_2O .

(b) Uma vez que os índices inferiores em N_2O já são os menores números inteiros, a fórmula mínima para o óxido nitroso é igual à sua fórmula molecular, N_2O .

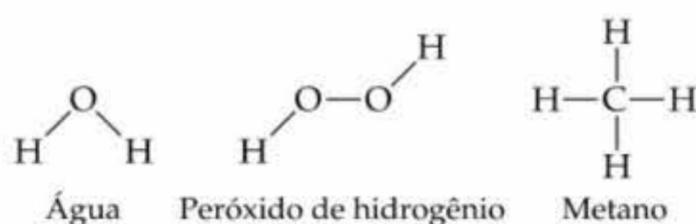
PRATIQUE

Dê a fórmula mínima para a substância chamada *diborano*, cuja fórmula molecular é B_2H_6 .

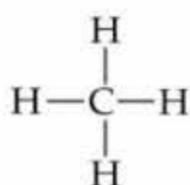
Resposta: BH_3

Visualização das moléculas

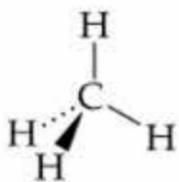
A fórmula molecular de uma substância indica sua composição, mas não mostra como os átomos se unem para formar as moléculas. A **fórmula estrutural** de uma substância mostra quais átomos estão ligados a quais em uma molécula. Por exemplo, as fórmulas para água, peróxido de hidrogênio e metano (CH_4) podem ser escritas como segue:



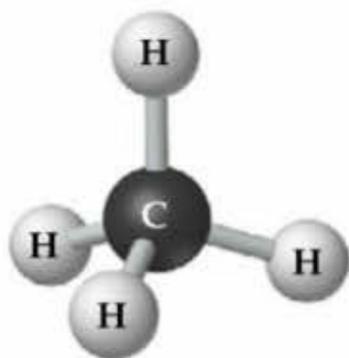
Os átomos são representados por seus símbolos químicos, e as linhas são usadas para representar as ligações que os mantêm unidos.



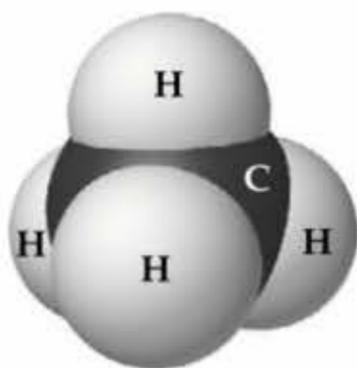
Fórmula estrutural



Desenho em perspectiva



Modelo de bola e palito



Modelo preenchimento do espaço

Uma fórmula estrutural geralmente não representa a geometria real da molécula, isto é, os verdadeiros ângulos nos quais os átomos se unem. Entretanto, uma fórmula estrutural pode ser escrita como um *desenho em perspectiva*, para dar mais noção de aparência tridimensional, como mostrado na Figura 2.21.

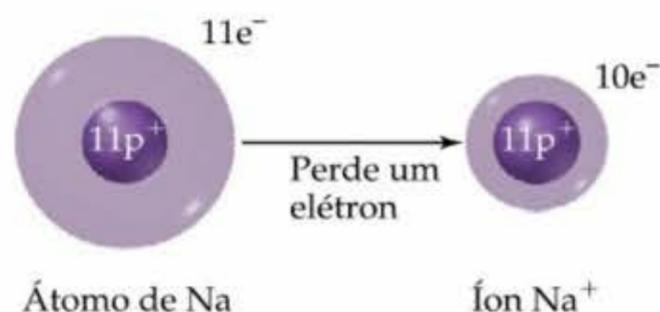
Os cientistas contam também com vários modelos para ajudá-los a visualizar as moléculas. *Modelos de bola e palito* mostram os átomos como esferas e as ligações como palitos, e eles representam os ângulos exatos com os quais os átomos se ligam uns aos outros em uma molécula (Figura 2.21). Todo átomo pode ser representado por bolas do mesmo tamanho ou então os tamanhos relativos das bolas podem refletir os tamanhos relativos dos átomos. Algumas vezes os símbolos químicos dos elementos encontram-se superpostos nas bolas, mas em geral os átomos são identificados simplesmente por cores.

Um *modelo de preenchimento do espaço* representa a aparência da molécula se os átomos fossem aumentados de tamanho (Figura 2.21). Esses modelos mostram os tamanhos relativos dos átomos, mas os ângulos entre eles, que ajudam a definir suas geometrias, são em geral muito mais difíceis de visualizar do que nos modelos bola e palito. Como nos modelos bola e palito, as identidades dos átomos são indicadas por suas cores, mas eles podem também ser identificados pelos símbolos dos elementos.

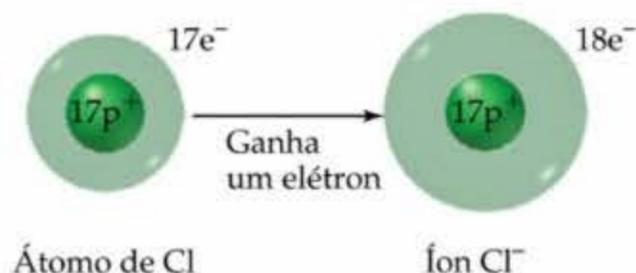
2.7 Íons e compostos iônicos

O núcleo de um átomo não se torna carregado por processos químicos ordinários, mas os átomos podem facilmente ganhar ou perder elétrons. Se elétrons são removidos ou adicionados a um átomo neutro, uma partícula carregada chamada **íon** é formada. Um íon com uma carga positiva é chamado de **cátion**; um íon carregado negativamente é chamado de **ânion**. O átomo de sódio, por exemplo, que tem 11 prótons e 11 elétrons, perde facilmente um elétron. O cátion resultante tem 11 prótons e 10 elétrons, logo apresenta carga líquida de $1+$. A carga líquida no íon é representada por um índice superior; $+$, $2+$ e $3+$ significando uma carga líquida resultante da perda de um, dois ou três elétrons, respectivamente. Os índices superiores $-$, -2 e -3 representam as cargas líquidas resultantes do ganho de um, dois ou três elétrons, respectivamente. A formação do íon Na^+ de um átomo de Na é mostrada esquematicamente a seguir:

Figura 2.21 Alguns modos de representação e visualização de moléculas.



O cloro, com 17 prótons e 17 elétrons, normalmente ganha um elétron em reações químicas, produzindo o íon Cl^- . Em geral, átomos metálicos tendem a perder elétrons para formar cátions, enquanto átomos não-metálicos tendem a ganhar elétrons para formar ânions.



COMO FAZER 2.7

Dê os símbolos químicos, incluindo o número de massa, para os seguintes íons: **(a)** O íon com 22 prótons, 26 nêutrons e 19 elétrons; **(b)** o íon de enxofre que tem 16 nêutrons e 18 elétrons.

Solução **(a)** O número de prótons (22) é o número atômico do elemento; logo, esse elemento é o Ti (titânio). O número de massa desse isótopo é $22 + 26 = 48$ (a soma de prótons e nêutrons). Uma vez que o íon tem mais três prótons do que elétrons, apresenta carga líquida de $3+$. O símbolo para esse íon é $^{48}\text{Ti}^{3+}$.

(b) Se recorremos a uma tabela periódica ou tabela de elementos, vemos que o enxofre (símbolo S) tem um número atômico 16. Então, cada átomo ou íon de enxofre tem 16 prótons. Sabemos que o íon também tem 16 nêutrons, assim o número de massa do íon é $16 + 16 = 32$. Uma vez que o íon tem 16 prótons e 18 elétrons, sua carga líquida é $2-$. O símbolo para o íon é $^{32}\text{S}^{2-}$.

Em geral, estaremos interessados nas cargas líquidas dos íons e ignoraremos seus números de massa a menos que as circunstâncias imponham que especifiquemos determinado isótopo.

PRATIQUE

Quantos prótons e elétrons o íon Se^{2-} possui?

Resposta: 34 prótons e 36 elétrons.

Além dos íons simples, como Na^+ e Cl^- , existem **íons poliatômicos**, como NO_3^- (íon nitrato) e SO_4^{2-} (íon sulfato). Esses íons são constituídos de átomos unidos em uma molécula, mas eles têm carga líquida positiva ou negativa. Consideraremos, posteriormente, outros exemplos de íons poliatômicos na Seção 2.8.

As propriedades dos íons são muito diferentes das dos átomos dos quais eles derivam. As diferenças são como a troca de Dr. Jekyll por Sr. Hyde: apesar de o corpo ser essencialmente o mesmo (mais ou menos alguns elétrons), o comportamento é muito diferente.

Previsão das cargas iônicas

Muitos átomos ganham ou perdem elétrons para que fiquem com o mesmo número de elétrons do gás nobre mais próximo deles na tabela periódica. Os membros da família dos gases nobres são quimicamente muito pouco reativos e formam pouquíssimos compostos. Podemos deduzir que isso se deve aos arranjos de seus elétrons serem muito estáveis. Por exemplo, a perda de um elétron do átomo de sódio deixa-o com o mesmo número de elétrons do átomo neutro de neônio (número atômico 10). Igualmente, quando um cloro ganha um elétron, ele fica com 18, como o argônio (número atômico 18). Usaremos essa observação simples para explicar a formação de íons no Capítulo 8, no qual discutiremos ligações químicas.

A tabela periódica é muito útil para lembrar as cargas dos íons, especialmente daqueles elementos à esquerda e à direita da tabela. Como a Figura 2.22 mostra, as cargas desses íons relacionam-se de uma maneira muito fácil com suas posições na tabela. No lado esquerdo da tabela, por exemplo, os elementos do grupo 1A (os metais alcalinos) formam íons $1+$, e os elementos do grupo 2A (os metais alcalinos terrosos) íons $2+$. Do outro lado da tabela os elementos do grupo 7A (os halogênios) formam íons $1-$, e os elementos do grupo 6A, íons $2-$. Como veremos no próximo texto, muitos dos outros grupos não se prestam a regras tão simples.

1A	2A	Metals de transição										3A	4A	5A	6A	7A	8A		
H ⁺																H ⁻		G A S E S N O B R E S	
Li ⁺															N ³⁻	O ²⁻	F ⁻		
Na ⁺	Mg ²⁺														Al ³⁺		S ²⁻		Cl ⁻
K ⁺	Ca ²⁺																Se ²⁻		Br ⁻
Rb ⁺	Sr ²⁺																Te ²⁻		I ⁻
Cs ⁺	Ba ²⁺																		

Figura 2.22 Cargas de alguns íons comuns encontrados em compostos iônicos. Note que a linha na forma de escada que divide metais de não-metais também separa cátions de ânions.

COMO FAZER 2.8

Determine as cargas esperadas para os íons mais estáveis do bário e do oxigênio.

Solução Consideremos que esses elementos formam íons com o mesmo número de elétrons que os átomos do gás nobre mais próximo. Pela tabela periódica, tem-se que o bário possui número atômico 56. O gás nobre mais próximo é o xenônio, número atômico 54. O bário pode alcançar um arranjo de 54 elétrons perdendo dois elétrons, formando o cátion Ba²⁺.

O oxigênio tem número atômico 8. O gás nobre mais próximo dele é o neônio, número atômico 10. O oxigênio pode alcançar um arranjo estável ganhando dois elétrons e assim formar o ânion O²⁻.

PRATIQUE

Determine a carga do íon mais estável do alumínio.

Resposta: 3+

Compostos iônicos

Grande parte da atividade química envolve a transferência de elétrons entre substâncias. Íons são formados quando um ou mais elétrons se transferem de um átomo neutro para outro. A Figura 2.23 mostra que, quando o sódio elementar reage com o cloro elementar, um elétron é transferido de um átomo de sódio neutro para um átomo neutro de cloro. Temos, ao final, um íon Na⁺ e outro Cl⁻. Entretanto, partículas com cargas opostas se atraem. Dessa forma, os íons Na⁺ e Cl⁻ ligam-se para formar o cloreto de sódio (NaCl), mais conhecido como sal de cozinha.

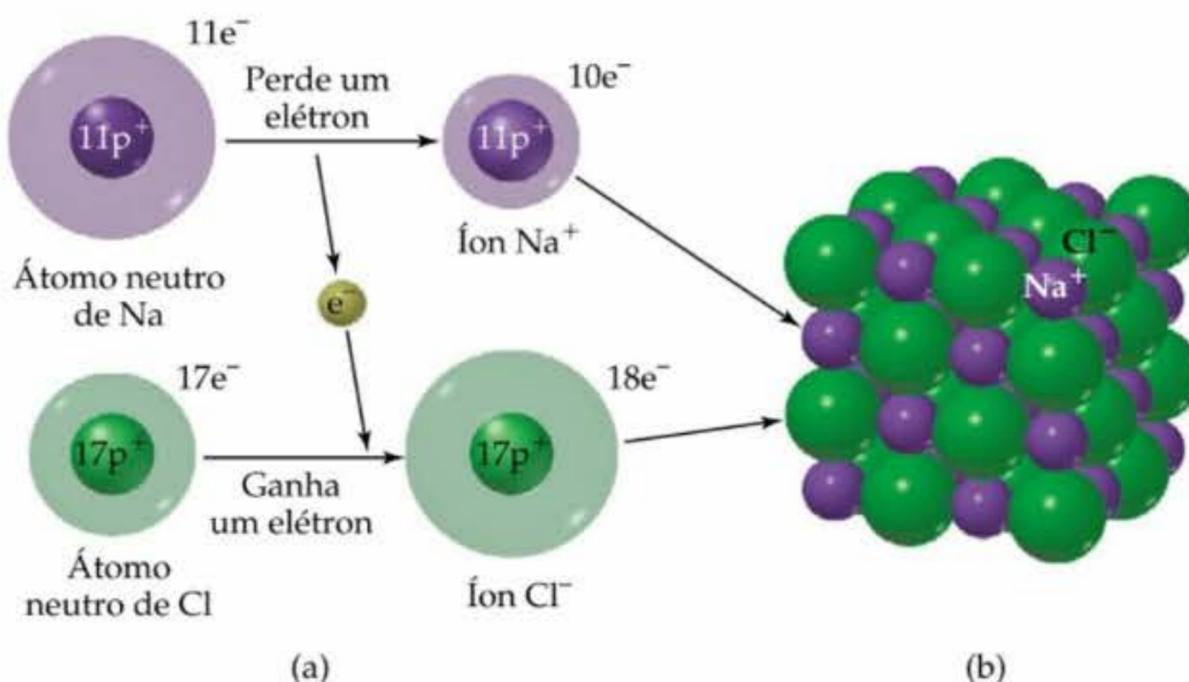


Figura 2.23 (a) A transferência de um elétron de um átomo neutro de Na para um átomo neutro de Cl leva à formação de um íon Na⁺ e um íon Cl⁻. (b) O arranjo desses íons no cloreto de sódio sólido é mostrado à direita.

na. O cloreto de sódio é um exemplo de **composto iônico**, que contém tanto íons carregados positiva quanto negativamente.

De maneira geral, podemos dizer se um composto é iônico (constituído de íons) ou molecular (formado por moléculas) a partir de sua composição. Normalmente, cátions são íons metálicos, enquanto ânions são íons não-metálicos. Conseqüentemente, *compostos iônicos são em geral combinações de metais e não-metais*, como em NaCl. Em contraste, *compostos moleculares são quase sempre constituídos somente de não-metais*, como no H₂O.

COMO FAZER 2.9

Quais dos seguintes compostos você classificaria como iônico: N₂O, Na₂O, CaCl₂, SF₄?

Solução Concluimos que Na₂O e CaCl₂ são compostos iônicos porque constituem-se de um metal combinado com um não-metal. Os outros dois compostos, constituídos inteiramente de não-metais, pressupõe-se (corretamente) ser compostos moleculares.

PRATIQUE

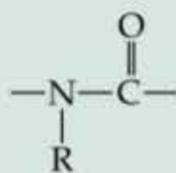
Quais dos seguintes compostos são moleculares: CBr₄, FeS, P₄O₆, PbF₂?

Resposta: CBr₄ e P₄O₆.



A química e a vida Elementos necessários aos organismos vivos

A Figura 2.24 mostra os elementos essenciais para a vida. Mais de 97% da massa da maioria dos organismos é atribuída a apenas seis elementos — oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. A água (H₂O) é o composto mais comum nos organismos vivos respondendo por no mínimo 70% da massa da maioria das células. O carbono é o elemento mais presente (por massa) nos componentes sólidos das células. Átomos de carbono são encontrados em grande variedade de moléculas orgânicas, nas quais os átomos de carbono estão ligados a outros átomos de carbono ou a átomos de outros elementos, principalmente H, O, N, P e S. Todas as proteínas, por exemplo, contêm os seguintes grupos de átomos que ocorrem repetidamente dentro das moléculas:



(R é um átomo de H ou uma combinação de átomos como CH₃.)

Além disso, mais 23 elementos foram encontrados em diversos organismos vivos. Cinco são necessários a todos os organismos: Ca²⁺, Cl⁻, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺. Íons de cálcio, por exemplo, são necessários para a formação óssea e pela transmissão de sinais no sistema nervoso, como os que provocam a contração dos músculos cardíacos fazendo o coração bater. Muitos outros elementos são importantes em quantidades muito pequenas, por isso são chamados *microelementos*. Por exemplo, microquantidades de cobre são necessárias na nossa dieta para auxiliar na síntese da hemoglobina.

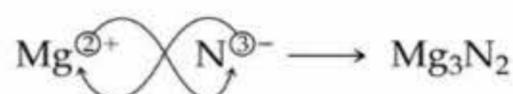
Figura 2.24 Os elementos essenciais para a vida estão indicados por cores. O vermelho indica os seis elementos mais abundantes nos sistemas vivos (hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre). O azul indica os próximos cinco elementos mais abundantes. O verde indica os elementos necessários somente em microquantidades.

1A																	8A
H																	He
2A											3A	4A	5A	6A	7A		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
		3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	8	9	10	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Os íons em compostos iônicos são arranjados em estruturas tridimensionais. Os arranjos dos íons Na^+ e Cl^- no NaCl são mostrados na Figura 2.23. Como não existem moléculas de NaCl distintas, é possível escrever apenas uma fórmula mínima para essa substância. De fato, somente fórmulas mínimas podem ser escritas para a maioria dos compostos iônicos.

Podemos facilmente escrever a fórmula mínima para um composto iônico se conhecemos as cargas dos íons dos quais ele é constituído. Compostos químicos são sempre eletricamente neutros. Conseqüentemente, os íons em um composto iônico em geral ocorrem em uma proporção tal que o total de cargas positivas é igual ao total de cargas negativas. Assim, existe um Na^+ para cada Cl^- (dando NaCl), um Ba^{2+} para dois Cl^- (dando BaCl_2), e assim por diante.

À medida que considerar estes e outros exemplos, você verá que se as cargas no cátion e no ânion são iguais, o índice inferior em cada um deles será 1. Se as cargas não são iguais, a carga de um íon (sem sinal) se transformará no índice inferior do outro íon. Por exemplo, o composto iônico formado a partir de Mg (o qual forma íons Mg^{2+}) e N (o qual forma íons N^{3-}) é Mg_3N_2 :



COMO FAZER 2.10

Quais são as fórmulas mínimas dos compostos formados por (a) íons Al^{3+} e Cl^- ; (b) íons Al^{3+} e O^{2-} ; (c) íons Mg^{2+} e NO_3^- ?

Solução (a) São necessários três íons Cl^- para balancear a carga de um íon Al^{3+} . Logo, a fórmula é AlCl_3 .

(b) São necessários dois íons Al^{3+} para balancear a carga de três íons O^{2-} (isto é, a carga total positiva é 6+, e a carga total negativa é 6-). Logo, a fórmula é Al_2O_3 .

(c) Necessita-se de dois íons NO_3^- para balancear a carga de um íon Mg^{2+} . A fórmula é $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Nesse caso, a fórmula para a totalidade do íon poliatômico NO_3^- tem de ser incluída entre parênteses para deixar claro que o índice inferior 2 aplica-se para todos os átomos daquele íon.

PRATIQUE

Escreva as fórmulas mínimas para os compostos formados pelos seguintes íons: (a) Na^+ e PO_4^{3-} ; (b) Zn^{2+} e SO_4^{2-} ; (c) Fe^{3+} e CO_3^{2-} .

Resposta: Na_3PO_4 ; (b) ZnSO_4 ; (c) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$.



Estratégias na química Identificação de padrões

Alguém disse que beber da fonte do conhecimento em um curso de química é o mesmo que beber de um extintor de incêndio. De fato, o ritmo pode algumas vezes parecer estimulante. Com relação ao assunto, entretanto, podemos nos perder nos fatos se não enxergamos os padrões gerais. O valor de identificar padrões e aprender regras e generalizações é que eles nos libertam de aprender (ou tentar decorar) muitos fatos individuais. Os padrões e regras organizam as idéias, assim não nos perdemos em detalhes.

Muitos estudantes sofrem com a química porque não enxergam como os temas se correlacionam, como as idéias se associam. Eles, portanto, tratam qualquer idéia ou problema como único em vez de tratá-lo como um exemplo ou aplicação de uma regra geral, procedimento ou afinidade. Comece a perceber a estrutura do tema. Preste atenção nas tendências e regras que são dadas para resu-

mir um grande número de informações. Perceba, por exemplo, como a estrutura atômica nos ajuda a entender a existência de isótopos (como verificado na Tabela 2.2) e como a tabela periódica nos auxilia a lembrar as cargas dos íons (como observado na Figura 2.22). Você se surpreenderá observando padrões que ainda não foram esmiuçados. Talvez não tenha observado certas tendências nas fórmulas químicas. Examinando a tabela periódica a partir do elemento 11 (Na), encontramos que os elementos formam compostos com o F tendo as seguintes composições: NaF , MgF_2 e AlF_3 . Essa tendência continua? Existe SiF_4 , PF_5 , SF_6 ? De fato eles existem. Se você assimilar uma tendência como esta a partir de uma parte da informação vista até agora, então você estará à frente no jogo e já se encontrará preparado para alguns temas que abordaremos em capítulos posteriores.

2.8 Nomenclatura de compostos inorgânicos

Para encontrar informações sobre determinada substância, você tem de saber sua fórmula química e seu nome. Os nomes e fórmulas dos compostos são linguagens essenciais na química. O ato de dar nome às substâncias é chamado **nomenclatura química**, das palavras latinas *nomen* (nomes) e *calare* (chamar).

Existem atualmente mais de 19 milhões de substâncias químicas conhecidas. Dar nome a todas elas seria uma tarefa desesperadamente complicada se cada uma tivesse um nome independente das outras. Muitas substâncias importantes conhecidas há muitos anos, como a água (H_2O) e a amônia (NH_3), têm nomes tradicionais e individuais (conhecidos como nomes “comuns”). Para a maioria das substâncias, entretanto, contamos com um conjunto de regras sistemáticas que conduzem a um nome informativo e único para cada substância, baseado em sua composição.

As regras para a nomenclatura química baseiam-se na divisão das substâncias em diferentes categorias. A principal é entre compostos orgânicos e inorgânicos. *Compostos orgânicos* contêm carbono, em geral combinados com hidrogênio, oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Todos os outros são *compostos inorgânicos*. Os químicos mais antigos associavam os compostos orgânicos a plantas e animais, e os compostos inorgânicos a matérias sem vida, presentes no universo. Apesar dessa distinção entre matéria viva e sem vida não ser mais pertinente, a classificação entre compostos orgânicos e inorgânicos continua sendo útil. Nesta seção abordaremos as regras básicas para dar nomes aos compostos inorgânicos. Entre eles abordaremos três categorias de substâncias: compostos iônicos, compostos moleculares e ácidos. Apresentaremos também os nomes de alguns compostos orgânicos simples na Seção 2.9.



ATIVIDADES

Nomeando cátions, Nomeando ânions

Nomes e fórmulas de compostos iônicos

Lembre-se, conforme visto na Seção 2.7, de que compostos iônicos geralmente constituem-se de combinações químicas de metais e não-metais. Os metais formam os íons positivos, e os não-metais, os negativos. Examinemos a nomenclatura dos íons positivos e, em seguida, a dos íons negativos. Depois disso, abordaremos a forma de agrupar os nomes dos íons para identificar o composto iônico como um todo.

1. Íons positivos (cátions)

(a) Os cátions formados de átomos de um metal têm o mesmo nome do metal.

Na^+ íon sódio Zn^{2+} íon zinco Al^{3+} íon alumínio

Íons formados a partir de um único átomo são chamados *íons monoatômicos*.

(b) Se um metal pode formar cátions de diferentes cargas, a carga positiva é indicada pelo número romano entre parênteses depois do nome do metal.

Fe^{2+} íon ferro(II) Cu^+ íon cobre(I)

Fe^{3+} íon ferro(III) Cu^{2+} íon cobre(II)

Íons com diferentes cargas exibem diversas propriedades e cor (Figura 2.25).

A maioria dos metais com cargas variáveis são *metais de transição*, elementos que aparecem no bloco intermediário dos grupos 3B e 2B na tabela periódica. As cargas desses íons são indicadas pelos números romanos. Os íons metálicos comuns que não têm cargas variáveis são os íons do grupo 1A (Li^+ , Na^+ , K^+ e Cs^+) e do grupo 2A (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), bem como o Al^{3+} (grupo 3A) e dois íons de metal de transição Ag^+ (grupo 1B) e Zn^{2+} (grupo 2B). As cargas não são mostradas explicitamente quando damos nomes a esses íons. Se você está em dúvida sobre se um metal forma mais de um tipo de cátion, indique a carga usando números romanos. Nunca será errado indicar a carga, mesmo que seja desnecessário.

Um método mais antigo e ainda muito utilizado para distinguir entre dois íons de um metal carregados diferentemente é adicionar a terminação *-oso* ou *-ico*. Essas terminações representam as cargas mais baixas e mais altas dos íons de um metal, respectivamente. Elas são adicionadas à raiz dos nomes latinos dos elementos:

Fe^{2+} íon ferroso Cu^+ íon cuproso

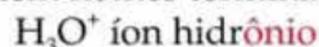
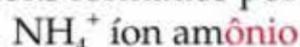
Fe^{3+} íon férrico Cu^{2+} íon cúprico

Apesar de raramente usarmos esses nomes mais antigos neste livro, você poderá encontrá-los em outros lugares.



Figura 2.25 Compostos de íons do mesmo elemento, mas com diferentes cargas podem variar bastante na aparência. As duas substâncias mostradas são sais complexos de ferro com íons K^+ e CN^- . O da esquerda é o ferrocianeto de potássio, que contém Fe(II) ligado a íons CN^- . O da direita é o ferricianeto de potássio, que contém Fe(III) ligado a íons CN^- . As duas substâncias são muito utilizadas em cópias heliográficas e outros processos de matizes.

(c) Cátions formados por átomos não-metálicos têm nomes terminados em -ônio:



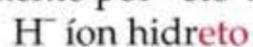
Esses dois íons são os únicos do tipo que encontraremos com frequência neste livro. Eles são ambos *poliatômicos* (compostos por muitos átomos). A grande maioria dos cátions é íon metálico monoatômico. Os nomes e fórmulas de alguns dos cátions mais comuns estão relacionados na Tabela 2.4 e também encontram-se incluídos na tabela de íons comuns no encarte deste livro. Os íons relacionados à esquerda são íons monoatômicos que não apresentam cargas variáveis. Os relacionados à direita são cátions poliatômicos ou com cargas variáveis. O íon Hg_2^{2+} é singular porque é metálico e não é monoatômico. É chamado íon mercúrio (I) porque pode ser imaginado como dois íons Hg^+ unidos.

TABELA 2.4 Cátions comuns

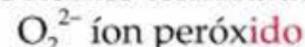
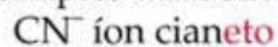
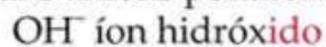
Carga	Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
1+	H^+	Íon hidrogênio	NH_4^+	Íon amônio
	Li^+	Íon lítio	Cu^+	Íon cobre(I) ou cuproso
	Na^+	Íon sódio		
	K^+	Íon potássio		
	Cs^+	Íon célio		
	Ag^+	Íon prata		
2+	Mg^{2+}	Íon magnésio	Co^{2+}	Íon cobalto(II) ou cobaltoso
	Ca^{2+}	Íon cálcio	Cu^{2+}	Íon cobre(II) ou cúprico
	Sr^{2+}	Íon estrôncio	Fe^{2+}	Íon ferro(II) ou férrico
	Ba^{2+}	Íon bário	Mn^{2+}	Íon manganês(II) ou manganoso
	Zn^{2+}	Íon zinco	Hg_2^{2+}	Íon mercúrio(I) ou mercurioso
	Cd^{2+}	Íon cádmio	Hg^{2+}	Íon mercúrio(II) ou mercúrico
			Ni^{2+}	Íon níquel(II) ou níqueloso
			Pb^{2+}	Íon chumbo(II) ou plumboso
			Sn^{2+}	Íon estanho(II) ou estanoso
3+	Al^{3+}	Íon alumínio	Cr^{3+}	Íon cromo(III) ou crômico
			Fe^{3+}	Íon ferro(III) ou férrico

2. Íons negativos (ânions)

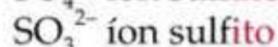
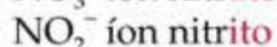
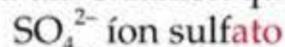
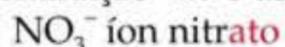
(a) Ânions monoatômicos (um átomo) têm nomes formados pela substituição da terminação do nome do elemento por -eto*:



Alguns ânions poliatômicos simples também têm seus nomes terminados em -ide:



(b) Ânions poliatômicos (muitos átomos) contendo oxigênio têm seus nomes terminando em -ato ou -ito. Esses ânions são chamados **oxiânions**. A terminação -ato é usada para a maioria dos oxiânions comuns de um elemento. A terminação -ito é usada para um oxiânion que tem a mesma carga, mas um átomo de O a menos:



Os prefixos são usados quando uma série de oxiânions de um elemento se amplia para quatro membros, como no caso dos halogênios. O prefixo *per-* indica um átomo de O a mais que o oxiânion terminado em -ato; o prefixo *hipo-* indica um átomo de O a menos que o oxiânion terminado em -ito:



ATIVIDADES

Nomeando duas séries de dois oxiânions, Nomeando uma série de quatro oxiânions

* Em português, os monoânions de oxigênio e os ânions poliatômicos OH^- e O_2^{2-} não seguem esta regra. Utiliza-se o termo óxido para o O^{2-} , hidróxido para o OH^- e peróxido para O_2^{2-} (N. do T.).

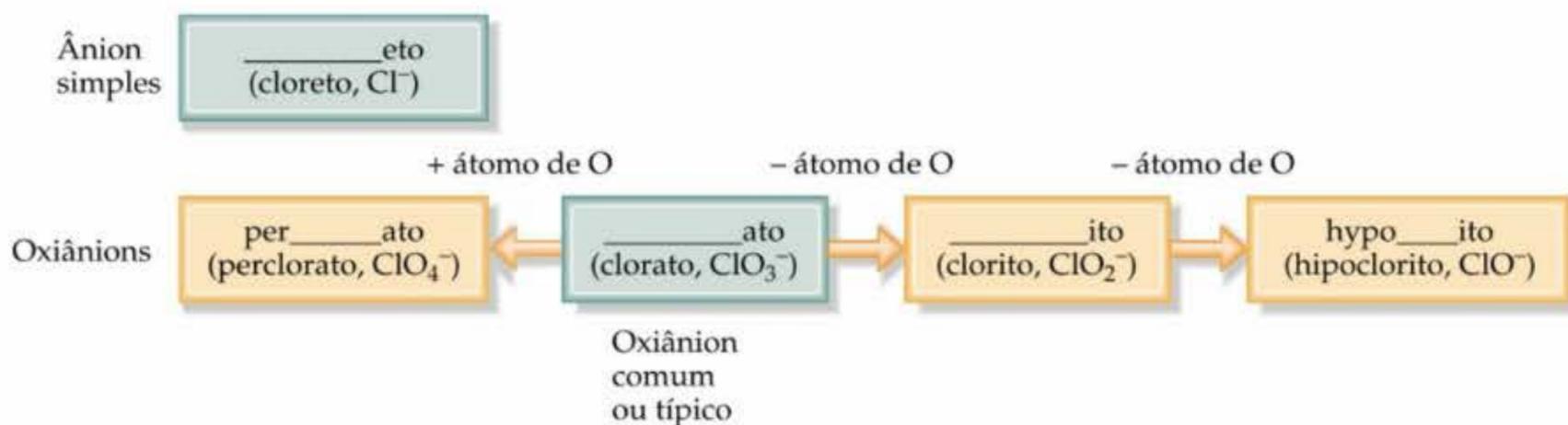


Figura 2.26 Um resumo dos procedimentos para dar nomes aos ânions. A raiz do nome (como por exemplo “clor” para cloro) fica em branco.

- ClO_4^- íon **perclorato** (um átomo de O a mais do que o clorato)
- ClO_3^- íon **clorato**
- ClO_2^- íon **clorito** (um átomo de O a menos do que o clorato)
- ClO^- íon **hipoclorito** (um átomo de O a menos que o clorito)

Se você aprender as regras que acabamos de apresentar, será necessário saber o nome de apenas um oxiânion em uma série para deduzir os nomes para os outros membros. Essas regras estão resumidas na Figura 2.26.

- (c) Ânions derivados da adição de H^+ a um oxiânion têm seu nome formado pela adição da palavra hidrogeno ou dihidrogeno como um prefixo, como apropriado:

- CO_3^{2-} íon carbonato
- HCO_3^- íon **hidrogenocarbonato**
- PO_4^{3-} íon fosfato
- H_2PO_4^- íon **dihidrogenofosfato**

Observe que cada H^+ reduz de uma unidade a carga negativa do ânion de origem. Um método mais antigo de dar nomes a alguns desses íons é usar o prefixo *bi-*. Assim, o íon HCO_3^- é normalmente chamado de íon bicarbonato, e o HSO_4^- é algumas vezes chamado íon bissulfato.

Os nomes e fórmulas dos ânions mais comuns estão relacionados na Tabela 2.5 e no encarte deste livro. Aqueles cujos nomes terminam em *-eto* estão relacionados à esquerda da tabela, enquanto aqueles cujos nomes terminam em *-ato* estão relacionados à direita. As fórmulas dos íons cujos nomes terminam em *-ito* podem ser derivadas daqueles que terminam em *-ato* pela remoção de um átomo de O. Observe a localização dos íons monoatômicos na tabela periódica. Aqueles do grupo 7A sempre têm carga 1- (F^- , Cl^- , Br^- e I^-), enquanto os do grupo 6A apresentam carga 2- (O^{2-} e S^{2-}).

TABELA 2.5 Ânions comuns

Carga	Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
1-	H^-	Íon hidreto	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	Íon acetato
	F^-	Íon fluoreto	ClO_3^-	Íon clorato
	Cl^-	Íon cloreto	ClO_4^-	Íon perclorato
	Br^-	Íon brometo	NO_3^-	Íon nitrato
	I^-	Íon iodeto	MnO_4^-	Íon permanganato
	CN^-	Íon cianeto		
	OH^-	Íon hidróxido		
2-	O^{2-}	Íon óxido	CO_3^{2-}	Íon carbonato
	O_2^{2-}	Íon peróxido	CrO_4^{2-}	Íon cromato
	S^{2-}	Íon sulfeto	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Íon dicromato
			SO_4^{2-}	Íon sulfato
3-	N^{3-}	Íon nitreto	PO_4^{3-}	Íon cromo(III) ou crômico



ATIVIDADE
Nomeando íons poliatômicos

COMO FAZER 2.11

A fórmula para o íon selenato é SeO_4^{2-} . Escreva a fórmula para o íon selenito.

Solução A terminação *-ito* indica um oxiânion com a mesma carga, mas um átomo de O a menos que o oxiânion correspondente que tem a terminação *-ato*. Logo, o íon selenito tem a mesma carga, mas um oxigênio a menos que o íon selenato: SeO_3^{2-} .

PRATIQUE

A fórmula para o íon bromato é BrO_3^- . Escreva a fórmula para o íon hipobromito.

Resposta: BrO^-

3. Compostos iônicos

Os nomes dos compostos iônicos consistem do nome do ânion seguido da preposição 'de' e do nome do cátion:

CaCl_2	cloreto de cálcio
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	nitrato de alumínio
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	perclorato de cobre(II) (ou perclorato cúprico)

Nas fórmulas químicas para o nitrato de alumínio e perclorato de cobre(II), são usados parentêses seguidos pelo índice superior apropriado porque os compostos contêm dois ou mais íons poliatômicos.

**ATIVIDADE**

Nomeando compostos iônicos

COMO FAZER 2.12

Dê o nome dos seguintes compostos: **(a)** K_2SO_4 ; **(b)** $\text{Ba}(\text{OH})_2$; **(c)** FeCl_3 .

Solução Cada um dos compostos é iônico e o nome é dado utilizando o procedimento que acabamos de abordar. Quando damos nomes a compostos iônicos, é importante distinguir os íons poliatômicos e determinar a carga dos cátions com carga variável. **(a)** O cátion nesse composto é K^+ e o ânion é SO_4^{2-} . (Se você pensou que o composto contém íons S^{2-} e O^{2-} , não foi capaz de reconhecer o íon poliatômico sulfato.) Colocando os nomes dos íons juntos, temos que o nome do composto será sulfato de potássio. **(b)** Nesse caso, o composto é constituído de íons Ba^{2+} e OH^- . Ba^{2+} é o íon bário e OH^- , o íon hidróxido. Logo, o composto é chamado hidróxido de bário. **(c)** Você tem de determinar a carga do Fe no composto porque o ferro pode ter carga variável. Uma vez que o composto contém três íons Cl, o cátion tem de ser Fe^{3+} , que é ferro(III) ou íon férrico. O íon Cl é o íon cloreto. Portanto, o composto é o cloreto de ferro(III) ou cloreto férrico.

PRATIQUE

Dê o nome dos seguintes compostos: **(a)** NH_4Br ; **(b)** Cr_2O_3 ; **(c)** $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Respostas: **(a)** brometo de amônio; **(b)** óxido de cromo(III); **(c)** nitrato de cobalto(II).

COMO FAZER 2.13

Escreva as fórmulas químicas para os seguintes compostos: **(a)** sulfeto de potássio; **(b)** hidrogeno carbonato de cálcio; **(c)** perclorato de níquel(II).

Solução Para descobrir a fórmula química de um composto iônico a partir do seu nome, você precisa saber as cargas dos íons para determinar os índices inferiores. **(a)** O íon potássio é K^+ e o íon sulfeto é S^{2-} . Uma vez que compostos iônicos são eletricamente neutros, são necessários 2 íons K^+ para balancear a carga de um íon S^{2-} , fornecendo a fórmula mínima K_2S para o composto. **(b)** O íon cálcio é Ca^{2+} . O íon carbonato é CO_3^{2-} , logo o hidrogenocarbonato é HCO_3^- . São necessários dois íons HCO_3^- para balancear a carga positiva do Ca^{2+} , fornecendo $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. **(c)** O íon níquel(II) é Ni^{2+} . O íon perclorato é ClO_4^- . Necessita-se de dois íons ClO_4^- para balancear a carga em um íon Ni^{2+} , fornecendo $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

PRATIQUE

Dê a fórmula química para **(a)** sulfato de magnésio; **(b)** sulfeto de prata; **(c)** nitrato de chumbo(II).

Respostas: **(a)** MgSO_4 ; **(b)** Ag_2S ; **(c)** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

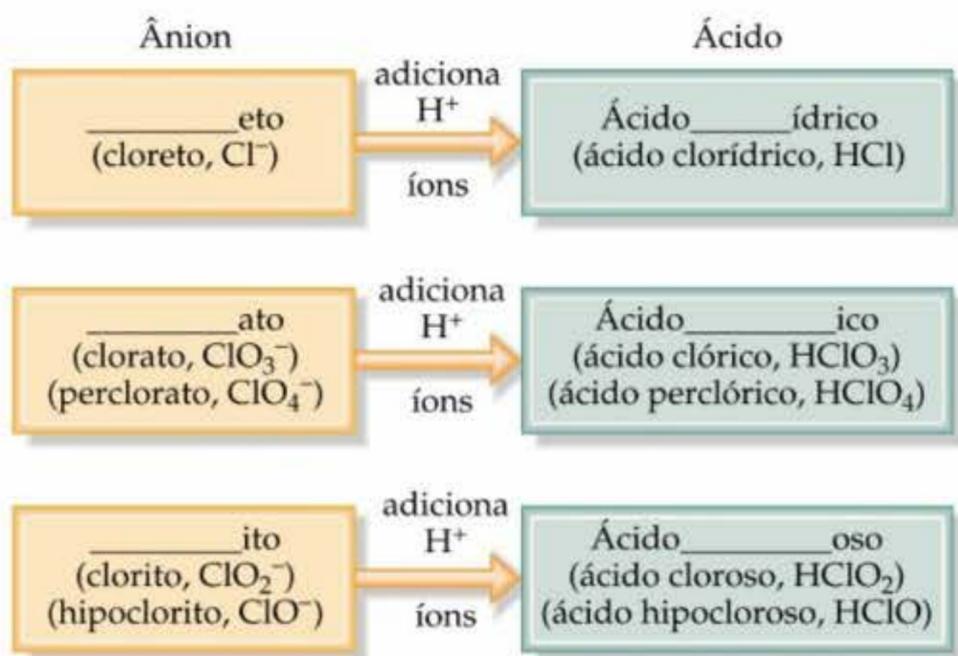


Figura 2.27 Resumo da maneira pela qual os nomes dos ânions e ácidos estão relacionados. Os prefixos *per-* e *hipo-* são mantidos indo do ânion para o ácido.

Nomes e fórmulas dos ácidos

Ácidos são uma importante classe de compostos que contêm hidrogênio, e seus nomes são dados de maneira especial. Para o objetivo do momento, um *ácido* é uma substância cujas moléculas liberam íons hidrogênio (H^+) quando dissolvidos em água. Quando depararmos com a fórmula química de um ácido neste estágio do curso, ela será escrita com H como o primeiro elemento, como em HCl e H_2SO_4 .

Podemos considerar um ácido como sendo constituído de um ânion ligado a um número suficiente de íons H^+ capazes de neutralizar ou balancear a carga do ânion. Dessa forma, o íon SO_4^{2-} necessita de dois íons H^+ , formando H_2SO_4 . O nome de um ácido está relacionado ao nome de seu ânion, como resumido na Figura 2.27.

1. *Ácidos derivados de ânions cujos nomes terminam em -eto.* Ânions cujos nomes terminam em *-eto* têm o ácido associado com uma terminação *-drico*, como nos seguintes exemplos:

Ânion	Ácido correspondente
Cl^- (cloroeto)	HCl (ácido clorídrico)
S^{2-} (sulfeto)	H_2S (ácido sulfídrico)

2. *Ácidos derivados de ânions cujos nomes terminam em -ato ou -ito.* Ânions cujos nomes terminam em *-ato* têm seu ácido associado com a terminação *-ico*, enquanto ânions cujos nomes terminam em *-ito* têm seu ácido associado com a terminação *oso*. Prefixos nos nomes dos ânions são mantidos no nome dos ácidos. Estas regras são exemplificadas pelos oxi-ácidos do cloro:

Ânion	Ácido correspondente
ClO_4^- (perclorato)	$HClO_4$ (ácido perclórico)
ClO_3^- (clorato)	$HClO_3$ (ácido clórico)
ClO_2^- (clorito)	$HClO_2$ (ácido cloroso)
ClO^- (hipoclorito)	$HClO$ (ácido hipocloroso)

COMO FAZER 2.14

Dê o nome dos seguintes ácidos: (a) HCN; (b) HNO_3 ; (c) H_2SO_4 ; (d) H_2SO_3 .

Solução (a) O ânion do qual o ácido deriva é CN^- , o íon cianeto. Uma vez que este íon tem uma terminação *-eto*, o ácido terá uma terminação *-ídrico*: ácido cianídrico. Chamamos de ácido cianídrico apenas as soluções aquosas de HCN: o composto puro, que é um gás em condições normais, é chamado de cianeto de hidrogênio. Tanto o ácido cianídrico quanto o cianeto de hidrogênio são *extremamente* tóxicos. (b) Uma vez que NO_3^- é o íon nitrato, o HNO_3 é chamado ácido nítrico (a terminação *-ato* do ânion é substituída pela terminação *-ico* quando damos nome ao ácido). (c) Uma vez que o SO_4^{2-} é o íon sulfato, H_2SO_4 é chamado de ácido sulfúrico. (d) Uma vez que SO_3^{2-} é o íon sulfito, H_2SO_3 é o ácido sulfuroso (a terminação *-ito* do ânion é trocada pela terminação *-oso*).

PRATIQUE

Dê as fórmulas químicas para (a) ácido bromídrico; (b) ácido carbônico.

Respostas: (a) HBr; (b) H₂CO₃.

Nomes e fórmulas de compostos moleculares binários

Os procedimentos usados para dar nome a compostos moleculares *binários* (dois elementos) são similares àqueles usados para dar nomes aos compostos iônicos:

TABELA 2.6 Prefixos usados para dar nomes aos compostos binários formados entre não-metais

Prefixo	Significado
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

1. O símbolo do elemento mais à esquerda na tabela periódica é sempre escrito primeiro na fórmula química. Uma exceção a esta regra ocorre no caso de compostos que contêm oxigênio. O oxigênio é sempre escrito por último na fórmula química, exceto quando combinado com o flúor.
2. Quando ambos os elementos estão no mesmo grupo da tabela periódica, o símbolo do elemento mais abaixo no grupo aparece primeiro.
3. O elemento à direita na fórmula química do composto recebe o nome com a terminação *-eto** seguido da preposição *de*.
4. Acrescenta-se, então, o nome do elemento que aparece primeiro na fórmula química logo após a preposição *de*.
5. Prefixos gregos (Tabela 2.6) são utilizados para indicar o número de átomos de cada elemento. O prefixo *mono-* nunca é usado com o segundo elemento da fórmula química. Quando o prefixo termina em *a* ou *o* e o nome do segundo elemento na fórmula química começa com uma vogal (como no caso de *óxido*), o *a* ou *o* é normalmente eliminado.

Os seguintes exemplos ilustram essas regras:



É importante perceber que você não pode prever as fórmulas da maioria das substâncias moleculares do mesmo modo que você prevê as fórmulas de compostos iônicos. Por isso é que damos nome a eles usando prefixos que indicam, de forma explícita, suas composições. Entretanto, compostos que contêm hidrogênio e um outro elemento são uma importante exceção. Esses compostos podem ser tratados como se contivessem íons H⁺. Assim, HCl é o cloreto de hidrogênio (este é o nome usado para o composto puro; solução aquosa de HCl é chamada de ácido clorídrico). Analogamente, H₂S é sulfeto de hidrogênio.

COMO FAZER 2.15

Dê o nome dos seguintes compostos: (a) SO₂; (b) PCl₅; (c) N₂O₃.

Solução Esses compostos são constituídos unicamente de não-metais; logo, são moleculares, provavelmente, em vez de iônicos. Usando os prefixos da Tabela 2.6, temos (a) dióxido de enxofre, (b) pentacloreto de fósforo e (c) trióxido de dinitrogênio.

PRATIQUE

Dê a fórmula química para (a) tetrabrometo de silício; (b) dicloreto de dienxofre.

Respostas: (a) SiBr₄; (b) S₂Cl₂.

2.9 Alguns compostos orgânicos simples

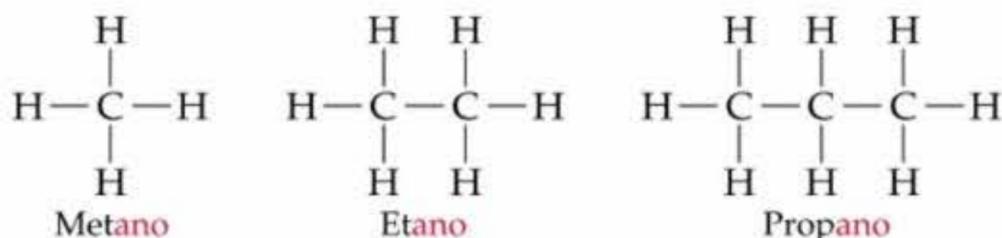
O estudo dos compostos de carbono é chamado de **química orgânica**. Compostos que contêm carbono e hidrogênio, normalmente combinados com oxigênio, nitrogênio ou outros elementos, são chamados *compostos orgânicos*.

* Em português, a terminação *-eto* não se aplica ao oxigênio; utiliza-se a terminação *-ido* (N. do T.).

Abordaremos compostos orgânicos e química orgânica em mais detalhes no Capítulo 25. Veremos menção a compostos orgânicos por todo o livro; muitos deles têm aplicações práticas ou são importantes para a química de sistemas biológicos. Apresentaremos aqui uma introdução muito breve de alguns dos mais simples compostos orgânicos para fornecer uma idéia de como essas moléculas são e de como podemos nomeá-las.

Alcanos

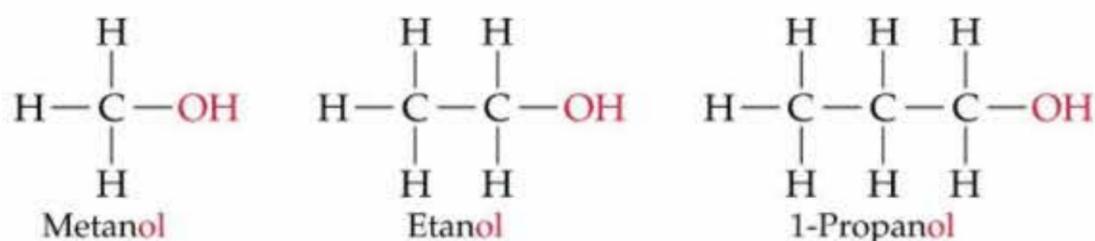
Compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio são chamados **hidrocarbonetos**. Na mais básica classe de hidrocarbonetos, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos. Esses compostos são chamados **alcanos**. Os três alcanos mais simples, que contêm um, dois e três átomos de carbono, respectivamente, são metano (CH_4), etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8). As fórmulas estruturais desses alcanos são as seguintes:



Cada um dos alcanos tem um nome que termina em *-ano*. Alcanos mais longos podem ser obtidos adicionando-se átomos de carbono ao 'esqueleto' da molécula. Para alcanos com cinco ou mais átomos de carbono, os nomes são derivados dos prefixos da Tabela 2.6. Um alcano com oito átomos de carbono, por exemplo, é chamado *octano* (C_8H_{18}), onde o prefixo *octa-* para oito é combinado com a terminação *-ano* de alcanos. A gasolina é constituída basicamente de octanos, como será abordado no Capítulo 25.

Alguns derivados dos alcanos

Outras classes de compostos orgânicos são obtidas quando átomos de hidrogênio dos alcanos são substituídos por *grupos funcionais*, grupos específicos de átomos. Um **álcool**, por exemplo, é obtido pela troca de um átomo de hidrogênio de um alcano por um grupo $-\text{OH}$. O nome de um álcool é derivado daquele do alcano pela adição da terminação *-ol*:



Os alcoóis têm propriedades muito diferentes das dos alcanos que lhes dão origem. Por exemplo, metano, etano e propano são todos gases incolores em condições normais, enquanto metanol, etanol e propanol são líquidos incolores. Abordaremos as razões para essas diferenças nas propriedades do Capítulo 11.

O prefixo '1' no nome 1-propanol indica que a substituição de um H por um OH ocorreu em um dos átomos de carbono 'externos', e não em um átomo de carbono do 'meio'; um composto diferente chamado 2-propanol (também conhecido como álcool isopropílico) é obtido se o grupo funcional OH está ligado ao átomo de carbono do meio. Modelos de bola e palito do 1-propanol e do 2-propanol são mostrados na Figura 2.28. Como você aprenderá no Capítulo 25, a nomenclatura de compostos orgânicos fornece as maneiras pelas quais podemos definir sem ambigüidade quais átomos estão ligados entre si.

Muito da riqueza da química orgânica se deve à possibilidade de compostos de cadeias longas com ligações carbono-carbono serem encontrados na natureza ou poderem ser sintetizados. Em princípio, a série de alcanos e alcoóis que começa com metano, etano e propano pode ser estendida até o tamanho que desejarmos. As propriedades dos alcanos e alcoóis muda à medida que as cadeias aumentam. Octanos, que são alcanos com oito átomos de carbono, são líquidos nas condições normais. Se a série de alcano é estendida para dezenas de milhares de átomos de carbono, obtemos *polietileno*, uma substância sólida usada para fazer milhares de produtos plásticos, como sacolas plásticas, potes para comida e equipamentos de laboratório. O polietileno é um exemplo de *polímero*, uma substância obtida pela união de milhares de moléculas menores. Abordaremos polímeros com mais detalhes no Capítulo 12.

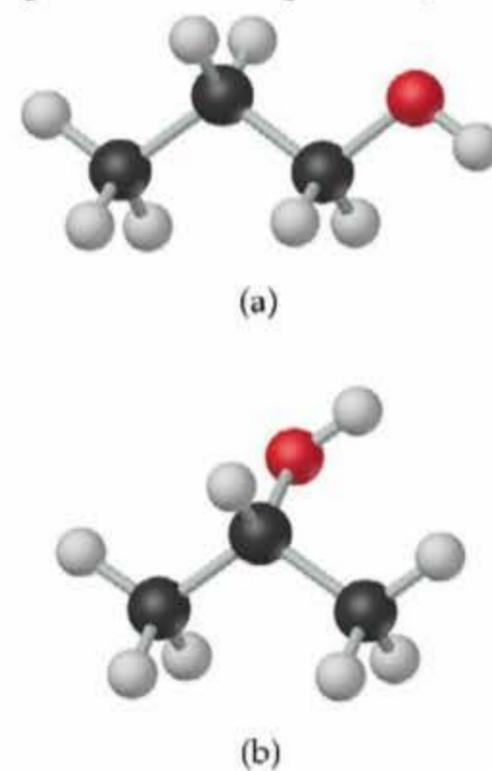
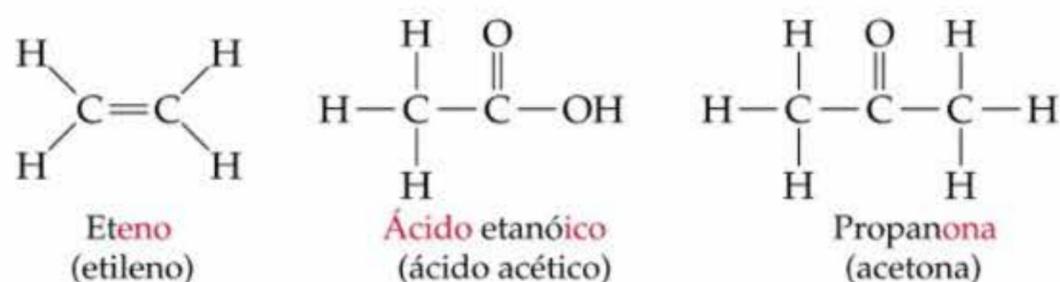


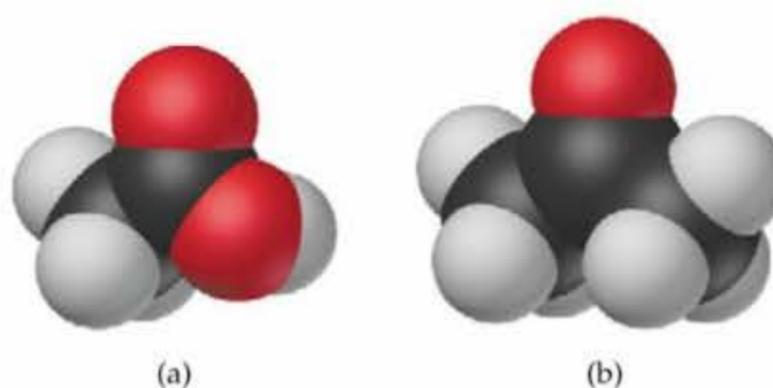
Figura 2.28 Modelos de bola e palito de duas formas do propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$): (a) 1-propanol, onde o grupo OH está ligado a um dos átomos de carbono da ponta e (b) 2-propanol, onde o grupo OH está ligado ao átomo de carbono do meio.

Em todos os compostos abordados até agora, os átomos de carbono na fórmula estrutural estão ligados a quatro outros átomos por uma linha única; nos capítulos posteriores você aprenderá que uma linha única representa uma *ligação simples* entre o átomo de carbono e o outro átomo. O carbono, entretanto, pode também formar *ligações múltiplas* com o próprio carbono ou com outros átomos, como oxigênio e nitrogênio. As ligações múltiplas mudam as propriedades das moléculas orgânicas. Algumas substâncias orgânicas comuns que contêm ligação dupla entre átomos de carbono são mostradas a seguir. Em cada caso, demos o nome correto do composto, que é derivado do prefixo de um alcano, e o nome 'comum' pelo qual você provavelmente conhece a substância:



O etileno é um *hidrocarboneto insaturado*, o qual é um composto com uma ligação múltipla carbono-carbono. A ligação dupla carbono-carbono torna o etileno mais reativo que os alcanos. Ácido acético é um *ácido carboxílico*. É o componente característico do vinagre. Acetona é uma *cetona*. É um solvente orgânico de uso doméstico para remoção de verniz e esmalte de unhas. A Figura 2.29 mostra modelos de preenchimento do espaço para o ácido acético e para a acetona. Você encontrará outras moléculas orgânicas em todo o livro e deverá observar o número de átomos de carbono envolvidos e os outros tipos de átomos aos quais o carbono está ligado. Como ressaltado anteriormente, apresentaremos uma abordagem mais completa da química orgânica no Capítulo 25.

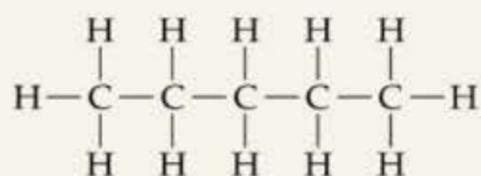
Figura 2.29 Modelos de preenchimento de espaço do (a) ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e (b) da acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).



COMO FAZER 2.16

Considere o alcano chamado *pentano*. (a) Supondo que os átomos de carbono estejam em uma linha reta, escreva uma fórmula estrutural para o pentano. (b) Qual a fórmula molecular para o pentano?

Solução (a) Os alcanos contêm apenas carbono e hidrogênio e cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos. O nome pentano contém o prefixo *penta-* (Tabela 2.6), de forma que podemos admitir que o pentano contém cinco átomos de carbono ligados em uma cadeia. Se adicionamos átomos de hidrogênio o suficiente para que cada átomo de carbono faça quatro ligações, teremos a seguinte fórmula estrutural:



Esta forma do pentano é geralmente chamada *n*-pentano, onde o *n*- significa 'normal' porque todos os cinco átomos de carbono estão em uma linha na fórmula estrutural.

(b) Com a fórmula estrutural escrita, podemos determinar a fórmula molecular contando os átomos presentes. Assim, *n*-pentano tem a fórmula C_5H_{12} .

PRATIQUE

Butano é um alcano com quatro átomos de carbono. (a) Qual é a fórmula molecular do butano? (b) Qual é o nome e a fórmula molecular de um álcool derivado do butano?

Respostas: (a) C_4H_{10} ; (b) butanol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Resumo e termos-chave

Seções 2.1 e 2.2 Átomos são os componentes básicos da matéria; eles são as menores unidades de um elemento que podem se combinar com outros elementos. Os átomos são compostos de partes ainda menores chamadas **partículas subatômicas**. Algumas dessas partículas são carregadas e seguem o comportamento usual de partículas carregadas: partículas com a mesma carga se repelem, enquanto partículas com cargas diferentes se atraem. Abordamos alguns dos mais importantes experimentos que levaram à descoberta e à caracterização das partículas subatômicas. Os experimentos de Thomson sobre o comportamento dos **raios catódicos** em campos magnéticos e elétricos proporcionaram a descoberta do elétron e permitiram que sua razão carga–massa fosse medida; o experimento da gota de óleo de Millikan determinou a carga do elétron; a descoberta de Becquerel sobre **radioatividade**, a emissão espontânea de radiação pelos átomos, forneceu mais evidências de que o átomo tinha uma subestrutura; e os estudos de Rutherford de como uma película fina de metal desviava partículas α mostrou que o átomo tinha um **núcleo** denso, carregado positivamente.

Seção 2.3 Os átomos têm um núcleo que contém **prótons** e **nêutrons**; os **elétrons** movimentam-se no espaço ao redor do núcleo. O valor da carga do elétron, $1,62 \times 10^{-19}$ C, é chamado **carga eletrônica**. As cargas das partículas são geralmente representadas por múltiplos dessa carga; logo, um elétron tem carga 1– e um próton, carga 1+. As massas dos átomos são quase sempre expressas em termos de **unidades de massa atômica** ($1 u = 1,66054 \times 10^{-24}$ g). As dimensões dos átomos são normalmente expressas em angströms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m).

Os elementos podem ser classificados pelo **número atômico**, o número de prótons no núcleo de um átomo. Todos os átomos de um elemento qualquer têm o mesmo número atômico. O **número de massa** de um átomo é a soma dos números de prótons e nêutrons. Os átomos de um mesmo elemento com número de massa diferente são conhecidos como **isótopos**. Um átomo de um isótopo específico é chamado **nuclídeo**.

Seção 2.4 A escala de massa atômica é definida atribuindo-se a massa exata de $12 u$ a um átomo de ^{12}C . O **peso atômico** (média da massa atômica) de um elemento pode ser calculado a partir das abundâncias relativas dos isótopos desse elemento. O **espectrômetro de massa** fornece a mais direta e acurada maneira de medir experimentalmente os pesos atômicos (e moleculares).

Seção 2.5 A **tabela periódica** é a organização dos elementos em ordem crescente de número atômico. Elementos com propriedades semelhantes são colocados nas colunas verticais. Os elementos em uma mesma coluna são conhecidos como **grupo** periódico. Os **elementos metálicos**, que correspondem à maioria, dominam o lado esquerdo e o meio da tabela; os **ele-**

mentos não-metálicos estão localizados no lado direito superior. Muitos dos elementos localizados na linha que separa os metais dos não-metais são **metalóides**.

Seção 2.6 Os átomos podem se combinar para formar **moléculas**. Compostos constituídos de moléculas (**compostos moleculares**) normalmente contêm apenas elementos não-metálicos. Uma molécula formada por dois átomos é chamada **molécula diatômica**. A composição de uma substância é dada por sua **fórmula química**. Uma substância molecular pode ser representada por sua **fórmula mínima**, que dá os números relativos de átomos de cada tipo. Entretanto, é geralmente representada pela **fórmula molecular**, que dá os números exatos de cada tipo de átomo em uma molécula. As **fórmulas estruturais** mostram a maneira como os átomos estão ligados na molécula. Os modelos de bola e palito e de preenchimento de espaço são muito usados para representar as moléculas.

Seção 2.7 Os átomos podem ganhar ou perder elétrons, formando partículas carregadas chamadas **íons**. Os metais tendem a perder elétrons, tornando-se íons carregados positivamente (**cátions**). Os não-metais tendem a ganhar elétrons, formando íons carregados negativamente (**ânions**). Uma vez que **compostos iônicos** são eletricamente neutros, contendo tanto cátions quanto ânions, eles em geral contêm elementos metálicos e não-metálicos. Os átomos ligados entre si, como em uma molécula, mas com carga líquida, são chamados **íons poliatômicos**. As fórmulas químicas usadas para compostos iônicos são fórmulas mínimas, que podem ser rapidamente escritas se as cargas dos íons são conhecidas. A carga total positiva dos cátions em um composto iônico é igual à carga total negativa dos ânions.

Seção 2.8 O conjunto de regras usado para dar nomes aos compostos químicos é chamado **nomenclatura química**. Estudamos as regras sistemáticas adotadas para dar nome a três classes de substâncias inorgânicas: compostos iônicos, ácidos e compostos moleculares binários. Ao dar nome a um composto iônico, o ânion é nomeado antes do cátion. Os cátions formados de átomos metálicos apresentam o mesmo nome do metal precedidos da preposição *de*. Se o metal pode formar cátions com diferentes cargas, a carga é indicada usando números romanos. Ânions monoatômicos recebem nomes com terminação *-eto*. Ânions poliatômicos contendo oxigênio e outro elemento (**oxiânions**) recebem nomes terminados em *-ato* ou *-ito*.

Seção 2.9 A **química orgânica** é o estudo dos compostos que contêm carbono. A classe mais simples de moléculas orgânicas é a dos **hidrocarbonetos**, os quais contêm somente carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos a que cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos são chamados **alcanos**. Os alcanos têm nomes que terminam em *-ano*, como em *metano* e *etano*.

Os outros compostos orgânicos são formados quando um átomo de H de um hidrocarboneto é substituído por um grupo funcional. Um **álcool**, por exemplo, é um composto no qual um átomo de H de um hidrocarboneto

é substituído por um grupo funcional OH. Os alcoóis têm nomes que terminam em *-ol*, como metanol e etanol. Outras moléculas orgânicas têm ligações múltiplas entre um átomo de carbono e outros átomos.

Exercícios

Teoria atômica e a descoberta da estrutura atômica

- 2.1** Como a teoria atômica de Dalton considera o fato de que quando 1,000 g de água decompõe-se em seus elementos, obtêm-se 0,111 g de hidrogênio e 0,889 g de oxigênio independentemente de qual for a origem da água?
- 2.2** Sulfeto de hidrogênio é composto de dois elementos: hidrogênio e enxofre. Em um experimento, 6,500 g de sulfeto de hidrogênio decompõem-se completamente em seus elementos. **(a)** Se 0,384 g de hidrogênio é obtido nesse experimento, quantos gramas de enxofre devem ser obtidos? **(b)** Qual a lei fundamental que o experimento demonstra? **(c)** Como essa lei é explicada pela teoria atômica de Dalton?
- 2.3** Um químico descobre que 30,82 g de nitrogênio reagem com 17,60 g, 35,20 g, 70,40 g ou 88,00 g de oxigênio para formar quatro compostos diferentes. **(a)** Calcule a massa de oxigênio por grama de nitrogênio em cada composto. **(b)** Como os números do item **(a)** confirmam a teoria atômica de Dalton?
- 2.4** Em uma série de experimentos, um químico preparou três compostos diferentes que contêm apenas iodo e flúor e determinou a massa de cada elemento em cada composto:

Composto	Massa de iodo (g)	Massa de flúor (g)
1	4,75	3,56
2	7,64	3,43
3	9,41	9,86

- (a)** Calcule a massa de flúor por grama de iodo em cada composto. **(b)** Como os números do item **(a)** confirmam a teoria atômica?
- 2.5** Faça um resumo das evidências usadas por J. J. Thomson para deduzir que os raios catódicos constituem-se de partículas carregadas negativamente.
- 2.6** Uma partícula carregada negativamente é arremessada entre duas placas carregadas eletricamente, como ilustrado na Figura 2.8. **(a)** Por que o caminho da partícula carregada é curvo? **(b)** Com o aumento da carga você espera que a curvatura aumente, diminua ou permaneça a mesma? **(c)** Com o aumento da massa das partículas, mantendo-se suas velocidades inalteradas, você espera que a curvatura aumente, diminua ou permaneça a mes-

- ma? **(d)** Uma partícula desconhecida é lançada através do aparelho. Seu caminho é desviado na direção oposta da partícula carregada negativamente, por um pequeno valor. O que você pode concluir sobre essa partícula desconhecida?
- 2.7** **(a)** Qual é o objetivo da fonte de raios X no experimento da gota de óleo de Millikan (Figura 2.5)? **(b)** Como mostrado na Figura 2.5, a placa carregada positivamente está acima da placa carregada negativamente. Qual seria o efeito na velocidade das gotas de óleo que estão descendo se as cargas nas placas fossem invertidas (negativa acima da positiva)? **(c)** Em sua série original de experimentos, Millikan mediu a carga em 58 gotas de óleo separadas. Por que você acha que ele escolheu tantas gotas antes de chegar às suas conclusões finais?
- 2.8** Millikan determinou a carga no elétron com o estudo das cargas estáticas nas gotas de óleo que caíam em um campo elétrico. Uma estudante realizou esse experimento usando várias gotas de óleo para suas medidas e calculou as cargas nessas gotas obtendo os seguintes dados:

Gotas	Carga calculada (C)
A	$1,60 \times 10^{-19}$
B	$3,15 \times 10^{-19}$
C	$4,81 \times 10^{-19}$
D	$6,31 \times 10^{-19}$

- (a)** Qual o significado do fato de as gotas carregarem cargas diferentes? **(b)** A que conclusão o estudante pode chegar a partir desses dados, no que diz respeito à carga do elétron? **(c)** Qual valor (e com quantos algarismos significativos) ele deverá informar para a carga eletrônica?
- 2.9** **(a)** Na Figura 2.8, os raios γ não são desviados por um campo elétrico. O que você pode concluir sobre a radiação γ a partir dessa observação? **(b)** Por que os raios α e β são desviados em direções opostas por um campo elétrico, como ilustrado na Figura 2.8?
- 2.10** Por que o modelo nuclear de Rutherford para o átomo é mais consistente com os resultados de seus experimentos de dispersão de partículas α do que o modelo de 'pudding de ameixa' de Thomson?

A visão moderna da estrutura atômica; pesos atômicos

- 2.11** O raio de um átomo de criptônio (Kr) é aproximadamente 1,9 Å. **(a)** Expresse essa distância em nanômetros (nm) e em picômetros (pm). **(b)** Quantos átomos de criptônio você teria de alinhar para perfazer uma distância de 1,0 mm? **(c)** Se assumirmos que o átomo é uma esfera, qual o volume em cm^3 de apenas um átomo de Kr?
- 2.12** Um átomo de ródio (Rh) tem um diâmetro de aproximadamente $2,5 \times 10^{-8}$ cm. **(a)** Qual o raio de um átomo de ródio em angström (Å) e em metros (m)? **(b)** Quantos átomos de ródio teriam de ser colocados lado a lado para perfazer uma distância de $6,0 \mu\text{m}$? **(c)** Se considerarmos que o átomo é uma esfera, qual o volume em m^3 de apenas um átomo de Rh?
- 2.13** Sem consultar a Tabela 2.1, responda às seguintes questões: **(a)** Quais as principais partículas subatômicas de um átomo? **(b)** Qual a carga, em unidades de carga eletrônica, de cada uma das partículas? **(c)** Quais das partículas é a mais pesada? Qual é a menos pesada?
- 2.14** Determine se cada uma das seguintes afirmações é verdadeira ou falsa; se for falsa, corrija a afirmação para torná-la verdadeira: **(a)** O núcleo tem a maior parte da massa e constitui a maior parte do volume de um átomo; **(b)** todo átomo de um elemento qualquer tem o mesmo número de prótons; **(c)** o número de elétrons em um átomo é igual ao seu número de nêutrons; **(d)** os prótons no núcleo do átomo de hélio são mantidos juntos por uma força chamada força nuclear forte.
- 2.15** Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem nos seguintes átomos: **(a)** ^{28}Si ; **(b)** ^{60}Ni ; **(c)** ^{85}Rb ; **(d)** ^{128}Xe ; **(e)** ^{195}Pt ; **(f)** ^{238}U ?
- 2.16** Cada um dos seguintes nuclídeos é usado em medicina. Indique o número de prótons e nêutrons em cada nuclídeo: **(a)** fósforo-32; **(b)** cromo-51; **(c)** cobalto-60; **(d)** tecnécio-99; **(e)** iodo-131; **(f)** tálio-201.
- 2.17** Preencha as lacunas da seguinte tabela, supondo que cada coluna represente um átomo neutro:

Símbolo	^{52}Cr				
Prótons		33			77
Nêutrons		42	20		
Elétrons			20	86	
Nº de massa				222	193

- 2.18** Preencha as lacunas da seguinte tabela admitindo que cada coluna represente um átomo neutro:

Símbolo	^{121}Sb				
Prótons		38			94
Nêutrons		50	108		
Elétrons			74	57	
Nº de massa				139	239

- 2.19** Escreva o símbolo correto, com índice superior e índice inferior, para cada um dos seguintes elementos. Use a lista de elementos no encarte deste livro quando for necessário: **(a)** o nuclídeo do háfnio que contém 107 nêutrons; **(b)** o isótopo do argônio com número de massa 40; **(c)** uma partícula α ?; **(d)** o isótopo do índio com número de massa 115; **(e)** o nuclídeo de silício que tem um número igual de prótons e nêutrons.

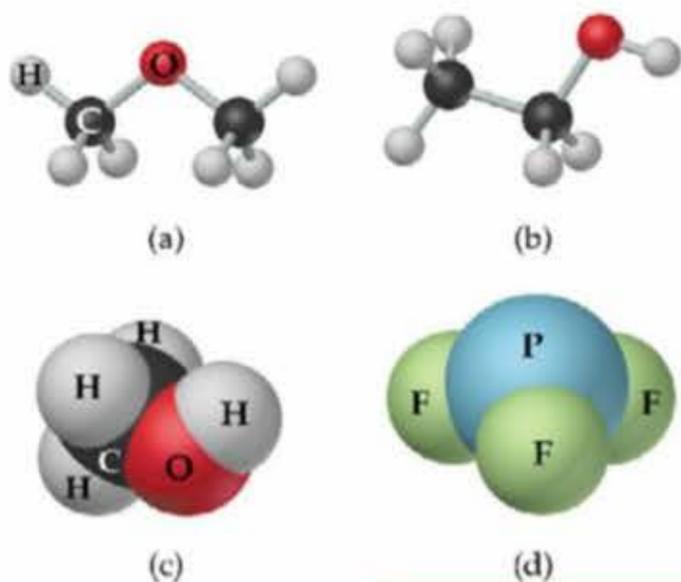
- 2.20** Uma forma de se compreender a evolução da Terra é medindo as quantidades de certos nuclídeos nas rochas. Uma quantidade medida recentemente é a razão entre o ^{129}Xe e o ^{130}Xe em alguns minerais. De que forma esses nuclídeos diferem entre si e em quais aspectos eles são iguais?
- 2.21** **(a)** Qual isótopo é usado como padrão para estabelecer a escala de massa atômica? **(b)** A massa atômica do cloro é descrita como 35,5; no entanto, nenhum átomo de cloro tem massa de 35,5 u. Explique.
- 2.22** **(a)** Qual a massa em u de um átomo de carbono-12? **(b)** Por que a massa atômica do carbono é dada como 12,011 na tabela dos elementos e na tabela periódica no encarte deste livro?
- 2.23** O elemento chumbo (Pb) compõe-se de quatro isótopos encontrados na natureza com massas de 203,97302, 205,97444, 206,97587 e 207,97663 u. A abundância relativa desses quatro isótopos são 1,4, 24,1, 22,1 e 52,4%, respectivamente. A partir desses dados, calcule a massa atômica média do chumbo.
- 2.24** Apenas dois isótopos do cobre são encontrados na natureza, ^{63}Cu (massa = 62,9296 u; 69,17% de abundância) e ^{65}Cu (massa = 64,9278 u; 30,83% de abundância). Calcule o peso atômico (massa atômica média) do cobre.
- 2.25** **(a)** Qual o princípio básico que relaciona a espectrometria de massa com os experimentos de raios catódicos de Thomson (Figura 2.4)? **(b)** Quais as legendas nos eixos de um espectro de massa? **(c)** Para se obter o espectro de massa de um átomo, ele deve primeiro perder ou ganhar um ou mais elétrons. Qual a razão disso?
- 2.26** O espectrômetro de massa da Figura 2.13 tem um ímã como um de seus componentes. Qual a finalidade desse ímã? **(b)** A massa atômica do Cl é 35,5 u. Entretanto, o espectro de massa do Cl (Figura 2.14) não mostra um pico correspondente a ela. Explique. **(c)** Um espectro de massa de átomos de fósforo (P) mostra apenas um pico correspondente à massa 31. O que você pode concluir dessa observação?
- 2.27** O magnésio encontrado na natureza tem as seguintes abundâncias isotópicas:

Isótopo	Abundância	Massa
^{24}Mg	78,99%	23,98504
^{25}Mg	10,00%	24,98584
^{26}Mg	11,01%	25,98259

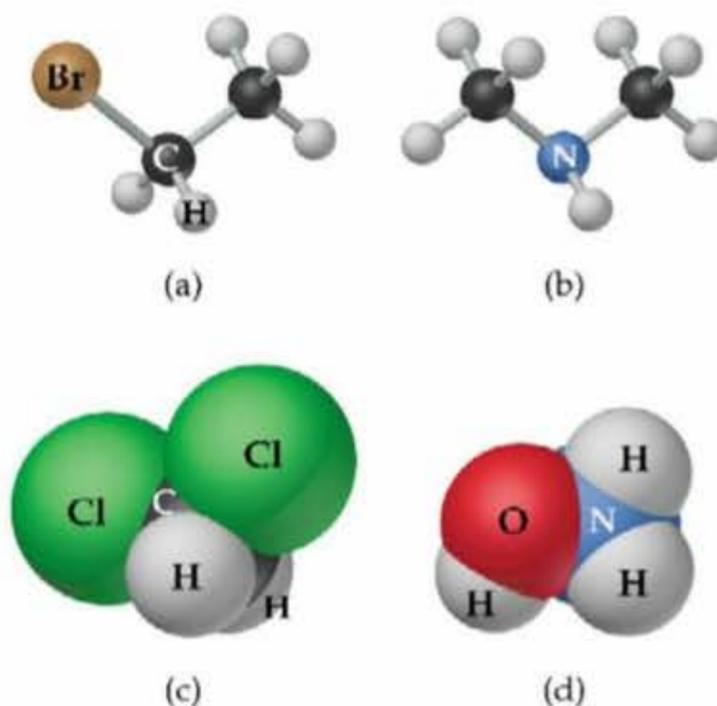
- (a)** Qual a massa atômica média do Mg? **(b)** Esboce o espectro de massa do Mg.
- 2.28** A espectrometria de massa é mais comumente aplicada para moléculas do que para átomos. Veremos no Capítulo 3 que o *peso molecular* é a soma dos pesos atômicos dos átomos na molécula. O espectro de massa do H_2 é obtido sob condições que evitam a decomposição dos átomos de H. Os dois isótopos de hidrogênio encontrados na natureza são ^1H (massa = 1,00783 u; 99,9885% de abundância) e ^2H (massa = 2,01410 u; 0,0115% de abundância). **(a)** Quantos picos o espectro de massa tem? **(b)** Dê as massas atômicas relativas de cada um desses picos. **(c)** Qual pico será o maior e qual será o menor?

A tabela periódica; moléculas e íons

- 2.29 Para cada um dos seguintes elementos, escreva o símbolo químico respectivo, localize-o na tabela periódica e indique se é um metal, metalóide ou não-metal: (a) prata; (b) hélio; (c) fósforo; (d) cádmio; (e) cálcio; (f) bromo; (g) arsênio.
- 2.30 Localize cada um dos seguintes elementos na tabela periódica, indique se é um metal, metalóide ou não-metal e dê o nome do elemento: (a) Li; (b) Sc; (c) Ge; (d) Yb; (e) Mn; (f) Au; (g) Te.
- 2.31 Para cada um dos seguintes elementos, escreva o símbolo químico respectivo, determine o nome do grupo ao qual ele pertence (Tabela 2.3) e indique se é um metal, um metalóide ou um não-metal: (a) potássio; (b) iodo; (c) magnésio; (d) argônio; (e) enxofre.
- 2.32 Os elementos do grupo 4A mostram uma mudança interessante nas propriedades com o aumento do período. Dê o nome e o símbolo químico de cada elemento no grupo e classifique-o como não-metal, metalóide ou metal.
- 2.33 O que podemos dizer sobre um composto quando conhecemos sua fórmula mínima? Que informação adicional é transmitida pela fórmula molecular? E pela fórmula estrutural? Explique cada caso.
- 2.34 Dois compostos têm a mesma fórmula mínima. Uma substância é um gás, e a outra, um líquido viscoso. Como é possível duas substâncias com a mesma fórmula mínima possuírem propriedades notadamente diferentes?
- 2.35 Determine as fórmulas molecular e mínima dos termos seguintes: (a) o solvente orgânico *benzeno*, que possui seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio. (b) O composto *tetracloreto de silício*, que possui um átomo de silício e quatro de cloro e é usado na fabricação de chips de computador.
- 2.36 Escreva as fórmulas molecular e mínima dos termos seguintes: (a) a substância reativa *diborano*, que tem dois átomos de boro e seis átomos de hidrogênio; (b) o açúcar chamado *glicose*, que possui seis átomos de carbono, doze átomos de hidrogênio e seis de oxigênio.
- 2.37 Quantos átomos de hidrogênio existem em cada uma das fórmulas: (a) C_2H_5OH ; (b) $Ca(CH_3COO)_2$; (c) $(NH_4)_3PO_4$?
- 2.38 Quantos dos átomos indicados estão representados por cada fórmula química: (a) átomos de carbono em $C_2H_5COOCH_3$; (b) átomos de oxigênio em $Ca(ClO_3)_2$; (c) átomos de hidrogênio em $(NH_4)_2HPO_4$?
- 2.39 Escreva as fórmulas molecular e estrutural para os compostos representados pelos seguintes modelos moleculares:



- 2.40 Escreva as fórmulas molecular e estrutural para os compostos representados pelos seguintes modelos moleculares:



- 2.41 Escreva a fórmula mínima que corresponde a cada uma das seguintes fórmulas moleculares: (a) Al_2Br_6 ; (b) C_8H_{10} ; (c) $C_4H_8O_2$; (d) P_4O_{10} ; (e) $C_6H_4Cl_2$; (f) $B_3N_3H_6$.
- 2.42 Na lista seguinte, encontre os grupos de compostos que têm a mesma fórmula mínima: C_2H_2 , N_2O_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , NO_2 , C_3H_6 , C_4H_8 .
- 2.43 Cada um dos seguintes elementos é capaz de formar um íon em reações químicas. Recorrendo a uma tabela periódica, determine a carga do íon mais estável de cada um deles: (a) Al; (b) Ca; (c) S; (d) I; (e) Cs.
- 2.44 Usando a tabela periódica, determine a carga dos íons dos seguintes elementos: (a) Sc; (b) Sr; (c) P; (d) K; (e) F.
- 2.45 Usando a tabela periódica para guiá-lo, determine a fórmula e o nome dos compostos formados pelos seguintes elementos: (a) Ga e F; (b) Li e H; (c) Al e I; (d) K e S.
- 2.46 A carga mais comum associada com a prata em seus compostos é $1+$. Indique as fórmulas mínimas que você esperaria para os compostos formados entre Ag e (a) iodo; (b) enxofre; (c) flúor.
- 2.47 Determine a fórmula mínima para os compostos iônicos formados por: (a) Ca^{2+} e Br^- ; (b) NH_4^+ e Cl^- ; (c) Al^{3+} e $C_2H_3O_2^-$; (d) K^+ e SO_4^{2-} ; (e) Mg^{2+} e PO_4^{3-} .
- 2.48 Determine as fórmulas químicas dos compostos formados pelos seguintes pares de íons: (a) NH_4^+ e SO_4^{2-} ; (b) Cu^+ e S^{2-} ; (c) La^{3+} e F^- ; (d) Ca^{2+} e PO_4^{3-} ; (e) Hg_2^{2+} e CO_3^{2-} .
- 2.49 Determine se cada um dos seguintes compostos é molecular ou iônico: (a) B_2H_6 ; (b) CH_3OH ; (c) $LiNO_3$; (d) Sc_2O_3 ; (e) $CsBr$; (f) $NOCl$; (g) NF_3 ; (h) Ag_2SO_4 .
- 2.50 Quais dos seguintes compostos são iônicos e quais são moleculares: (a) PF_5 ; (b) NaI ; (c) SCl_2 ; (d) $Ca(NO_3)_2$; (e) $FeCl_3$; (f) LaP ; (g) $CoCO_3$; (h) N_2O_4 ?

Nomenclatura de compostos inorgânicos; moléculas orgânicas

- 2.51** Dê a fórmula química para: (a) íon cloreto; (b) íon clorato; (c) íon perclorato; (d) íon hipoclorito.
- 2.52** Selênio, um elemento nutricionalmente necessário em quantidades mínimas, forma compostos análogos ao enxofre. Dê nome aos seguintes íons: (a) SeO_4^{2-} ; (b) Se^{2-} ; (c) HSe^- ; (d) HSeO_3^- .
- 2.53** Dê nome aos seguintes compostos iônicos: (a) AlF_3 ; (b) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; (c) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; (d) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; (e) Li_3PO_4 ; (f) Hg_2S ; (g) $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$; (h) $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$; (i) K_2CrO_4 ; (j) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 2.54** Dê nome aos seguintes compostos iônicos: (a) Li_2O ; (b) $\text{Fe}(\text{CO}_3)_3$; (c) NaClO ; (d) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$; (e) $\text{Sr}(\text{CN})_2$; (f) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; (g) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; (h) NaH_2PO_4 ; (i) KMnO_4 ; (j) $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 2.55** Escreva a fórmula química para os seguintes compostos: (a) óxido de cobre(I); (b) peróxido de potássio; (c) hidróxido de alumínio; (d) nitrato de zinco; (e) brometo de mercúrio(I); (f) carbonato de ferro(III); (g) hipobromito de sódio.
- 2.56** Dê a fórmula química para cada um dos seguintes compostos iônicos: (a) dicromato de potássio; (b) nitrato de cobalto(II); (c) acetato de cromo(III); (d) hidreto de sódio; (e) hidrogenocarbonato de cálcio; (f) bromato de bário; (g) perclorato de cobre(II).
- 2.57** Dê o nome ou a fórmula química, como apropriado, para cada um dos seguintes ácidos: (a) HBrO_3 ; (b) HBr ; (c) H_3PO_4 ; (d) ácido hipocloroso; (e) ácido iódico; (f) ácido sulfuroso.
- 2.58** Dê o nome ou a fórmula química, como apropriado, para cada um dos seguintes ácidos: (a) ácido bromídrico; (b) ácido sulfídrico; (c) ácido nitroso; (d) H_2CO_3 ; (e) HClO_3 ; (f) $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
- 2.59** Dê o nome ou a fórmula química, como apropriado, para cada uma das seguintes substâncias moleculares: (a) SF_6 ; (b) IF_5 ; (c) XeO_3 ; (d) tetróxido de dinitrogênio; (e) cianeto de hidrogênio; (f) hexassulfeto de tetrafósforo.
- 2.60** Os óxidos de nitrogênio são componentes muito importantes na determinação da poluição urbana. Dê o nome de cada um dos seguintes compostos: (a) N_2O ; (b) NO ; (c) NO_2 ; (d) N_2O_5 ; (e) N_2O_4 .
- 2.61** Escreva a fórmula química para cada uma das substâncias químicas mencionadas nas seguintes descrições (use o encarte deste livro para encontrar os símbolos dos elementos que você não conhece): (a) carbonato de zinco pode ser aquecido para formar óxido de zinco e dióxido de carbono. (b) Tratamento de dióxido de silício com ácido fluorídrico forma tetrafluoreto de silício e água. (c) Dióxido de enxofre reage com água para formar ácido sulfuroso. (d) A substância fosfeto de hidrogênio, geralmente chamada de fosfina, é um gás tóxico. (e) Ácido perclórico reage com cádmio para formar perclorato de cádmio(II). (f) Brometo de vanádio(III) é um sólido colorido.
- 2.62** Suponha que você encontre as seguintes frases na sua leitura. Qual é a fórmula química para cada substância mencionada? (a) Hidrogeno carbonato de sódio é usado como desodorante. (b) Hipoclorito de cálcio é usado em algumas soluções alvejantes. (c) Cianeto de hidrogênio é um gás muito venenoso. (d) Hidróxido de magnésio é usado como purgante. (e) Fluoreto de estanho(II) vem sendo utilizado como aditivo de fluoreto em pastas de dente. (f) Quando se trata sulfeto de cádmio com ácido sulfúrico, vapores de sulfeto de hidrogênio são despreendidos.
- 2.63** (a) O que é um hidrocarboneto? (b) Todos os hidrocarbonetos são alcanos? (c) Escreva a fórmula estrutural do etano (C_2H_6). (d) *n*-butano é o alcano com quatro átomos de carbono alinhados. Escreva a fórmula estrutural desse composto e determine suas fórmulas molecular e mínima.
- 2.64** (a) Qual a terminação usada nos nomes dos alcanos? (b) Todos os alcanos são hidrocarbonetos? (c) Escreva a fórmula estrutural para o propano (C_3H_8). (d) *n*-hexano é um alcano com todos os seus átomos de carbono em uma linha. Escreva a fórmula estrutural para esse composto e determine suas fórmulas molecular e mínima. (Dica: Talvez você precise consultar a Tabela 2.6.)
- 2.65** (a) O que é um grupo funcional? (b) Qual o grupo funcional que caracteriza um álcool? (c) Referindo-se ao Exercício 2.63, escreva a fórmula estrutural do *n*-butanol, o álcool resultante da substituição em um átomo de carbono de uma das pontas do *n*-butano.
- 2.66** (a) O que etano, etanol e etileno têm em comum? (b) Qual a diferença entre 1-propanol e propano? (c) Com base na fórmula estrutural para o ácido etanóico apresentada no texto, proponha uma fórmula estrutural para o ácido propanóico. Qual sua fórmula molecular?

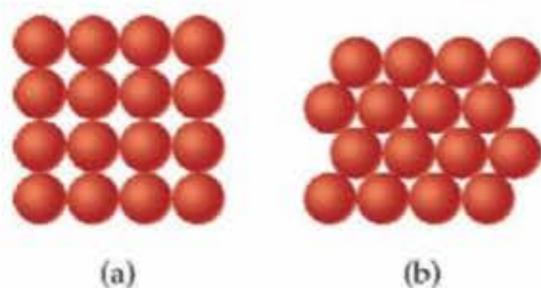
Exercícios adicionais

- 2.67** Descreva a principal contribuição para a ciência de cada um dos seguintes cientistas: (a) Dalton; (b) Thomson; (c) Millikan; (d) Rutherford.
- [2.68]** Suponha que um cientista repita o experimento da gota de óleo de Millikan, mas relate as cargas nas gotas usando uma unidade não usual (e imaginária) chamada *warmomb* (wa). Ele obtém os seguintes dados para quatro das gotas:

Gota	Carga calculada (wa)
A	$3,84 \times 10^{-8}$
B	$4,80 \times 10^{-8}$
C	$2,88 \times 10^{-8}$
D	$8,64 \times 10^{-8}$

- (a) Se todas as gotas tiverem o mesmo tamanho, qual cairá mais lentamente através do aparelho? (b) A partir desses dados, qual a melhor escolha para a carga do elétron em *warmombs*? (c) Com base na resposta do item (b), quantos elétrons existem em cada gota? (d) Qual é o fator de conversão entre *warmombs* e coulombs?
- 2.69** O que é radioatividade? Mostre se você concorda ou discorda da seguinte afirmação, e dê suas razões: a descoberta da radioatividade por Henri Becquerel mostra que o átomo não é indivisível como se acreditou por tanto tempo.
- 2.70** Como Rutherford interpretou as seguintes observações feitas durante seus experimentos de dispersão de partículas α ? (a) A maioria das partículas α não é muito desviada quando passava pela película de ouro. (b) Poucas partículas α eram desviadas com um ângulo muito

- grande. (c) Quais diferenças você esperaria se fosse usado uma película de berílio em vez de uma película de ouro no experimento de dispersão de partículas α ?
- [2.71] Uma partícula α é o núcleo de um átomo de ^4He . (a) Quantos prótons e nêutrons existem em uma partícula α ? (b) Que força mantém os prótons e nêutrons juntos em uma partícula α ? (c) Qual é a carga, em unidades de carga eletrônica, em uma partícula α ? (d) A relação carga-massa de uma partícula α é $4,8224 \times 10^4 \text{ C/g}$. Baseado na carga da partícula, calcule sua massa em gramas e em u . (e) Usando os dados da Tabela 2.1, compare sua resposta ao item (d) com a soma das massas de uma partícula subatômica individual. Você pode explicar a diferença na massa? (Se não, abordaremos tais diferenças de massa com mais detalhes no Capítulo 21.)
- 2.72 A abundância natural do ^3He é 0,000137%. (a) Quantos prótons, nêutrons e elétrons existem em um átomo de ^3He ? (b) Com base na soma das massas de suas partículas subatômicas, qual você espera ser mais pesado, um átomo de ^3He ou um de ^3H (também chamado de *trítio*)? (c) Com base em sua resposta para o item (b), que precisão seria necessária para um espectrômetro de massa ser capaz de diferenciar entre os picos relativos ao $^3\text{He}^+$ e $^3\text{H}^+$?
- 2.73 Um cubo de ouro que tem 1,00 cm de lado tem massa de 19,3 g. Um único átomo de ouro tem massa de 197,0 u . (a) Quantos átomos de ouro há nesse cubo? (b) A partir da informação dada, calcule o diâmetro em Å de um único átomo de ouro. (c) Quais suposições você fez para chegar à resposta do item (b)?
- 2.74 O diâmetro do átomo de rubídio é 4,95 Å. Consideraremos duas maneiras diferentes de colocar os átomos em uma superfície. No arranjo A, todos os átomos estão alinhados uns com os outros. O arranjo B é chamado arranjo de *empacotamento denso* porque os átomos situam-se nas *depressões* formadas pela fileira de átomos anterior:



- (a) Usando o arranjo A, quantos átomos de Rb poderiam ser colocados em uma superfície quadrática que tem 1,0 cm de lado? (b) Quantos átomos de Rb poderiam ser colocados em uma superfície quadrática de 1,0 cm de lado usando o arranjo B? (c) Qual o fator de aumento no número de átomos quando se muda do arranjo B para o arranjo A? Se passarmos para três dimensões, qual arranjo levaria a uma maior densidade para o metal Rb?
- 2.75 (a) Aceitando as dimensões do núcleo e do átomo mostradas na Figura 2.12, qual fração do *volume* de um átomo é ocupada pelo núcleo? (b) Usando a massa do próton da Tabela 2.1 e admitindo que seu diâmetro é $1,0 \times 10^{-15} \text{ m}$, calcule a densidade de um próton em g/cm^3 .

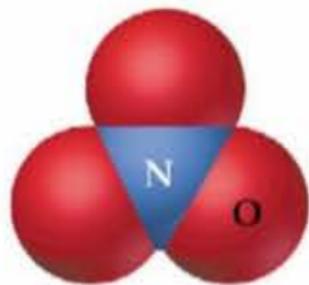
- 2.76 O elemento oxigênio tem três isótopos naturais, com 8, 9 e 10 nêutrons no núcleo, respectivamente. (a) Escreva os símbolos químicos completos para esses três isótopos. (b) Descreva as semelhanças e diferenças entre os três tipos de átomos de oxigênio.
- 2.77 Os químicos normalmente usam o termo *massa atômica* em vez de *massa atômica média*. Mencionamos no texto que o último termo é mais correto. Considerando as unidades de peso e massa, você pode explicar por que esse termo é mais correto?
- 2.78 O gálio constitui-se de dois isótopos naturais com massas de 68,926 e 70,925 u . (a) Quantos prótons e quantos nêutrons existem no núcleo de cada isótopo? Escreva o símbolo atômico completo para cada um, mostrando o número atômico e o número de massa. (b) A massa atômica média do gálio é 69,72 u . Calcule a abundância de cada isótopo.
- [2.79] Usando uma referência apropriada como, por exemplo, o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, procure as seguintes informações para o níquel: (a) o número de isótopos conhecidos; (b) as massas atômicas (em u) e a abundância dos cinco isótopos mais abundantes.
- [2.80] Existem dois isótopos diferentes para os átomos de bromo. Sob condições normais, bromo elementar consiste de moléculas de Br_2 (Figura 2.19) e a massa de uma molécula de Br_2 é a soma das massas de dois átomos em uma molécula. O espectro de massa de Br_2 consiste de três picos:

Massa (u)	Tamanho relativo
157,836	0,2569
159,834	0,4999
161,832	0,2431

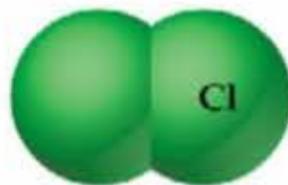
- (a) Qual a origem de cada pico (qual a constituição de cada isótopo)? (b) Qual a massa de cada isótopo? (c) Determine a massa molecular média de uma molécula de Br_2 . (d) Determine a massa atômica média de um átomo de bromo. (e) Calcule as abundâncias dos dois isótopos.
- 2.81 É comum em espectrometria de massa admitir que a massa de um cátion é igual à massa do átomo que lhe deu origem. (a) Usando os dados da Tabela 2.1, determine o número de algarismos significativos que deve ser relatado antes que a diferença nas massas de ^1H e $^1\text{H}^+$ seja considerável. (b) Qual porcentagem da massa de um átomo de ^1H o elétron representa?
- 2.82 *Bronze* é uma liga metálica geralmente usada para aplicações decorativas e em escultura. Um bronze típico compõe-se de cobre, estanho e zinco com quantidades inferiores de fósforo e chumbo. Localize cada um desses cinco elementos na tabela periódica, escreva seus símbolos e identifique o grupo da tabela periódica ao qual eles pertencem.
- 2.83 A partir da seguinte lista de elementos — Ar, H, Ga, Al, Ca, Br, Ge, K, O — escolha aquele que melhor se encaixa em cada descrição; use cada elemento apenas uma vez: (a) metal alcalino; (b) metal alcalino terroso; (c) gás nobre; (d) halogênio; (e) metalóide; (f) não-metal listado no grupo 1A; (g) metal que forma um íon

3+; (h) não-metal que forma um íon 2-; (i) elemento parecido com o alumínio.

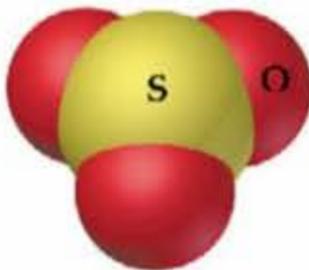
- 2.84 Os primeiros átomos de seabórgio (Sg) foram identificados em 1974. O isótopo de Sg com maior meia-vida tem um número de massa de 266. (a) Quantos prótons, elétrons e nêutrons existem no nuclídeo de ^{266}Sg ? (b) Os átomos de Sg são muito instáveis e torna-se difícil estudar as propriedades desse elemento. Baseado na posição do Sg na tabela periódica, com qual elemento ele mais se parece em suas propriedades químicas?
- 2.85 Entre as estruturas moleculares aqui apresentadas, identifique a que corresponde a cada uma das seguintes espécies: (a) gás cloro; (b) propano, C_3H_8 ; (c) íon nitrato; (d) trióxido de enxofre; (e) cloreto de metila, CH_3Cl .



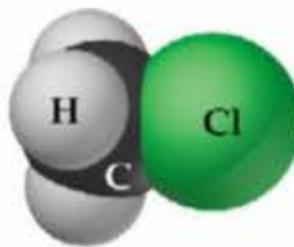
(i)



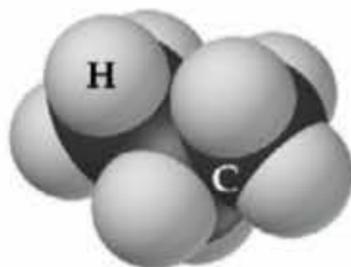
(ii)



(iii)



(iv)



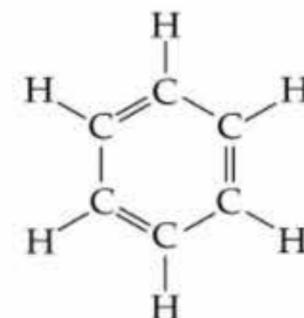
(v)

2.86 Preencha as lacunas da seguinte tabela:

Símbolo	$^{102}\text{Ru}^{3+}$				Ce
Prótons		34	76		
Nêutrons		46	116	74	82
Elétrons		36		54	
Carga líquida			2+	1-	3+

- 2.87 Dê o nome dos seguintes óxidos. Considerando que os compostos são iônicos, que carga está associada ao elemento metálico em cada caso? (a) NiO ; (b) MnO_2 ; (c) Cr_2O_3 ; (d) MoO_3 .
- 2.88 O ácido iódico tem fórmula molecular HIO_3 . Escreva as fórmulas para os seguintes: (a) ânion iodato; (b) ânion periodato; (c) ânion hipoidito; (d) ácido hipoidoso; (e) ácido periódico.

- 2.89 Os elementos em um mesmo grupo da tabela periódica frequentemente formam oxianions com a mesma fórmula geral. Os ânions também recebem os nomes de maneira análoga. Baseado nessas observações, sugira uma fórmula química ou nome, como apropriado, para cada um dos seguintes íons: (a) BrO_4^- ; (b) SeO_3^{2-} ; (c) íon arsenato; (d) íon hidrogenotelurato.
- 2.90 Dê os nomes químicos de cada um dos seguintes compostos comuns: (a) NaCl (sal de cozinha); (b) NaHCO_3 (bicarbonato de sódio); (c) NaOCl (presente em vários alvejantes); (d) NaOH (soda cáustica); (e) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (sais aromáticos); (f) CaSO_4 (gesso calcinado).
- 2.91 Muitas substâncias comuns têm nomes vulgares e não sistemáticos. Para cada uma das seguintes, dê o nome sistemático correto: (a) salitre, KNO_3 ; (b) barrilha, Na_2CO_3 ; (c) cal, CaO ; (d) ácido muriático, HCl ; (e) sal de Epsom, MgSO_4 ; (f) leite de magnésia, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- 2.92 Muitos íons e compostos têm nomes muito parecidos e existe grande possibilidade de confundi-los. Escreva as fórmulas químicas corretas para distingui-los: (a) sulfeto de cálcio e hidrogenossulfeto de cálcio; (b) ácido bromídrico e ácido brômico; (c) nitreto de alumínio e nitrito de alumínio; (d) óxido de ferro(II) e óxido de ferro(III); (e) amônia e íon amônio; (f) sulfito de potássio e bissulfito de potássio; (g) cloreto mercurioso e cloreto mercúrico; (h) ácido clórico e ácido perclórico.
- [2.93] Usando o *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, encontre a densidade, o ponto de fusão e o ponto de ebulição para (a) PF_3 ; (b) SiCl_4 ; (c) etanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
- 2.94 Hidrocarbonetos aromáticos são hidrocarbonetos derivados do benzeno (C_6H_6). A fórmula estrutural para o benzeno é a seguinte:

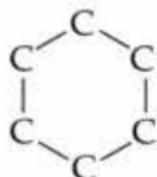


- (a) Qual é a fórmula mínima do benzeno? (b) O benzeno é um alcano? Explique resumidamente sua resposta. (c) O álcool derivado do benzeno, chamado *fenol*, é usado como desinfetante e anestésico tópico. Proponha uma fórmula estrutural para o fenol e determine sua fórmula molecular.
- [2.95] O benzeno (C_6H_6 , veja o exercício anterior) contém 0,9226 g de carbono por grama de benzeno; a massa restante é hidrogênio. A tabela a seguir lista o conteúdo de carbono por grama de substância para vários outros hidrocarbonetos aromáticos:

Hidrocarboneto aromático	Gramas de carbono por grama de hidrocarboneto
Xileno	0,9051
Bifenil	0,9346
Mesitileno	0,8994
Tolueno	0,9125

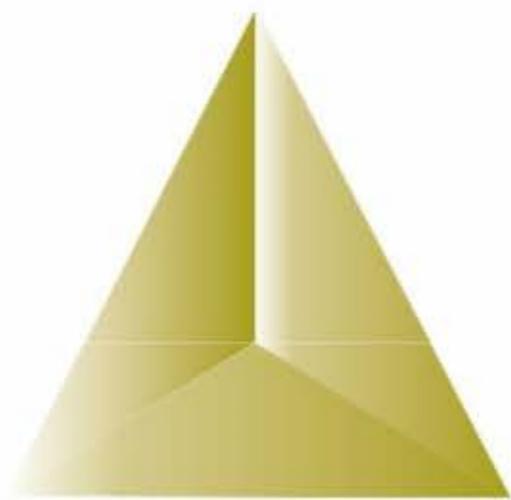
(a) Para o benzeno, calcule a massa de H que combina com 1 g de C. (b) Para os hidrocarbonetos listados na tabela, calcule a massa de H que combina com 1 g de C. (c) Comparando os resultados do item (b) com os do item (a), determine as razões dos menores números de átomos de hidrogênio por átomo de carbono para os hidrocarbonetos na tabela. (d) Escreva as fórmulas mínimas para os hidrocarbonetos na tabela.

2.96 O composto *ciclo-hexano* é um alcano no qual seis átomos de carbono formam um ciclo. A fórmula estrutural incompleta é a seguinte:



(a) Complete a fórmula estrutural para o ciclo-hexano. (b) A fórmula molecular do ciclo-hexano é a mesma do *n*-hexano, na qual os átomos de carbono estão em uma linha reta? Se possível, comente sobre a razão de quaisquer diferenças. (c) Proponha uma fórmula estrutural para o *ciclo-hexanol*, o álcool derivado do ciclo-hexano. (d) Proponha uma fórmula estrutural para o *ciclo-hexeno*, que tem uma ligação dupla carbono-carbono. Ele tem a mesma fórmula molecular do ciclo-hexano?

2.97 A tabela periódica ajuda a organizar o comportamento químico dos elementos. Por meio de discussão de sala de aula ou como um pequeno trabalho, descreva como a tabela periódica é organizada e cite tantas maneiras quantas você possa imaginar nas quais a posição de um elemento na tabela relaciona-se com suas propriedades químicas e físicas.



Capítulo 3

Estequiometria: cálculos com fórmulas e equações químicas

No Capítulo 2 vimos que podemos representar as substâncias por suas fórmulas químicas. Apesar de fórmulas químicas serem invariavelmente mais curtas do que os nomes, não são meramente abreviaturas. Codificadas em cada fórmula química estão importantes informações sobre as substâncias que elas representam.

Neste capítulo, examinamos vários usos importantes das fórmulas químicas, como os enumerados no quadro “O que está por vir”. A área de estudo que examinaremos é conhecida como **estequiometria**, nome derivado das palavras gregas *stoicheion* (‘elemento’) e *metron* (‘medida’). Estequiometria é uma ferramenta essencial na química. Problemas tão diversos como medir a concentração de ozônio na atmosfera, determinar o rendimento potencial de ouro a partir do mineral e avaliar diferentes processos para converter carvão em combustíveis gasosos são solucionados com princípios de estequiometria.

A estequiometria é baseada em entendimento de massas atômicas (Seção 2.4) e em um princípio fundamental, a **lei da conservação da massa**: *A massa total de uma substância presente ao final de uma reação química é a mesma massa total do início da reação.* O nobre francês e cientista Antoine Lavoisier (Figura 3.1) descobriu essa importante lei química no final do século XVI. Em um livro de química publicado em 1789, Lavoisier expôs a lei nesta maneira eloqüente: “Podemos formulá-la como uma máxima incontestável que, em todas as operações artificiais e naturais, nada se cria; existe a mesma quantidade de matéria antes e depois do experimento”.

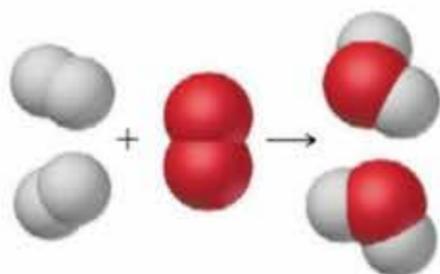
Com o avanço da teoria atômica, os químicos passaram a entender a base da lei da conservação da massa: *Os átomos não são nem criados nem destruídos durante qualquer reação química.* Assim, o mesmo conjunto de átomos está presente tanto antes quanto depois da reação. As mudanças que ocorrem durante qualquer reação é simplesmente um rearranjo dos átomos. Começamos nossa abordagem neste capítulo, examinando como fórmulas e reações químicas são usadas para representar o rearranjo dos átomos que ocorre nas reações químicas.

► O que está por vir ◀

- Começamos abordando a forma de se utilizar fórmulas químicas para escrever equações que representam reações.
- Depois utilizaremos fórmulas químicas para relacionar as massas das substâncias com os números de átomos, moléculas ou íons que elas contêm, o que nos levará ao conceito crucialmente importante de mol. Um mol é $6,022 \times 10^{23}$ objetos (átomos, moléculas, íons etc.).
- Aplicaremos o conceito de mol para determinarmos fórmulas químicas a partir das massas de cada elemento em certa quantidade de um composto.
- Utilizaremos a informação quantitativa inerente a fórmulas e equações químicas com o conceito molar para prevermos as quantidades de substâncias consumidas e/ou produzidas em reações químicas.
- Uma situação especial vem à tona quando um dos reagentes é totalmente consumido antes dos outros, e a reação pára, deixando parte do material inicial em excesso sem reagir.



Figura 3.1 Antoine Lavoisier (1734-1794) conduziu muitos estudos importantes sobre reações de combustão. Infelizmente, sua carreira foi interrompida cedo pela Revolução Francesa. Ele era membro da nobreza francesa e trabalhava como cobrador de impostos. Foi guilhotinado em 1794 durante os meses finais do Reino do Terror. Atualmente, ele é considerado o pai da química moderna por ter conduzido experimentos cuidadosamente controlados e por ter utilizado formas de medidas quantitativas.



um coeficiente na frente de uma fórmula química muda apenas a *quantidade*, e não a *identidade* das substâncias. Portanto, $2\text{H}_2\text{O}$ significa duas moléculas de água, $3\text{H}_2\text{O}$ significa três moléculas de água e assim por diante.

Para ilustrar o processo de balanceamento de equações, considere a reação que ocorre quando o metano (CH_4), o principal componente do gás natural, queima-se ao ar para produzir o gás dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água (H_2O). Esses dois produtos contêm átomos de oxigênio que vêm do O_2 do ar. Dizemos que a combustão ao ar é 'favorecida pelo oxigênio', significando que o oxigênio é um reagente. A equação não-balanceada é

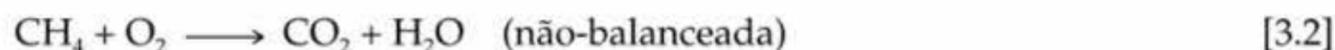


Figura 3.2 Combustão do gás hidrogênio. O gás é borbulhado por uma solução de sabão formando bolhas cheias de hidrogênio. Enquanto as bolhas flutuam para a superfície, elas são queimadas por uma vela em um bastão longo. A chama de cor laranja deve-se à reação do hidrogênio com o oxigênio do ar e resulta na formação de vapor de água.



ATIVIDADE

Leitura de uma reação química

3.1 Equações químicas

As reações químicas são representadas de forma concisa pelas **equações químicas**. Quando o hidrogênio (H_2) entra em combustão, por exemplo, reage com o oxigênio (O_2) do ar para formar água (H_2O) (Figura 3.2). Escrevemos a equação química para essa reação como a seguir:



Lemos o sinal + como 'reage com' e a seta como 'produz'. As fórmulas químicas à esquerda da seta representam as substâncias de partida, chamadas **reagentes**. As fórmulas químicas à direita da seta representam as substâncias produzidas na reação, chamadas **produtos**. Os números diante das fórmulas são os *coeficientes*. (Como em uma equação algébrica, o numeral 1 em geral não é escrito.)

Uma vez que os átomos não são formados nem destruídos em uma reação, a equação química deve ter um número igual de átomos de cada elemento de cada lado da seta. Quando essa condição é satisfeita, diz-se que a equação está *balanceada*. No lado direito da Equação 3.1, por exemplo, existem duas moléculas de H_2O , cada uma delas constituída de dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Portanto, $2\text{H}_2\text{O}$ (lê-se: "duas moléculas de água") contém $2 \times 2 = 4$ átomos de H e $2 \times 1 = 2$ átomos de O, como visto no desenho à margem. Já que existem também quatro átomos de H e dois átomos de O do lado esquerdo da equação, ela está balanceada.

Uma vez que sabemos as fórmulas dos reagentes e produtos em uma reação, podemos escrever a equação não-balanceada. Então fazemos o balanceamento da equação determinando os coeficientes que fornecem números iguais de cada tipo de átomo de cada lado da equação. Geralmente, uma equação balanceada deve conter os menores coeficientes inteiros possíveis.

Ao balancear equações, é importante entender as diferenças entre um coeficiente diante de uma fórmula e um índice inferior na fórmula. Recorra à Figura 3.3. Observe que trocando um índice inferior em uma fórmula — de H_2O para H_2O_2 , por exemplo — a identidade do produto químico é modificada. A substância H_2O_2 , peróxido de hidrogênio, é bem diferente de água. *Índices inferiores nunca devem ser mudados ao balancear uma equação*. Ao contrário, colocar

Símbolo químico	Significado	Composição
H ₂ O	Uma molécula de água:	Dois átomos de H e um átomo de O
2H ₂ O	Dois moléculas de água:	Quatro átomos de H e dois átomos de O
H ₂ O ₂	Uma molécula de peróxido de hidrogênio:	Dois átomos de H e dois átomos de O

Figura 3.3 Ilustração da diferença entre um índice inferior em uma fórmula química e um coeficiente diante da fórmula. Note que o número de átomos de cada tipo (listado ao lado de composição) é obtido pela multiplicação do coeficiente pelo índice inferior associado a cada elemento da fórmula.

Geralmente é melhor balancear primeiro os elementos que aparecem em um menor número de fórmulas químicas de cada lado da equação. No nosso exemplo, tanto o C quanto o H aparecem em apenas um reagente e, separadamente, em um produto cada um, portanto começamos examinando o CH₄. Vamos considerar primeiro o carbono e depois o hidrogênio.

Uma molécula de CH₄ contém o mesmo número de átomos de C (um) que uma molécula de CO₂. Portanto, os coeficientes para essas substâncias *devem* ser os mesmos e escolhemos 1 para ambos à medida que começamos o processo de balanceamento. Entretanto, o reagente CH₄ contém mais átomos de H (quatro) que o produto H₂O (dois). Se colocamos um coeficiente 2 diante de H₂O, existirão quatro átomos de H em cada lado da equação:



Nesse estágio, os produtos têm mais átomos de O (quatro — dois de cada CO₂ e dois da 2H₂O) do que os reagentes (dois). Se colocamos o coeficiente 2 diante do O₂, completamos o balanceamento fazendo o número de átomos de O ser igual em ambos os lados da equação:



A visão molecular da equação balanceada é mostrada na Figura 3.4.

O método adotado para balancear a Equação 3.4 é, em grande parte, de tentativa-e-erro. Balanceamos cada tipo de átomo sucessivamente, ajustando os coeficientes como necessário. Esse método funciona para a maioria das equações químicas.

Normalmente informações adicionais são incluídas nas fórmulas em equações balanceadas para indicar o estado físico de cada reagente e produtos. Usamos os símbolos (g), (l), (s) e (aq) para gás, líquido, sólido e soluções aquosas (água), respectivamente. Portanto, a Equação 3.4 pode ser escrita



Algumas vezes as condições (como temperatura ou pressão) sob as quais a reação ocorre aparecem acima ou abaixo da seta da reação. O símbolo Δ é, em geral, colocado acima da seta para indicar o uso de aquecimento.

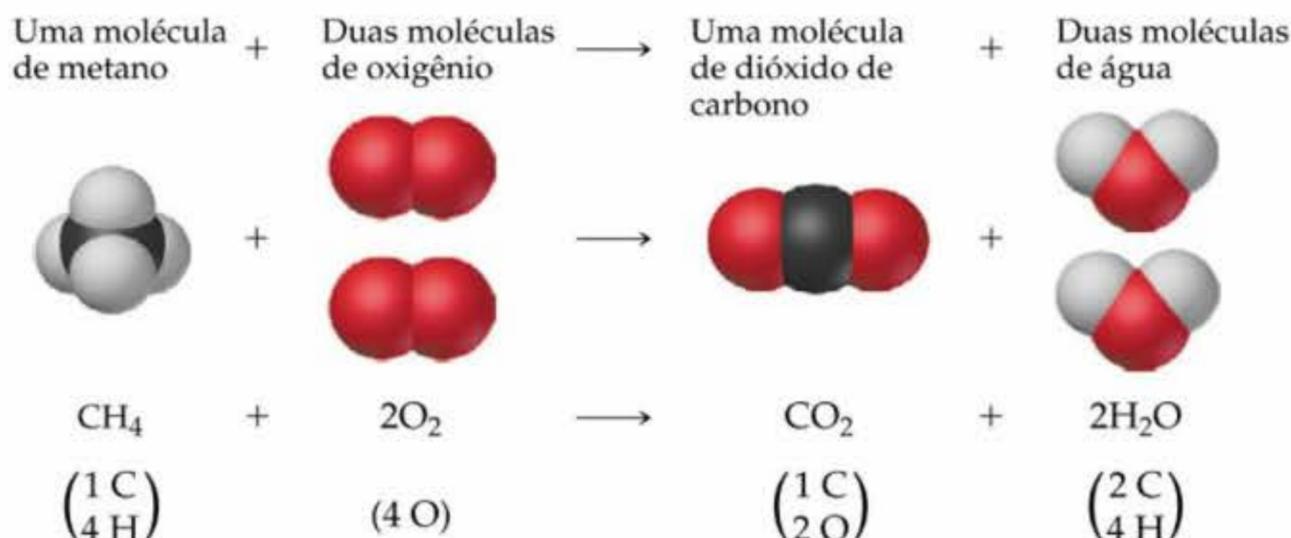


Figura 3.4 Equação química balanceada para a combustão de CH₄. Os desenhos das moléculas envolvidas chamam a atenção para a conservação dos átomos pela reação.

ATIVIDADES
Leitura de uma equação química balanceada, Contagem de átomos, Balanceamento de equações

**FILME**

Sódio e potássio na água

COMO FAZER 3.1

Faça o balanceamento da seguinte equação:



Solução Começamos pela contagem dos átomos de cada tipo nos dois lados da seta. Os átomos de Na e O estão balanceados (um Na e um O de cada lado), mas existem dois átomos de H à esquerda e três átomos de H à direita. Para aumentar o número de átomos de H à esquerda, colocamos o coeficiente 2 em frente de H_2O :



Esta escolha é uma tentativa inicial, mas coloca-nos no caminho certo. Agora que temos $2\text{H}_2\text{O}$, precisamos recuperar o balanceamento dos átomos de O. Podemos recuperá-lo indo para o outro lado da equação e colocando um coeficiente 2 diante de NaOH:



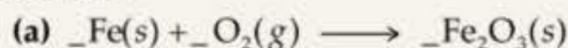
Isso faz com que os átomos de H fiquem balanceados, mas requer que voltemos para a esquerda e coloquemos um coeficiente 2 diante de Na para que os átomos de Na fiquem balanceados novamente:



Finalmente, conferimos o número de átomos de cada elemento e encontramos que temos dois átomos de Na, quatro átomos de H e dois átomos de O em cada lado da equação. A equação está balanceada.

PRATIQUE

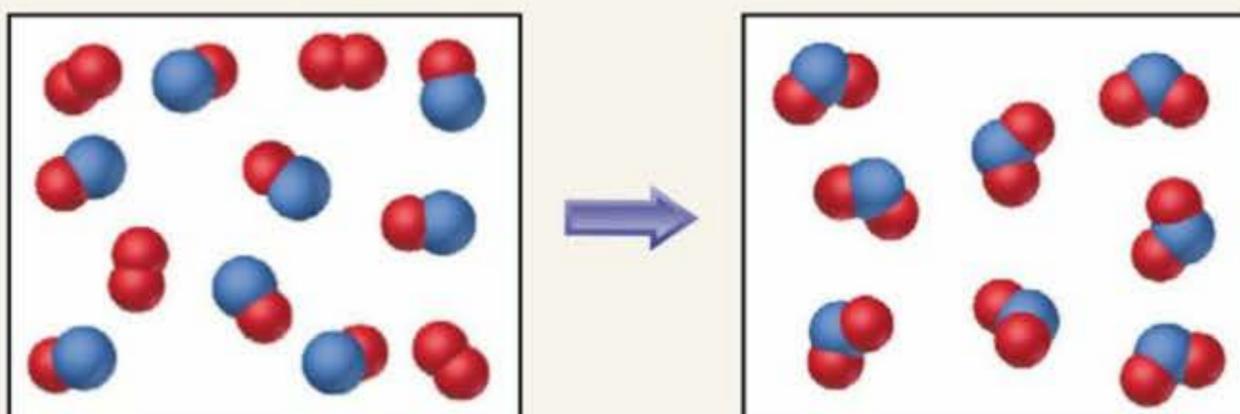
Faça o balanceamento das seguintes equações determinando os coeficientes não fornecidos:



Respostas: (a) 4, 3, 2; (b) 1, 3, 2, 2; (c) 2, 6, 2, 3.

COMO FAZER 3.2

Os diagramas a seguir representam uma reação química na qual as esferas vermelhas são átomos de oxigênio e as esferas azuis são átomos de nitrogênio. (a) Escreva as fórmulas químicas para os reagentes e produtos. (b) Escreva a equação balanceada para a reação. (c) O diagrama é consistente com a lei da conservação de massa?

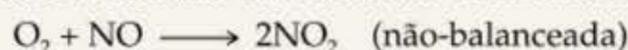


Solução (a) A caixa da esquerda, que representa os reagentes, contém dois tipos de moléculas, aquelas constituídas por dois átomos de oxigênio (O_2) e aquelas constituídas por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio (NO). A caixa da direita, que representa os produtos, contém apenas uma molécula composta de um átomo de nitrogênio e dois átomos de oxigênio (NO_2).

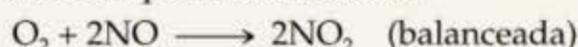
(b) A equação química não-balanceada é



Nessa equação, existem três átomos de O do lado esquerdo da seta e dois átomos de O do lado direito da seta. Podemos aumentar o número de átomos de O colocando um coeficiente 2 do lado dos produtos:



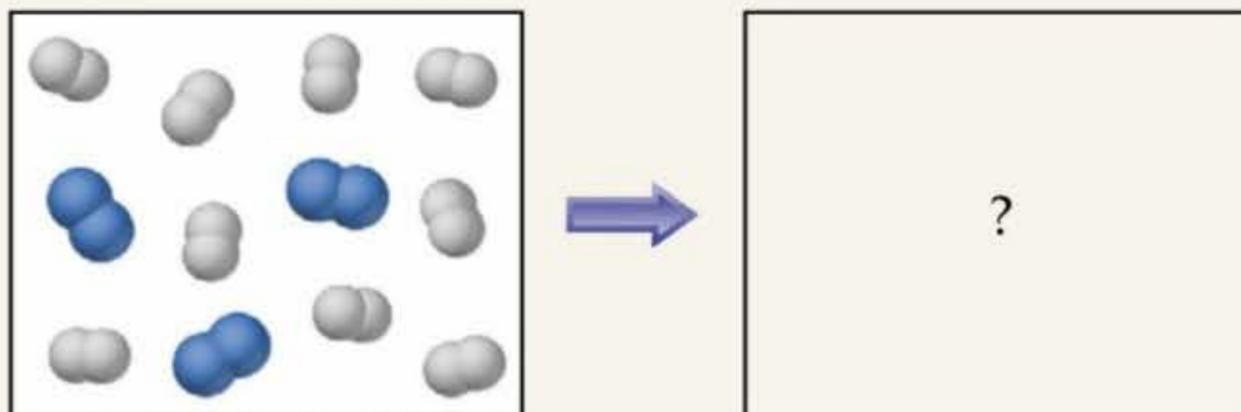
Agora existem dois átomos de N e quatro átomos de O à direita. Colocar um coeficiente 2 na frente do NO faz com que tanto os átomos de N quanto os átomos de O fiquem balanceados:



(c) A caixa da esquerda (reagentes) contém quatro moléculas de O_2 e oito moléculas de NO . Portanto, a razão molecular é um O_2 para cada dois NO , como exigido pela equação balanceada. A caixa da direita (produtos) contém oito moléculas de NO_2 . O número de moléculas de NO_2 à direita é igual ao número de moléculas de NO à esquerda, como a equação balanceada exige. Contando os átomos, encontramos oito átomos de N em oito moléculas de NO na caixa da esquerda. Existem $4 \times 2 = 8$ átomos de O nas moléculas de O_2 e oito átomos de O nas moléculas de NO , perfazendo um total de 16 átomos de O. Na caixa da direita, encontramos oito átomos de N e $8 \times 2 = 16$ átomos de O em oito moléculas de NO_2 . Uma vez que existem números iguais de átomos de N e de O nas duas caixas, o desenho é consistente com a lei da conservação de massa.

PRATIQUE

Para ser consistente com a lei da conservação de massa, quantas moléculas de NH_3 devem ser mostradas na caixa da direita do seguinte diagrama?



Resposta: Seis moléculas de NH_3 .

3.2 Alguns padrões simples de reatividade química

Nessa seção examinaremos três tipos simples de reações que veremos com frequência no decorrer do capítulo. A primeira razão para examinar essas reações é nos familiarizarmos mais com reações químicas e suas reações balanceadas. A segunda razão é considerar como podemos prever os produtos de algumas reações sabendo apenas seus reagentes. O segredo para prever os produtos formados em determinada combinação de reagentes é reconhecer padrões gerais de reatividade química. Reconhecer um padrão de reatividade para uma classe de substância fornece um entendimento mais amplo do que simplesmente decorar um grande número de reações não relacionadas entre si.

Reações de combinação e decomposição

A Tabela 3.1 resume dois tipos simples de reações: reações de combinação e de decomposição. Em uma **reação de combinação** duas ou mais substâncias reagem para formar um produto. Existem vários exemplos de tais reações, especialmente aquelas nas quais os elementos se combinam para formar compostos. Por exemplo, magnésio metálico queima-se ao ar com uma claridade ofuscante para produzir óxido de magnésio, como mostrado na Figura 3.5:

TABELA 3.1 Reações de combinação e decomposição

Reações de combinação	
$A + B \longrightarrow C$	Dois reagentes se combinam para formar um único produto. Muitos elementos reagem com outros dessa maneira para formar compostos.
$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	
$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$	
$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow CaOH_2(s)$	
Reações de decomposição	
$C \longrightarrow A + B$	Um único reagente quebra-se para formar duas ou mais substâncias. Muitos compostos reagem dessa maneira quando aquecidos.
$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$	
$PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$	
$Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(l)$	



FILMES
Reações com oxigênio,
Formação de água

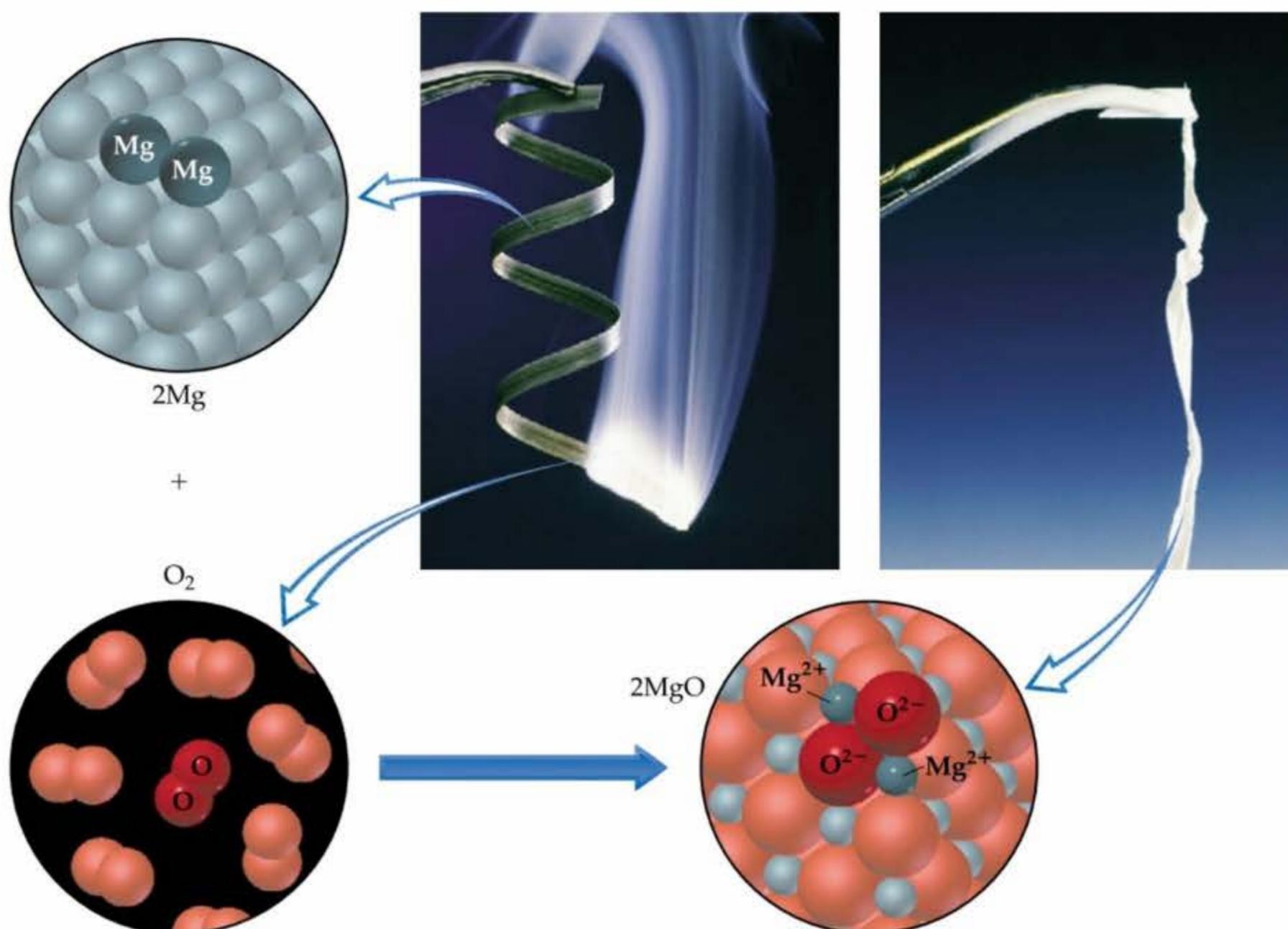


Figura 3.5 Quando o magnésio metálico se queima, os átomos de Mg reagem com moléculas de O_2 do ar para formar óxido de magnésio, MgO , um sólido iônico: $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$. As fotos mostram o que se vê no laboratório. O cordão de metal de magnésio (à esquerda) é envolto em oxigênio do ar, e, enquanto ele se queima, uma chama intensa é produzida. Ao final da reação, sobra uma fita bem frágil de um sólido branco, MgO . Os modelos mostram a visão em nível atômico dos reagentes e produtos.



Figura 3.6

A decomposição da azida de sódio, $NaN_3(s)$, é usada para inflar *airbags* de automóveis. Quando ela é inflamada de maneira adequada, o NaN_3 se decompõe rapidamente, formando gás nitrogênio, $N_2(g)$, que expande o *airbag*.



Essa reação é usada para produzir a chama brilhante gerada por sinais luminosos.

Quando uma reação de combinação ocorre entre um metal e um não-metal, como na Equação 3.6, o produto é um sólido iônico. Relembre que a fórmula de um composto iônico pode ser determinada a partir das cargas dos íons envolvidos. (Seção 2.7)

Quando o magnésio reage com o oxigênio, por exemplo, o magnésio perde elétrons e forma o íon magnésio, Mg^{2+} . O oxigênio ganha elétrons e forma o íon óxido, O^{2-} . Portanto, o produto da reação é MgO . Você deve ser capaz de reconhecer se uma reação é de combinação e prever os produtos de uma reação de combinação na qual os reagentes são um metal e não-metal.

Em uma **reação de decomposição** uma substância sofre uma reação para produzir outras ou mais substâncias. Muitos compostos sofrem reações de decomposição quando aquecidos. Por exemplo, muitos carbonatos metálicos decompõem-se para formar óxidos metálicos e dióxido de carbono quando aquecidos:



A decomposição de CaCO_3 é um importante processo comercial. Calcário ou conchas do mar, constituídos basicamente de CaCO_3 , são aquecidos para preparar CaO , o qual é conhecido como cal ou cal viva. Mais de $2,0 \times 10^{10}$ kg (22 milhões de toneladas) de CaO são usadas nos Estados Unidos anualmente, sobretudo para fabricar vidro, obter ferro a partir de seu minério e produzir argamassa para assentar tijolos.

A decomposição da azida de sódio (NaN_3) libera $\text{N}_2(g)$ rapidamente. Essa reação é usada para encher os *airbags* de segurança nos automóveis (Figura 3.6):



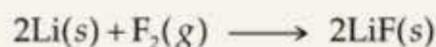
O sistema é desenvolvido de forma que um impacto aqueça uma tampa detonadora, que por sua vez causa a decomposição explosiva do NaN_3 . Uma pequena quantidade de NaN_3 (aproximadamente 100 g) forma grande quantidade de gás (aproximadamente 50 L). Abordaremos os volumes dos gases produzidos em reações químicas na Seção 10.5.

COMO FAZER 3.3

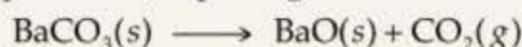
Escreva as equações balanceadas das seguintes reações: **(a)** A reação de combinação que ocorre quando o lítio metálico reage com o gás flúor. **(b)** A reação de decomposição que ocorre quando o sólido carbonato de bário é aquecido. (Dois produtos são formados: um sólido e um gás.)

Solução **(a)** O símbolo para o lítio é Li. Com exceção do mercúrio, todos os metais são sólidos à temperatura ambiente. O flúor existe como uma molécula diatômica (veja Figura 2.19). Portanto, os reagentes são $\text{Li}(s)$ e $\text{F}_2(g)$. O produto consistirá de um metal e um não-metal, logo esperamos que ele seja um sólido iônico. Os íons de lítio têm carga 1+, Li^+ , enquanto os íons fluoreto têm carga 1-, F^- . A fórmula química para o produto é LiF .

A equação química balanceada é



(b) A fórmula química para o carbonato de bário é BaCO_3 . Como dito no texto, muitos carbonatos decompõem-se para formar óxidos metálicos e dióxido de carbono quando aquecidos. Na Equação 3.7, por exemplo, CaCO_3 decompõe-se formando CaO e CO_2 . Assim, esperamos que BaCO_3 se decomponha em BaO e CO_2 . Além disso, tanto o bário quanto o cálcio pertencem ao grupo 2A da tabela periódica, o que sugere mais ainda que eles reajam do mesmo modo:



PRATIQUE

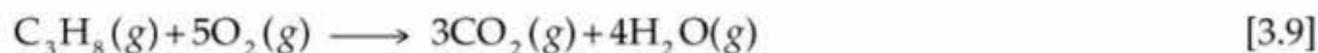
Escreva as equações químicas balanceadas para as seguintes reações: **(a)** sulfeto de mercúrio(II) sólido decompõe-se em seus elementos constituintes quando aquecido. **(b)** A superfície do alumínio metálico sofre uma reação de combinação com o oxigênio do ar.

Respostas: **(a)** $\text{HgS}(s) \longrightarrow \text{Hg}(l) + \text{S}(s)$; **(b)** $4\text{Al}(s) + 3\text{O}_2(s) \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3(s)$.

Combustão ao ar

As **reações de combustão** são reações rápidas que produzem uma chama. A maioria das reações de combustão que observamos envolve O_2 do ar como reagente. A Equação 3.5 e o exercício "Pratique 3.1 (b)" ilustram uma classe geral de reações envolvendo queima ou combustão de compostos hidrocarbonetos (compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio, como CH_4 e C_2H_4). ➡ (Seção 2.9)

Quando hidrocarbonetos sofrem combustão ao ar, eles reagem com O_2 para formar CO_2 e H_2O .¹ O número de moléculas de O_2 necessárias na reação e o número de moléculas de CO_2 e H_2O formadas dependem da composição do hidrocarboneto, o qual atua como o combustível da reação. Por exemplo, a combustão de propano (C_3H_8), um gás usado para cozinhar e aquecer residências, é descrito pela seguinte equação:



O estado físico da água, $\text{H}_2\text{O}(g)$ ou $\text{H}_2\text{O}(l)$, depende das condições da reação. Vapor de água, $\text{H}_2\text{O}(g)$, é formado a altas temperaturas em um recipiente aberto. A chama azul produzida quando o propano se queima é mostrada na Figura 3.7.

1 Quando existe uma quantidade insuficiente de O_2 presente, monóxido de carbono (CO) será formado com CO_2 . Se a quantidade de O_2 é extremamente restrita, partículas finas de carbono, chamadas de fuligem, serão produzidas. A combustão *completa* produz CO_2 . A menos que se especifique o contrário, trataremos *combustão* com o significado de *combustão completa*.



Figura 3.7 O propano, C_3H_8 , queima-se ao ar, produzindo uma chama azul. O líquido propano vaporiza-se e mistura-se com o ar quando escapa pelo bico.

A combustão de derivados de hidrocarbonetos contendo oxigênio, como CH_3OH , também produz CO_2 e H_2O . A regra simples de que hidrocarbonetos e seus derivados análogos que contêm oxigênio formam CO_2 e H_2O quando se queimam resume o comportamento de aproximadamente 3 milhões de compostos. Muitas substâncias que nossos corpos usam como fonte de energia, a glicose ($C_6H_{12}O_6$), por exemplo, reagem com o O_2 de maneira análoga em nossos organismos formando CO_2 e H_2O . Porém, em nosso organismo as reações ocorrem em uma série de etapas à temperatura do corpo. Essas reações são descritas como *reações de oxidação*, e não como reações de combustão.

COMO FAZER 3.4

Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre quando o metanol, $CH_3OH(l)$, é queimado ao ar.

Solução Quando qualquer composto contendo C, H e O sofre combustão, ele reage com o $O_2(g)$ do ar para produzir $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. Portanto, a equação não balanceada é



Uma vez que CH_3OH tem apenas um átomo de C, podemos começar o balanceamento usando o coeficiente 1 para o CO_2 . Já que o CH_3OH tem quatro átomos de H, colocamos um coeficiente 2 diante de H_2O para balancear os átomos de H:



Isso nos dá quatro átomos de O junto dos produtos e três junto dos reagentes (um em CH_3OH e dois em O_2). Podemos colocar o coeficiente fracionário $\frac{3}{2}$ em frente do O_2 para dar quatro átomos de O junto dos reagentes (existem $\frac{3}{2} \times 2 = 3$ átomos de O em $\frac{3}{2} O_2$):



Apesar de a equação estar agora balanceada, esta não é sua forma mais comum porque contém um coeficiente fracionário. Se multiplicarmos cada lado da equação por 2, eliminaremos a fração e chegaremos à seguinte equação balanceada:



PRATIQUE

Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre quando o etanol, $C_2H_5OH(l)$, é queimado ao ar.

Resposta: $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$

3.3 Massa molecular

Tanto as fórmulas quanto as equações químicas têm significado *quantitativo*; os índices inferiores nas fórmulas e os coeficientes nas equações representam quantidades precisas. A fórmula H_2O indica que a molécula dessa substância contém exatamente dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio. Analogamente, a equação química balanceada para a combustão do propano — $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$, mostrada na Equação 3.9 — indica que a combustão de uma molécula de C_3H_8 necessita de cinco moléculas de O_2 e produz exatamente três moléculas de CO_2 e quatro de H_2O . Mas como relacionamos os números de átomos e moléculas com as quantidades que medimos no laboratório? Apesar de não podermos contar átomos ou moléculas diretamente, podemos determinar indiretamente seus números se conhecemos as massas. Assim, antes que possamos seguir os aspectos quantitativos de fórmulas e equações químicas, precisamos examinar as massas dos átomos e moléculas, o que faremos nesta seção e na próxima.

Peso molecular e massa molecular

O **peso molecular**, **peso fórmula** ou **massa molecular** de uma substância é a soma das massas atômicas de cada átomo em sua fórmula química. Neste livro adotaremos o termo massa molecular porque foi sugerido pela Iupac e é o mais correto. O termo peso fórmula não é usado no Brasil. O peso molecular, apesar de ser muito usado, não é correto porque peso é a massa multiplicada pela aceleração da gravidade. O ácido sulfúrico (H_2SO_4), por exemplo, possui massa molecular igual a 98,1 u.

$$\begin{aligned}\text{MM do H}_2\text{SO}_4 &= 2(\text{MA do H}) + (\text{MA do S}) + 4(\text{MA do O}) \\ &= 2(1,0 \text{ u}) + 32,1 \text{ u} + 4(16,0 \text{ u}) \\ &= 98,1 \text{ u}\end{aligned}$$

Arredondamos as massas moleculares para uma casa depois da vírgula. As massas moleculares serão arredondadas dessa forma para a maioria dos problemas.

Se a fórmula química é simplesmente o símbolo químico de um elemento, como Na, a massa molecular é igual à massa atômica do elemento. A massa molecular da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), por exemplo, é

$$\text{MM de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 6(12,0 \text{ u}) + 12(1,0 \text{ u}) + 6(16,0 \text{ u}) = 180,0 \text{ u}$$

Uma vez que substâncias iônicas existem como redes tridimensionais de íons (Figura 2.23), não é apropriado falar de moléculas de NaCl. Em vez disso, falamos em *fórmula unitária*, representada pela fórmula química da substância. A fórmula unitária do NaCl compõe-se de um íon Na^+ e um íon Cl^- . Portanto, a massa molecular do NaCl é a massa de uma fórmula unitária:

$$\text{MM do NaCl} = 23,0 \text{ u} + 35,5 \text{ u} = 58,5 \text{ u}$$

COMO FAZER 3.5

Calcule a massa molecular de (a) sacarose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (açúcar refinado) e (b) nitrato de cálcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Solução (a) Somando as massas dos átomos na sacarose, vemos que a massa molecular é 342,0 u:

$$\begin{array}{rcl} 12 \text{ átomos de C} & = & 12(12,0 \text{ u}) = 144,0 \text{ u} \\ 22 \text{ átomos de H} & = & 22(1,0 \text{ u}) = 22,0 \text{ u} \\ 11 \text{ átomos de O} & = & 11(16,0 \text{ u}) = \underline{176,0 \text{ u}} \\ & & 342,0 \text{ u} \end{array}$$

(b) Se uma fórmula química tem parênteses, o índice inferior fora dos parênteses é multiplicado por todos os átomos dentro dele. Assim, para $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, temos

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ átomo de Ca} & = & 1(40,1 \text{ u}) = 40,1 \text{ u} \\ 2 \text{ átomos de N} & = & 2(14,0 \text{ u}) = 28,0 \text{ u} \\ 6 \text{ átomos de O} & = & 6(16,0 \text{ u}) = \underline{96,0 \text{ u}} \\ & & 164,1 \text{ u} \end{array}$$

PRATIQUE

Calcule a massa molecular de (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$ e (b) CH_3OH .

Respostas: (a) 78,0 u; (b) 32,0 u.

Composição percentual a partir das fórmulas

Ocasionalmente teremos de calcular a *composição percentual* de um composto (isto é, a contribuição percentual em massa de cada elemento na substância). Por exemplo, no intuito de se verificar a pureza de um composto, podemos querer comparar a composição percentual calculada da substância com a encontrada experimentalmente. Calcular a composição percentual é um problema direto se conhecemos a fórmula química. O cálculo depende da massa molecular da substância, da massa atômica de cada elemento no qual estamos interessados e do número de átomos de cada elemento na fórmula química:

$$\% \text{ do elemento} = \frac{(\text{número de átomos desse elemento})(\text{massa atômica do elemento})}{(\text{massa molecular do composto})} \times 100\% \quad [3.10]$$

COMO FAZER 3.6

Calcule a composição percentual de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Solução Vamos examinar essa questão usando as etapas de resolução de problemas dadas no quadro “Estratégias em química: Resolvendo problemas”.

Análise: dada a fórmula química de um composto, $C_{12}H_{22}O_{11}$, pede-se para calcular a composição percentual, ou seja, a porcentagem em massa de seus elementos constituintes (C, H e O).

Planejamento: podemos usar a Equação 3.10, contando com uma tabela periódica para obter as massas atômicas de cada elemento constituinte. As massas atômicas são usadas inicialmente para calcular a massa molecular do composto. (A massa molecular do $C_{12}H_{22}O_{11}$, 342,0 u, foi calculada em “Como fazer 3.5”.) Então temos de fazer três cálculos, um para cada elemento.

Resolução: usando a Equação 3.10, temos

$$\%C = \frac{(12)(12,0 \text{ u})}{342,0 \text{ u}} \times 100\% = 42,1\%$$

$$\%H = \frac{(22)(1,0 \text{ u})}{342,0 \text{ u}} \times 100\% = 6,4\%$$

$$\%O = \frac{(11)(16,0 \text{ u})}{342,0 \text{ u}} \times 100\% = 51,5\%$$

Conferência: a soma das porcentagens dos elementos individuais deve ser igual a 100%, o que é verdade nesse caso. Poderíamos usar mais algarismos significativos para nossas massas atômicas, resultando em mais algarismos significativos para a composição percentual, mas aderimos à diretriz sugerida para arredondar as massas atômicas para uma casa após a vírgula.

PRATIQUE

Calcule a porcentagem de nitrogênio, em massa, em $Ca(NO_3)_2$.

Resposta: 17,1%.

**Estratégias na química Solução de problemas**

A chave do sucesso na solução de problemas é a prática. À medida que você pratica, é possível melhorar suas habilidades seguindo esses passos:

Passo 1: Analise o problema. Leia o problema cuidadosamente para uma boa compreensão. O que ele diz? Desenhe uma figura ou um diagrama que o ajude a visualizá-lo. Anote os dados que são fornecidos. Identifique, também, a grandeza que você precisa obter (a incógnita) e a anote.

Passo 2: Desenvolva um plano para solucionar o problema. Considere os possíveis caminhos entre a informação dada e a incógnita. Que princípios ou equações podem relacionar os dados fornecidos à incógnita? Lembre-se de que alguns dados podem não ser fornecidos explicitamente no problema; você pode ter de conhecer certas grandezas (como o número de Avogadro, o qual veremos em

breve) ou procurá-las em tabelas (como as massas atômicas). Lembre-se, também, de que seu plano pode envolver um único passo ou uma série deles com respostas intermediárias.

Passo 3: Solucione o problema. Utilize a informação dada e as equações apropriadas ou relações para ajudar a encontrar a incógnita. Análise dimensional (Seção 1.6) é uma ferramenta útil para a solução de grande número de problemas. Preste atenção aos algarismos significativos, sinais e unidades.

Passo 4: Verifique a solução. Leia o problema novamente para certificar-se de que todas as soluções pedidas foram encontradas. Sua resposta faz sentido? Isto é, a resposta está extremamente longa ou reduzida, ou está em um limite razoável? Finalmente, as unidades e os algarismos significativos estão corretos?

3.4 O mol

Mesmo as menores amostras com que trabalhamos no laboratório contêm enormes números de átomos, íons ou moléculas. Por exemplo, uma colher de chá de água (aproximadamente 5 mL) contém 2×10^{23} moléculas de água, um número tão grande que praticamente dificulta a compreensão. Por isso, os químicos inventaram uma unidade de contagem especial para descrever números grandes de átomos e moléculas.

No dia-a-dia usamos unidades de contagem como dúzia (12 objetos) e grossa (144 objetos) para lidar com quantidades modestamente grandes. Em química a unidade para lidar com o número de átomos, íons ou moléculas em uma amostra de tamanho normal é o **mol**.² Um mol é a quantidade de matéria que contém tantos objetos (átomos, moléculas ou o que considerarmos) quantos números de átomos em exatamente 12 g de ^{12}C isotopicamente puro. A partir de experimentos, os cientistas determinaram que esse número é $6,0221421 \times 10^{23}$ e o chamaram de **número de Avogadro**, em homenagem ao cientista italiano Amedeo Avogadro (1776–1856). Para muitos propósitos usaremos $6,02 \times 10^{23}$ ou $6,022 \times 10^{23}$ para o número de Avogadro no decorrer deste livro.

Um mol de átomos, um mol de moléculas ou um mol de qualquer coisa contém o número de Avogadro desses objetos:

$$1 \text{ mol de átomos de } ^{12}\text{C} = 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{12}\text{C}$$

$$1 \text{ mol de moléculas de H}_2\text{O} = 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ mol de íons NO}_3^- = 6,02 \times 10^{23} \text{ íons de NO}_3^-$$

O número de Avogadro é tão grande que se torna difícil concebê-lo. Espalhar $6,02 \times 10^{23}$ de bolas de gude por toda a superfície da Terra produziria uma camada aproximadamente igual a 5 km de espessura. Se o número de Avogadro de moedas norte-americanas de um centavo fosse colocado lado a lado em uma linha reta, circularia a Terra 300 trilhões (6×10^{14}) de vezes.

COMO FAZER 3.7

Sem usar uma calculadora, coloque as seguintes amostras em ordem crescente de números de átomos de carbono: 12 g ^{12}C , 1 mol de C_2H_2 , 9×10^{23} moléculas de CO_2 .

Solução

Análise: foram dadas as quantidades de diferentes substâncias expressas em gramas, mols e número de moléculas. Pede-se que essas amostras sejam colocadas em ordem crescente de números de átomos de C.

Planejamento: para determinar o número de átomos de C em cada amostra, devemos converter g de ^{12}C , mols de C_2H_2 e moléculas de CO_2 para números de átomos de C, usando a definição de um mol e o número de Avogadro.

Resolução: um mol é definido como a quantidade de matéria que contém tantos objetos quantos números de átomos em exatamente 12 g de ^{12}C . Assim, 12 g de ^{12}C contém 1 mol de átomos de C (isto é, $6,02 \times 10^{23}$ átomos de C). Em 1 mol de C_2H_2 existem $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de C_2H_2 . Como existem dois átomos de C em cada molécula de C_2H_2 , ela contém 12×10^{23} átomos de C. Uma vez que cada molécula de CO_2 contém um átomo de C, a amostra de CO_2 contém 9×10^{23} átomos de C. A ordem é 12 g de ^{12}C (6×10^{23} átomos de C) < 9×10^{23} moléculas de CO_2 (9×10^{23} átomos de C) < 1 mol de C_2H_2 (12×10^{23} átomos de C).

PRATIQUE

Sem usar a calculadora, coloque as seguintes amostras em ordem crescente de número de átomos de O: 1 mol de H_2O , 1 mol de CO_2 , 3×10^{23} moléculas de O_3 .

Resposta: 1 mol de H_2O < 3×10^{23} moléculas de O_3 < 1 mol de CO_2 .

2 O termo *mol* vem da palavra latina *moles*, significa 'uma massa'. O termo *molécula* é a forma diminutiva dessa palavra e significa 'uma pequena massa'.

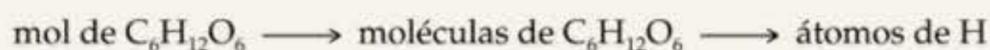
COMO FAZER 3.8

Calcule o número de átomos de H em 0,350 mol de $C_6H_{12}O_6$.

Solução

Análise: foram dadas tanto a quantidade da substância (0,350 mol) quanto sua fórmula química ($C_6H_{12}O_6$). A incógnita é o número de átomos de H nessa amostra.

Planejamento: o número de Avogadro fornece o fator de conversão entre a quantidade de matéria ou número de mols de $C_6H_{12}O_6$ e o número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$. Sabendo-se o número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$, é possível usar a fórmula química, que nos diz que cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ contém 12 átomos de H. Portanto, convertamos mols de $C_6H_{12}O_6$ em moléculas de $C_6H_{12}O_6$ para determinarmos o número de átomos de H a partir do número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$:

**Resolução:**

$$\begin{aligned} \text{átomos de H} &= (0,350 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6} \right) \left(\frac{12 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula}} \right) \\ &= 2,53 \times 10^{24} \text{ átomos de H} \end{aligned}$$

Conferência: o valor dessa resposta é razoável; é um número aproximadamente tão grande quanto o de Avogadro. Podemos, ainda, fazer os seguintes cálculos por aproximação: multiplicando $0,35 \times 6 \times 10^{23}$ resulta aproximadamente $2,4 \times 10^{23}$ moléculas. Multiplicando esse resultado por 12, temos $24 \times 10^{23} = 2,4 \times 10^{24}$ átomos de H, o que estaria de acordo com os cálculos mais detalhados feitos anteriormente. Tendo sido requisitado o número de átomos de H, a unidade da resposta está correta. Os dados fornecidos têm três algarismos significativos, de forma que nossa resposta também os tem.

PRATIQUE

Quantos átomos de oxigênio existem em: (a) 0,25 mol de $Ca(NO_3)_2$ e (b) 1,50 mol de carbonato de sódio?

Respostas: (a) $9,0 \times 10^{23}$; (b) $2,71 \times 10^{24}$.

Massa molar

Uma dúzia é o mesmo número (12) se temos uma dúzia de ovos ou uma dúzia de elefantes. É óbvio que uma dúzia de ovos não tem a mesma massa que uma dúzia de elefantes. Da mesma forma, um mol é sempre o mesmo número ($6,02 \times 10^{23}$), mas um mol de diferentes substâncias terá diferentes massas. Compare, por exemplo, 1 mol de ^{12}C e 1 mol de ^{24}Mg . Um único átomo de ^{12}C tem massa de 12 u, enquanto um único átomo de ^{24}Mg tem massa duas vezes maior, 24 u (para dois algarismos significativos). Como um mol apresenta sempre o mesmo número de partículas, um mol de ^{24}Mg deve ter uma massa duas vezes maior que um mol de ^{12}C . Já que um mol de ^{12}C pesa 12 g (pela definição), um mol de ^{24}Mg deve pesar 24 g. Portanto, a massa de um único átomo de um elemento (em u) é numericamente igual à massa (em gramas) de 1 mol daquele elemento. Essa declaração é verdadeira independentemente do elemento:

1 átomo de ^{12}C tem massa de 12 u \Rightarrow 1 mol de ^{12}C tem massa de 12 g

1 átomo de Cl tem massa de 35,5 u \Rightarrow 1 mol de Cl tem massa de 35,5 g

1 átomo de Au tem massa de 197 u \Rightarrow 1 mol de Au tem massa de 197 g

Observe que quando tratamos com um isótopo em particular de um elemento, usamos a massa daquele isótopo; caso contrário, usamos a massa atômica (a massa atômica média) do elemento.

Para outros tipos de substâncias, existe a mesma relação numérica entre a massa molecular (em u) e a massa (em gramas) de 1 mol de substância:

1 molécula de H_2O tem massa de 18,0 u \Rightarrow 1 mol de H_2O tem massa de 18,0 g

1 íon NO_3^- tem massa de 62,0 u \Rightarrow 1 mol de NO_3^- tem massa de 62,0 g

1 unidade de NaCl tem massa de 58,5 u \Rightarrow 1 mol de NaCl tem massa de 58,5 g

A Figura 3.8 ilustra a relação entre a massa de uma única molécula de H_2O e a de um mol de H_2O .

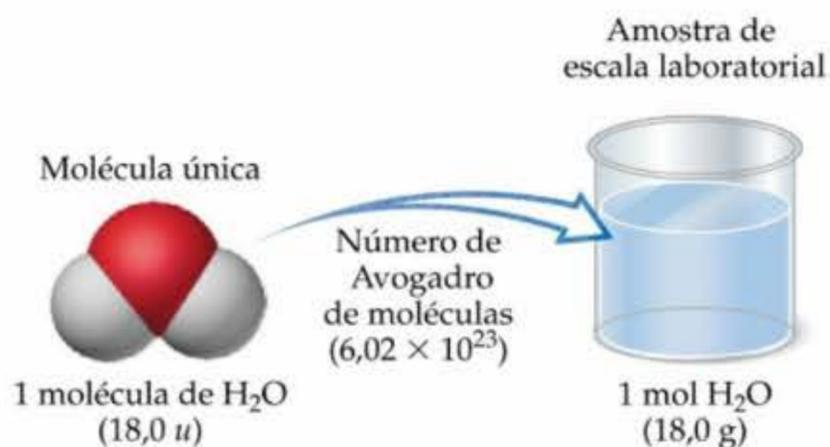


Figura 3.8 Relação entre uma única molécula e sua massa e um mol e sua massa, utilizando H₂O como exemplo.

A massa em gramas de 1 mol de certa substância (isto é, a massa em gramas por mol) é chamada de **massa molar**. A massa molar (em g/mol) de uma substância é sempre numericamente igual a sua massa molecular (em u). O NaCl, por exemplo, tem massa molar de 58,5 g/mol. Mais exemplos de relações molares são mostrados na Tabela 3.2. A Figura 3.9 apresenta quantidades de 1 mol de várias substâncias.

Os registros na Tabela 3.2 para N e N₂ apontam para a importância de se dizer a forma química de uma substância de maneira clara quando usamos o conceito de mol. Suponha que você leia que 1 mol de nitrogênio é produzido em uma reação em particular. Você pode interpretar essa frase como 1 mol de átomos de nitrogênio (14,0 g). Entretanto, a menos que se diga o contrário, provavelmente o que se quer falar é de 1 mol de moléculas de nitrogênio, N₂ (28,0 g), porque N₂ é forma química normal do elemento. Para evitar ambigüidades, é importante dizer explicitamente a forma química que está sendo discutida. Usar a fórmula química N₂ evita esses problemas.



Figura 3.9 Um mol de um sólido, um mol de um líquido, um mol de um gás. Um mol de NaCl, o sólido, tem massa de 58,45 g. Um mol de H₂O, o líquido, tem massa de 18,0 g e ocupa um volume de 18,0 mL. Um mol de O₂, o gás, tem massa de 32,0 g e ocupa um balão de diâmetro igual a 35 cm.

TABELA 3.2 Relações molares

Nome	Fórmula	Massa molecular (u)	Massa molar (g/mol)	Número e tipo de partículas em um mol
Nitrogênio atômico	N	14,0	14,0	$6,022 \times 10^{23}$ átomos de N
Nitrogênio molecular	N ₂	28,0	28,0	$\left\{ \begin{array}{l} 6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas de N}_2 \\ 2(6,022 \times 10^{23}) \text{ átomos de N} \end{array} \right.$
Prata	Ag	107,9	107,9	$6,022 \times 10^{23}$ átomos de Ag
Íons prata	Ag ⁺	107,9 ^a	107,9	$6,022 \times 10^{23}$ íons Ag ⁺
Cloreto de bário	BaCl ₂	208,2	208,2	$\left\{ \begin{array}{l} 6,022 \times 10^{23} \text{ unidades de BaCl}_2 \\ 6,022 \times 10^{23} \text{ íons Ba}^{2+} \\ 2(6,022 \times 10^{23}) \text{ íons Cl}^- \end{array} \right.$

^a Elétron tem massa insignificante; íons e átomos têm essencialmente a mesma massa.

COMO FAZER 3.9

Qual é a massa em gramas de 1,000 mol de glicose, $C_6H_{12}O_6$?

Solução

Análise: foi dada a fórmula química da glicose e pede-se calcular sua massa molar.

Planejamento: encontra-se a massa molar de uma substância somando-se as massas atômicas de seus átomos constituintes.

Resolução:

$$\begin{aligned} 6 \text{ átomos de C} &= 6(12,0) = 72,0 \text{ u} \\ 12 \text{ átomos de H} &= 12(1,0) = 12,0 \text{ u} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16,0) = \underline{96,0 \text{ u}} \\ &180,0 \text{ u} \end{aligned}$$

Uma vez que a glicose tem uma massa molecular de $180,0 \text{ u}$, 1 mol dessa substância tem massa de $180,0 \text{ g}$. Em outras palavras, $C_6H_{12}O_6$ tem massa molar de $180,0 \text{ g/mol}$.

Conferência: o valor dessa resposta parece razoável, e g/mol é a unidade apropriada para a massa molar.

Comentário: a glicose é algumas vezes chamada de dextrose. Também conhecida como o açúcar do sangue, ela é encontrada em grande abundância na natureza, como, por exemplo, no mel e nas frutas. Outros tipos de açúcares usados como alimentos devem ser convertidos em glicose no estômago ou fígado antes que possam ser utilizados como fontes de energia. Como a glicose não necessita ser convertida, ela é geralmente administrada de maneira intravenosa em pacientes que precisam de nutrição imediata.

PRATIQUE

Calcule a massa molar de $Ca(NO_3)_2$.

Resposta: $164,1 \text{ g/mol}$

Conversões entre massas, mols e número de partículas

Conversões de massa para mols e vice-versa são comumente encontradas nos cálculos usando o conceito de mol. Esses cálculos são facilmente realizados pela análise dimensional, como mostrado no Como fazer 3.10 e 3.11".

O conceito de mol fornece a ponte entre massa e número de partículas. Para ilustrar como podemos converter massas e números de partículas, vamos calcular o número de átomos de cobre em uma moeda de cobre de um centavo norte-americano. Essa moeda pesa aproximadamente 3 g e consideremos que ela seja 100% de cobre:

$$\text{Átomos de Cu} = (3 \text{ g de Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cu}}{63,5 \text{ g de Cu}} \right) \left(\frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Cu}}{1 \text{ mol de Cu}} \right) = 3 \times 10^{22} \text{ átomos de Cu}$$

COMO FAZER 3.10

Calcule a quantidade de matéria de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em $5,380 \text{ g}$ de $C_6H_{12}O_6$.

Solução

Análise: foi dado o número de gramas de $C_6H_{12}O_6$ e pede-se calcular a quantidade de matéria.

Planejamento: a massa molar de uma substância fornece o fator de conversão entre gramas e mols. A massa molar de $C_6H_{12}O_6$ é $180,0 \text{ g/mol}$ ("Como fazer 3.9").

Resolução: usando $1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6 = 180,0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6$ para escrever o fator de conversão apropriado, temos

$$\text{Mols de } C_6H_{12}O_6 = (5,380 \text{ g de } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6}{180,0 \text{ g de } C_6H_{12}O_6} \right) = 0,02989 \text{ mol de } C_6H_{12}O_6$$

Conferência: como $5,380 \text{ g}$ é menor que a massa molar, é razoável que nossa resposta seja menor que 1 mol . A unidade de nossa resposta (mol) está apropriada. Os dados originais tinham quatro algarismos significativos, portanto nossa resposta também os tem.

PRATIQUE

Qual a quantidade de matéria de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) existente em 508 g de $NaHCO_3$?

Resposta: $6,05 \text{ mol de } NaHCO_3$.

COMO FAZER 3.11

Calcule a massa, em gramas, de 0,433 mol de nitrato de cálcio.

Solução

Análise: foi dada a quantidade de matéria de nitrato de cálcio e pede-se calcular a massa da amostra em gramas.

Planejamento: para se converter mols em gramas, precisamos da massa molar, que pode ser calculada usando a fórmula química e as massas atômicas.

Resolução: uma vez que o íon cálcio é Ca^{2+} e o íon nitrato é NO_3^- , o nitrato de cálcio é $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Somando as massas atômicas dos elementos no composto do resultado é uma massa molecular de 164,1 u. Usando 1 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 164,1 \text{ g}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para escrever o fator de conversão apropriado, temos:

$$\text{Gramas de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = (0,433 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \left(\frac{164,1 \text{ g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2} \right) = 71,1 \text{ g de } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$$

Conferência: a quantidade de matéria é menor que 1; logo, o número de gramas deve ser menor que a massa molar, 164,1 g. Usando os números arredondados para estimativa, temos que $0,5 \times 150 = 75 \text{ g}$. Portanto, o valor de nossa resposta é razoável. Tanto a unidade (g) quanto o número de algarismos significativos (3) estão corretos.

PRATIQUE

Qual é a massa, em gramas, de (a) 6,33 mol de NaHCO_3 e (b) $3,0 \times 10^{-5}$ mol de ácido sulfúrico?

Respostas: (a) 532 g; (b) $2,9 \times 10^{-3}$ g.

Observe como a análise dimensional (Seção 1.6) fornece uma rota direta de gramas para número de átomos. A massa molar e o número de Avogadro são usados como fatores de conversão de gramas \rightarrow mols \rightarrow átomos. Note também que nossa resposta é um número muito grande. Sempre que você calcular o número de átomos, moléculas ou íons em uma amostra normal de matéria, você pode esperar que a resposta seja muito grande. Contrariamente, a quantidade de matéria em uma amostra normalmente será muito menor, muitas vezes menor que 1. O procedimento geral para converter massa e número de unidades da fórmula (átomos, moléculas, íons ou o que quer que esteja representado na fórmula química) de uma substância está resumido na Figura 3.10.



Figura 3.10 Esboço do procedimento usado para converter a massa de uma substância em gramas e o número de fórmulas unitárias da substância. A quantidade de matéria da substância é central para o cálculo; assim, o conceito de mol pode ser tido como uma ponte entre a massa de uma substância e o número de fórmulas unitárias.

COMO FAZER 3.12

Quantas moléculas de glicose existem em 5,23 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Solução

Análise: foram dados o número de gramas de glicose e sua fórmula química e pede-se calcular o número de moléculas de glicose.

Planejamento: a estratégia para determinar o número de moléculas em certa quantidade de uma substância está resumida na Figura 3.10. Devemos converter 5,23 g de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ para mols de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, que então pode ser convertido para moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. A primeira conversão usa a massa molar de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: 1 mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180,0 \text{ g}$ de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. A segunda conversão usa o número de Avogadro.

Resolução:

Moléculas de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

$$\begin{aligned} &= (5,23 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \\ &= 1,75 \times 10^{22} \text{ moléculas de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \end{aligned}$$

Conferência: o valor da resposta é razoável. Como a massa com que começamos é menor que um mol, deve haver menos de $6,02 \times 10^{23}$ moléculas. Podemos fazer uma estimativa aproximada da resposta: $5/200 = 2,5 \times 10^{-2}$ mol; $2,5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{23} = 15 \times 10^{21} = 1,5 \times 10^{22}$ moléculas. A unidade (molécula) e os algarismos significativos (3) estão apropriados.

Comentário: se fosse pedido também o número de átomos de um elemento em particular, seria necessário um fator adicional para converter o número de moléculas em número de átomos. Por exemplo, existem seis átomos de O em uma molécula de $C_6H_{12}O_6$. Assim, o número de átomos de O na amostra é

$$\begin{aligned} \text{Átomos de O} &= (1,75 \times 10^{22} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6) \left(\frac{6 \text{ átomos de O}}{1 \text{ molécula de } C_6H_{12}O_6} \right) \\ &= 1,05 \times 10^{23} \text{ átomos de O} \end{aligned}$$

PRATIQUE

(a) Quantas moléculas de ácido nítrico existem em 4,20 g de HNO_3 ? (b) Quantos átomos de O existem nessa amostra?

Respostas: (a) $4,01 \times 10^{22}$ moléculas; (b) $1,20 \times 10^{23}$ átomos de O.

3.5 Fórmulas mínimas a partir de análises

A fórmula mínima de uma substância diz o número relativo de átomos de cada elemento que ela contém. Assim, a fórmula H_2O indica que a água contém dois átomos de H para cada átomo de O. Essa razão também se aplica em nível molar; logo, 1 mol de H_2O contém 2 mols de átomos de H e 1 mol de átomos de O. Reciprocamente, a razão da quantidade de matéria de cada elemento em um composto dá os índices inferiores da fórmula mínima do composto. Portanto, o conceito de mol fornece uma maneira de calcular as fórmulas mínimas de substâncias químicas, como mostrado nos exemplos a seguir.

O mercúrio forma um composto com cloro que tem 73,9% de mercúrio e 26,1% de cloro em massa. Isso significa que se tivermos uma amostra com 100 g de sólido, ela conteria 73,9 g de mercúrio (Hg) e 26,1 g de cloro (Cl). (Quaisquer quantidades de amostras podem ser usadas nesse tipo de problema, mas geralmente usaremos 100,0 g para simplificar os cálculos de massa a partir da porcentagem.) O uso das massas atômicas dos elementos dá a massa molar; calculamos a quantidade de matéria de cada elemento na amostra:

$$(73,9 \text{ g de Hg}) \left(\frac{1 \text{ mol de Hg}}{200,6 \text{ g de Hg}} \right) = 0,368 \text{ mol de Hg}$$

$$(26,1 \text{ g de Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol de Cl}}{35,5 \text{ g de Cl}} \right) = 0,735 \text{ mol de Cl}$$

Divide-se, assim, a maior quantidade de matéria (0,735 mol) pela menor (0,368 mol) para obter-se uma razão molar de 1,99 : 1:

$$\frac{\text{mols de Cl}}{\text{mols de Hg}} = \frac{0,735 \text{ mol de Cl}}{0,368 \text{ mol de Hg}} = \frac{1,99 \text{ mol de Cl}}{1 \text{ mol de Hg}}$$

Devido a erros experimentais, os resultados podem não levar a números inteiros exatos para a razão de mols. O número 1,99 é muito próximo de 2; podemos, então, concluir com segurança que a fórmula mínima para o composto é $HgCl_2$. Essa é a fórmula mais simples, ou mínima porque seus índices inferiores são os menores números inteiros que representam a *razão* dos átomos presentes no composto. (Seção 2.6) O procedimento geral para determinar fórmulas mínimas é ressaltado na Figura 3.11.

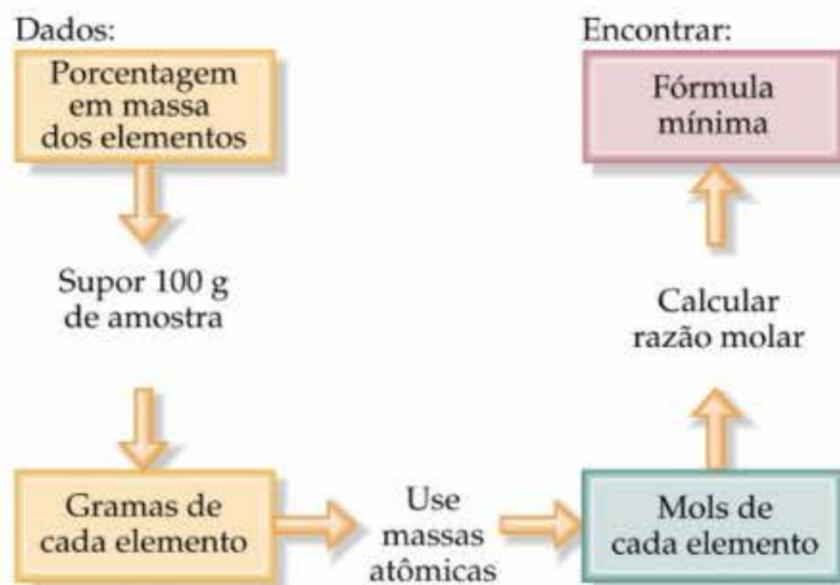


Figura 3.11 Esboço do procedimento utilizado para se calcular a fórmula mínima de uma substância a partir de sua composição percentual. O procedimento é também resumido como “porcentagem para massa, massa para mol, dividir pelo menor, multiplicar até obter um número inteiro”.



ATIVIDADE
Determinação de fórmula molecular: C_8H_6O

COMO FAZER 3.13

O ácido ascórbico (vitamina C) contém 40,92% de C, 4,58% de H e 54,50% de O em massa. Qual é a fórmula mínima do ácido ascórbico?

Solução

Análise: foram dadas as massas percentuais dos elementos no ácido ascórbico e pede-se sua fórmula mínima.

Planejamento: a estratégia para determinar a fórmula mínima de uma substância a partir de sua composição elementar envolve as quatro etapas dadas na Figura 3.11.

Resolução: em primeiro lugar, vamos assumir, para simplificar, que temos exatamente 100 g de material (apesar de qualquer número poder ser usado). Em 100 g de ácido ascórbico, teremos

$$40,92 \text{ g de C, } 4,58 \text{ g de H e } 54,50 \text{ g de O.}$$

Em segundo lugar, calculamos a quantidade de matéria de cada elemento na amostra:

$$\text{Mols de C} = (40,92 \text{ g de C}) \left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12,01 \text{ g de C}} \right) = 3,407 \text{ mol de C}$$

$$\text{Mols de H} = (4,58 \text{ g de H}) \left(\frac{1 \text{ mol de H}}{1,008 \text{ g de H}} \right) = 4,54 \text{ mol de H}$$

$$\text{Mols de O} = (54,50 \text{ g de O}) \left(\frac{1 \text{ mol de O}}{16,00 \text{ g de O}} \right) = 3,406 \text{ mol de O}$$

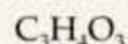
Em terceiro lugar, determinamos a relação mais simples de números para as quantidades de matéria dividindo-se cada uma delas pelo menor número, 3,406:

$$\text{C} : \frac{3,407}{3,406} = 1,000 \quad \text{H} : \frac{4,54}{3,406} = 1,33 \quad \text{O} : \frac{3,406}{3,406} = 1,000$$

A razão para H está muito menor que 1 para atribuir a diferença ao erro experimental; na realidade, é muito próxima de $1\frac{1}{3}$, sugerindo que, se multiplicarmos a relação por 3, poderemos obter números inteiros:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 3(1 : 1,33 : 1) = 3 : 4 : 3$$

A relação molar nos dá os índices inferiores para a fórmula mínima. Assim, a fórmula mínima é



Conferência: é tranquilizador o fato de que os índices inferiores são números inteiros relativamente pequenos. Caso contrário, temos pouco para julgar se essa resposta é razoável.

PRATIQUE

Em uma amostra de 5,325 g de benzoato de metila, um composto utilizado na fabricação de perfumes, encontraram-se 3,758 g de carbono, 0,316 g de hidrogênio e 1,251 g de oxigênio. Qual é a fórmula mínima dessa substância?

Resposta: C_4H_4O

Fórmula molecular a partir de fórmula mínima

A fórmula obtida a partir das composições percentuais é sempre a fórmula mínima. Podemos obter a fórmula molecular a partir da fórmula mínima se conhecermos a massa molecular do composto. *Os índices inferiores da fórmula molecular de uma substância são sempre números múltiplos inteiros dos índices inferiores da sua fórmula mínima.* (Seção 2.6) O múltiplo é encontrado comparando o peso da fórmula mínima com a massa molecular. Em “Como fazer 3.13”, por exemplo, a fórmula mínima encontrada para o ácido ascórbico é $C_3H_4O_3$, resultando em uma massa molecular de $3(12,0 u) + 4(1,0 u) + 3(16,0 u) = 88,0 u$. A massa molecular determinada experimentalmente é $176 u$. Assim, a molécula tem uma massa duas vezes maior ($176/88,0 = 2,00$) e deve, portanto, apresentar duas vezes mais átomos de cada tipo do que são dados em sua fórmula mínima. Conseqüentemente, os índices inferiores na fórmula mínima devem ser multiplicados por 2 para se obter a fórmula molecular: $C_6H_8O_6$.

COMO FAZER 3.14

O mesitileno, hidrocarboneto encontrado em pequenas quantidades no petróleo, tem uma fórmula mínima C_3H_4 . A massa molecular, determinada experimentalmente, para essa substância é $121 u$. Qual é a fórmula molecular do mesitileno?

Solução

Análise: foram dadas a fórmula mínima e a massa molecular do mesitileno, e pede-se determinar sua fórmula molecular.

Planejamento: os índices inferiores em uma fórmula molecular são números múltiplos inteiros dos índices inferiores em sua fórmula mínima. Para encontrar o múltiplo apropriado, devemos comparar a massa molecular com a massa molecular da fórmula mínima.

Resolução: primeiro calculamos a massa molecular da fórmula mínima, C_3H_4 :

$$3(12,0 u) + 4(1,0 u) = 40,0 u$$

Em seguida, dividimos a massa molecular pelo peso da fórmula mínima para obter o fator usado para multiplicar os índices inferiores em C_3H_4 :

$$\frac{\text{massa molecular}}{\text{massa molecular máxima}} = \frac{121}{40,0} = 3,02$$

Apenas números inteiros têm sentido físico, porque temos de lidar com átomos inteiros. O número 3,02 nesse caso resulta de um pequeno erro experimental na massa molecular. Portanto, multiplicamos cada índice inferior na fórmula mínima por 3 para dar a fórmula molecular: C_9H_{12} .

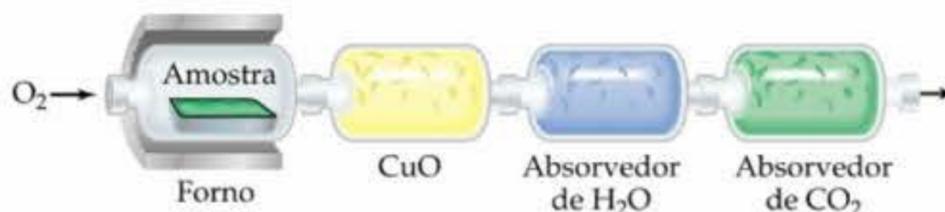
Conferência: podemos ter confiança no resultado porque dividindo a massa molecular pelo peso da fórmula mínima tem-se quase um número inteiro.

PRATIQUE

O etilenoglicol, substância usada em anticongelantes automotivos, é composto de 38,7% de C, 9,7% de H e 51,6% de O em massa. Sua massa molar é $62,1 \text{ g/mol}$. (a) Qual é a fórmula mínima do etilenoglicol? (b) Qual é sua fórmula molecular?

Respostas: (a) CH_3O ; (b) $C_2H_6O_2$.

Figura 3.12 Instrumento para determinar porcentagens de carbono e hidrogênio em um composto. O óxido de cobre ajuda a oxidar traços de carbono e monóxido de carbono a dióxido de carbono e oxidar hidrogênio a água.



Análise por combustão

A fórmula mínima de um composto é baseada em experimentos que fornecem a quantidade de matéria de cada elemento na amostra do composto. É por isso que alguns autores usam fórmula ‘empírica’, que significa fórmula ‘baseada na observação ou experimento’. Os químicos têm desenvolvido um número de diferentes técnicas experimentais para determinar as fórmulas mínimas dos compostos. Uma dessas técnicas é a análise por combustão, a mais utilizada para compostos contendo principalmente carbono e hidrogênio como seus elementos constituintes.



FILME
Redução de CuO

Quando um composto contendo carbono e hidrogênio sofre combustão completa em um aparelho como o mostrado na Figura 3.12, todo o carbono no composto é convertido em CO_2 e todo o hidrogênio, em H_2O . (Seção 3.2) As quantidades de CO_2 e H_2O produzidas são determinadas pela medida do aumento na massa de CO_2 e H_2O absorvidos. A partir das massas de CO_2 e H_2O , podemos calcular a quantidade de matéria de C e H no composto original e, a seguir, a fórmula mínima. Se um terceiro elemento está presente no composto, sua massa pode ser determinada subtraindo-se as massas de C e H da massa original do composto. Em “Como fazer 3.15”, mostra-se como determinar a fórmula mínima de um composto contendo C, H e O.

COMO FAZER 3.15

Álcool isopropílico, uma substância vendida como álcool de massagem, é composto de C, H e O. A combustão de 0,255 g de álcool isopropílico produz 0,561 g de CO_2 e 0,306 g de H_2O . Determine a fórmula mínima do álcool isopropílico.

Solução

Análise: foram dadas as quantidades de CO_2 e H_2O produzidas quando certa quantidade de álcool isopropílico sofre combustão. Devemos usar essa informação para determinar a fórmula mínima para o álcool isopropílico, uma tarefa que nos exige calcular a quantidade de matéria de C, H e O na amostra.

Planejamento: podemos usar o conceito de mol para calcular o número de gramas de C presentes no CO_2 e o número de gramas de H presentes na H_2O . Essas são as quantidades de C e H presentes no álcool isopropílico antes da combustão. O número de gramas de O presentes no composto é igual à massa de álcool isopropílico menos a soma das massas de C e H. Uma vez que temos o número de gramas de C, H e O na amostra, podemos prosseguir como no “Como fazer 3.13”: calcular a quantidade de matéria de cada elemento e determinar a razão molar, que fornece o índice inferior na fórmula mínima.

Resolução: para calcular o número de gramas de C, primeiro usamos a massa molar de CO_2 , 1 mol de $\text{CO}_2 = 44,0$ g de CO_2 , para converter gramas de CO_2 para mols de CO_2 . Uma vez que existe apenas um átomo de C em cada molécula de CO_2 , existe apenas 1 mol de átomos de C por mol de moléculas de CO_2 . Essa observação nos permite converter mols de CO_2 em mols de C. Finalmente, usamos a massa molar de C, 1 mol de C = 12,0 g de C, para converter mols de C para gramas de C. Combinando-se os três fatores de conversão, temos:

$$\text{Gramas de C} = (0,561 \text{ g de } \text{CO}_2) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{CO}_2}{44,0 \text{ g de } \text{CO}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } \text{CO}_2} \right) \left(\frac{12,0 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de C}} \right) = 0,153 \text{ g de C}$$

O cálculo do número de gramas de H a partir das gramas de H_2O é igual, apesar de que devemos nos lembrar da existência de 2 mols de átomos de H por 1 mol de moléculas de H_2O :

$$\text{Gramas de H} = (0,306 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g de } \text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{2 \text{ mols de H}}{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{1,01 \text{ g de H}}{1 \text{ mol de H}} \right) = 0,0343 \text{ g de H}$$

A massa total da amostra, 0,255 g, é a soma das massas de C, H e O. Logo, podemos calcular a massa de O como a seguir:

$$\begin{aligned} \text{Massa de O} &= \text{massa da amostra} - (\text{massa de C} + \text{massa de H}) \\ &= 0,255 \text{ g} - (0,153 \text{ g} + 0,0343 \text{ g}) = 0,068 \text{ g de O} \end{aligned}$$

Calculamos depois as quantidades de matéria de C, H e O na amostra:

$$\text{Mols de C} = (0,153 \text{ g de C}) \left(\frac{1 \text{ mol de C}}{12,0 \text{ g de C}} \right) = 0,0128 \text{ mol de C}$$

$$\text{Mols de H} = (0,0343 \text{ g de H}) \left(\frac{1 \text{ mol de H}}{1,01 \text{ g de H}} \right) = 0,0340 \text{ mol de H}$$

$$\text{Mols de O} = (0,068 \text{ g de O}) \left(\frac{1 \text{ mol de O}}{16,0 \text{ g de O}} \right) = 0,0043 \text{ mol de O}$$

Para encontrar a fórmula mínima, devemos comparar a quantidade relativa de matéria de cada elemento na amostra. A quantidade relativa de matéria de cada elemento é encontrada dividindo-se cada número pelo menor dos números, 0,0043. A razão molar C : H : O obtida é 2,98 : 7,91 : 1,00. Os dois primeiros números são muito próximos dos números inteiros 3 e 8, fornecendo uma fórmula mínima $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

PRATIQUE

(a) O ácido capróico, responsável pelo cheiro podre de meias sujas, é composto de átomos de C, H e O. A combustão de uma amostra de 0,225 g produz 0,512 g de CO_2 e 0,209 g de H_2O . Qual é a fórmula mínima do ácido capróico? (b) O ácido capróico tem uma massa molar de 116 g/mol. Qual sua fórmula molecular?

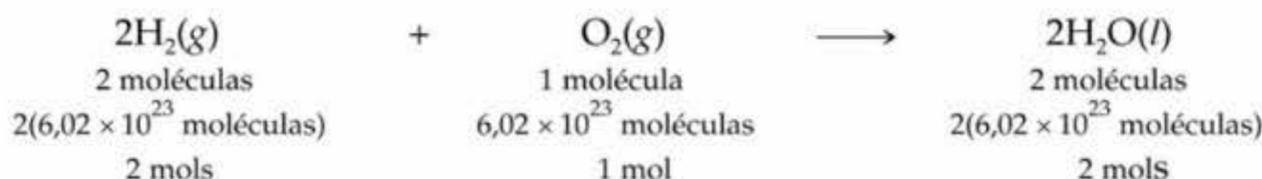
Resposta: (a) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; (b) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

3.6 Informações quantitativas a partir de equações balanceadas

O conceito de mol permite-nos usar a informação quantitativa disponível em uma equação balanceada em nível macroscópico prático. Considere a seguinte equação balanceada:

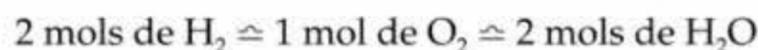


Os coeficientes nos dizem que duas moléculas de H_2 reagem com cada molécula de O_2 para formar duas moléculas de H_2O . Segue que as quantidades relativas de matéria são idênticas aos números relativos de moléculas:



Os coeficientes em uma equação química balanceada podem ser interpretados tanto como o número relativo de moléculas (ou fórmula unitária) envolvidas em uma reação quanto como a quantidade relativa de matéria.

As quantidades 2 mols de H_2 , 1 mol de O_2 e 2 mols de H_2O , dadas pelos coeficientes da Equação 3.11, são chamadas de *quantidades estequiometricamente equivalentes*. A relação entre essas quantidades pode ser representada como:



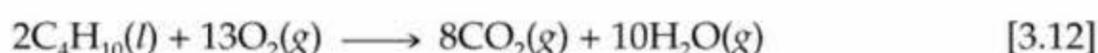
onde o símbolo \simeq significa 'estequiometricamente equivalente a'. Em outras palavras, a Equação 3.11 mostra 2 mols de H_2 e 1 mol de O_2 formando 2 mols de H_2O . Essas relações estequiométricas podem ser usadas para fazer a conversão entre quantidades de reagentes e produtos em uma reação química. Por exemplo, a quantidade de matéria de H_2O produzida a partir de 1,57 mol de O_2 pode ser calculada como a seguir:

$$\text{Mols de } \text{H}_2\text{O} = (1,57 \text{ mol de } \text{O}_2) \left(\frac{2 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } \text{O}_2} \right) = 3,14 \text{ mol de } \text{H}_2\text{O}$$



ATIVIDADE Cálculo estequiométrico

Como um exemplo adicional, considere a combustão do butano, o combustível de isqueiros descartáveis:



Vamos calcular a massa de CO_2 produzida quando 1,00 g de C_4H_{10} é queimado. Os coeficientes na Equação 3.12 nos dizem como a quantidade de C_4H_{10} consumida está relacionada com a quantidade de CO_2 produzida: 2 mol de $\text{C}_4\text{H}_{10} \simeq 8$ mol de CO_2 . Entretanto, no intuito de usar essa relação devemos usar a massa molar de C_4H_{10} para converter gramas de C_4H_{10} para mols de C_4H_{10} . Uma vez que 1 mol de $\text{C}_4\text{H}_{10} = 58,0$ g de C_4H_{10} , temos:

$$\text{Mols de } \text{C}_4\text{H}_{10} = (1,00 \text{ g de } \text{C}_4\text{H}_{10}) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10}}{58,0 \text{ g de } \text{C}_4\text{H}_{10}} \right) = 1,72 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10}$$

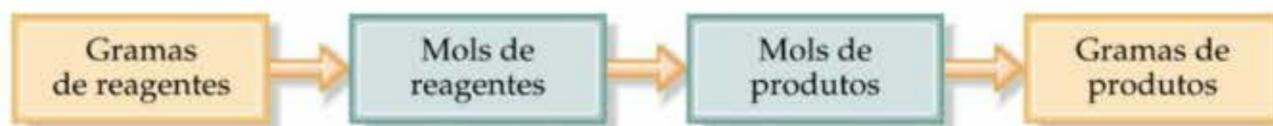
Podemos usar o fator estequiométrico a partir da equação balanceada, 2 mol de $\text{C}_4\text{H}_{10} \simeq 8$ mol de CO_2 , para calcular mols de CO_2 :

$$\text{Mols de } \text{CO}_2 = (1,72 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10}) \left(\frac{8 \text{ mol de } \text{CO}_2}{2 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_{10}} \right) = 6,88 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{CO}_2$$

Finalmente, podemos calcular a massa de CO_2 , em gramas, usando a massa molar de CO_2 (1 mol de $\text{CO}_2 = 44,0$ g de CO_2):

$$\text{Gramas de } \text{CO}_2 = (6,88 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{CO}_2) \left(\frac{44,0 \text{ g de } \text{CO}_2}{1 \text{ mol de } \text{CO}_2} \right) = 3,03 \text{ g de } \text{CO}_2$$

Assim, a seqüência de conversão é



Esses passos podem ser combinados em uma única seqüência de fatores:

$$\text{Gramas de CO}_2 = (1,00 \text{ g de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}) \left(\frac{1 \text{ mol de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{58,0 \text{ g de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right) \left(\frac{8 \text{ mol de } \cancel{\text{CO}_2}}{2 \text{ mol de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right) \left(\frac{44,0 \text{ g de } \text{CO}_2}{1 \text{ mol de } \text{CO}_2} \right) = 3,03 \text{ g CO}_2$$

Analogamente, podemos calcular a quantidade de O₂ consumida ou H₂O produzida nessa reação. Para calcular a quantidade de O₂ consumida, nos baseamos, outra vez, nos coeficientes da equação balanceada para nos dar o fator estequiométrico apropriado: 2 mol de C₄H₁₀ ≈ 13 mol O₂:

$$\text{Gramas de O}_2 = (1,00 \text{ g de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}) \left(\frac{1 \text{ mol de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{58,0 \text{ g de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right) \left(\frac{13 \text{ mol de } \text{O}_2}{2 \text{ mol de } \cancel{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right) \left(\frac{32,0 \text{ g de } \text{O}_2}{1 \text{ mol de } \text{O}_2} \right) = 3,59 \text{ g de O}_2$$

A Figura 3.13 resume o procedimento geral usado para calcular as quantidades de substâncias consumidas ou produzidas em reações químicas. A reação química balanceada fornece as quantidades relativas de matéria dos reagentes e produtos envolvidos na reação.

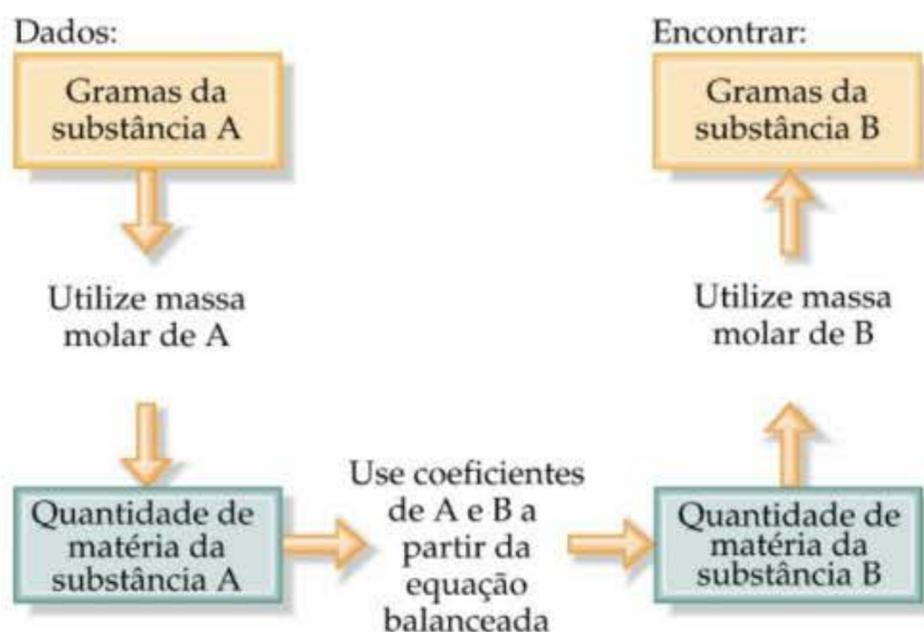


Figura 3.13 Esboço do procedimento utilizado para se calcular o número de gramas de um reagente consumido ou de um produto formado em uma reação, começando pelo número de gramas de um dos outros reagentes ou produtos.

COMO FAZER 3.16

Quantos gramas de água são produzidos na oxidação de 1,00 g de glicose, C₆H₁₂O₆?



Solução

Análise: foram dados a massa de glicose e um reagente, e pede-se para determinar a massa de H₂O produzida em determinada equação.

Planejamento: a estratégia geral, como destacado na Figura 3.13, exige três etapas. Primeiro, a quantidade de C₆H₁₂O₆ deve ser convertida de gramas para mols. Podemos, então, usar a equação balanceada, que relaciona a quantidade de matéria de C₆H₁₂O₆ com a quantidade de matéria de H₂O: 1 mol de C₆H₁₂O₆ ≈ 6 mols de H₂O. Finalmente, a quantidade de matéria de H₂O deve se convertida em gramas.

Resolução: em primeiro lugar, usamos a massa molar de C₆H₁₂O₆ para converter gramas de C₆H₁₂O₆ em mols de C₆H₁₂O₆:

$$\text{Mols de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = (1,00 \text{ g de } \cancel{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}) \left(\frac{1 \text{ mol de } \cancel{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{180,0 \text{ g de } \cancel{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} \right)$$

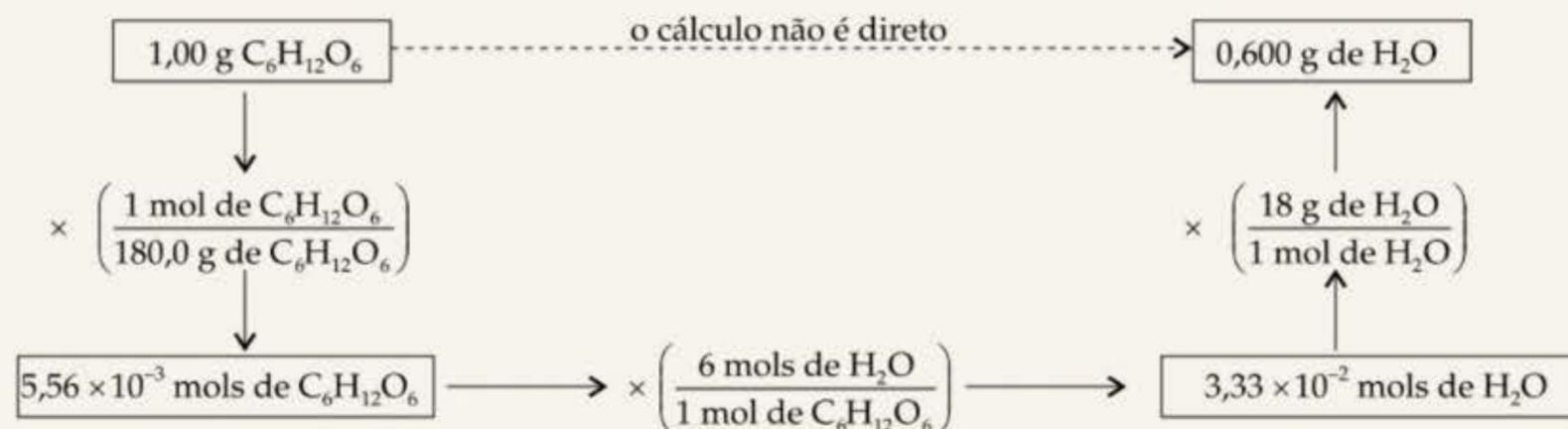
Em segundo lugar, usamos a equação balanceada para converter quantidade de matéria de C₆H₁₂O₆ em quantidade de matéria de H₂O:

$$\text{Mols de H}_2\text{O} = (1,00 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{6 \text{ mols de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right)$$

Em terceiro lugar, usamos a massa molar de H₂O para converter quantidade de matéria de H₂O em gramas de H₂O:

$$\text{Gramas de H}_2\text{O} = (1,00 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,0 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{6 \text{ mols de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) \left(\frac{18,0 \text{ g de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de H}_2\text{O}} \right) = 0,600 \text{ g de H}_2\text{O}$$

As etapas podem ser resumidas em um diagrama como o da Figura 3.13:



Conferência: uma estimativa do valor de nossa resposta: $18/180 = 0,1$ e $0,1 \times 6 = 0,6$ está de acordo com o cálculo exato. A unidade, gramas de H₂O, está correta. O dado inicial tem três algarismos significativos, logo está correto termos três algarismos significativos na nossa resposta.

Comentário: uma pessoa ingere em média 2 L de água diariamente e elimina 2,4 L. A diferença entre 2 L e 2,4 L é produzida no metabolismo, por frutas, como na oxidação da glicose. (*Metabolismo* é o termo geral usado para descrever todos os processos químicos de um ser vivo ou planta.) O rato do deserto (rato-canguru), por outro lado, aparentemente nunca bebe água. Esse animal sobrevive com a água metabólica.

PRATIQUE

A decomposição do KClO₃ geralmente é usada para produzir pequenas quantidades de O₂ no laboratório: $2\text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$. Quantos gramas de O₂ podem ser preparados a partir de 4,50 g de KClO₃?

Respostas: 1,77 g.



A química no trabalho CO₂ e o efeito estufa

O carvão e o petróleo fornecem os combustíveis que utilizamos para gerar eletricidade e ativar nosso maquinário industrial. Esses combustíveis são constituídos principalmente de hidrocarbonetos e outras substâncias que contêm carbono. Como já vimos, a combustão de 1,00 g de C₄H₁₀ produz 3,03 g de CO₂. Similarmente, um galão (3,78 L) de gasolina (densidade = 0,70 g/mL e composição aproximada C₈H₁₈) produz cerca de 8 kg (18 lb) de CO₂. A queima desses combustíveis libera cerca de 20 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera anualmente.

Parte do CO₂ é absorvido pelos oceanos ou utilizada por plantas na fotossíntese. Mas atualmente estamos produzindo CO₂ muito mais rapidamente do que ele tem sido absorvido. Químicos têm monitorado as concentrações de CO₂ atmosférico desde 1958. A análise do ar confinado no gelo da Antártica e Groenlândia possibilita determinar os níveis atmosféricos de CO₂ durante os últimos 160 mil anos. Essas

medições revelam que o nível de CO₂ permaneceu razoavelmente constante desde o último Período Glacial, cerca de 10 mil anos atrás, até aproximadamente o início da Revolução Industrial, cerca de 300 anos atrás. Desde então, a concentração de CO₂ aumentou por volta de 25% (Figura 3.14).

Apesar de o CO₂ ser um componente secundário da atmosfera, ele tem um papel importante porque absorve calor radiante, agindo como o vidro de uma estufa. Por essa razão, comumente nos referimos ao CO₂ e a outros gases retentores de calor como gases estufa, e chamamos o calor causado por eles de *efeito estufa*. Alguns cientistas acreditam que o acúmulo de CO₂ e outros gases retentores de calor começou a alterar o clima de nosso planeta. Outros sugerem que os fatores que afetam o clima são complexos e não inteiramente compreendidos.

Examinaremos o efeito estufa mais atentamente no Capítulo 18.

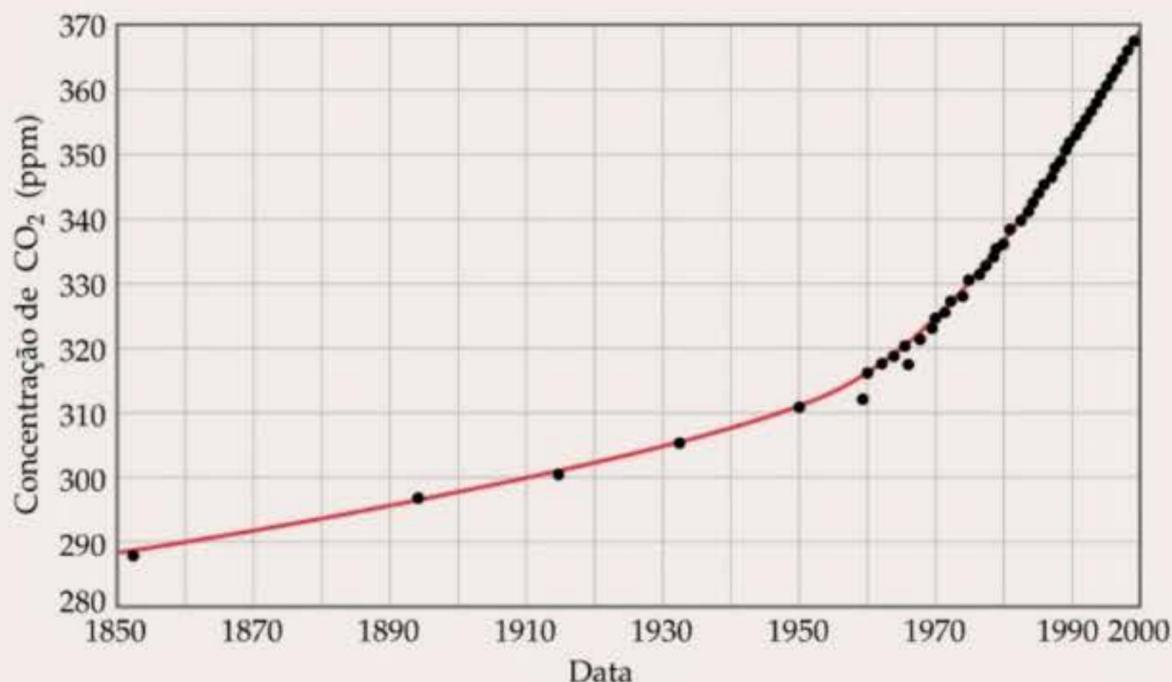


Figura 3.14 A concentração de CO₂ atmosférico aumentou nos últimos 140 anos. Dados anteriores a 1958 são oriundos de análises do ar confinado em bolhas de gelo glacial. A concentração em ppm (ordenada) é o número de moléculas de CO₂ por milhão (10⁶) de moléculas de ar.

COMO FAZER 3.17

O hidróxido de lítio sólido é usado em veículos espaciais para remover o dióxido de carbono exalado. O hidróxido de lítio reage com o dióxido de carbono gasoso para formar carbonato de lítio sólido e água líquida. Quantos gramas de dióxido de carbono podem ser absorvidos por 1,00 g de hidróxido de lítio?

Solução

Análise: foi dada uma descrição textual da reação e pede-se para calcular o número de gramas de dióxido de carbono que reage com 1,00 g de hidróxido de lítio.

Planejamento: a descrição textual da reação pode ser usada para escrever a equação balanceada:



Foram dados gramas de LiOH e pede-se para calcular gramas de CO₂. Essa tarefa pode ser realizada pelo seguinte conjunto de conversões: gramas de LiOH → mols de LiOH → mols de CO₂ → gramas de CO₂. A conversão de grama de LiOH para mols de LiOH exige a massa molecular de LiOH (6,94 + 16,00 + 1,01 = 23,95). A conversão de mols de LiOH em mols de CO₂ é baseada na equação química balanceada: 2 mols de LiOH ≈ 1 mol de CO₂. Para converter a quantidade de matéria de CO₂ em gramas, devemos usar a massa molecular do CO₂: 12,01 + 2(16,00) = 44,01.

Resolução:

$$(1,00 \text{ g de LiOH}) \left(\frac{1 \text{ mol de LiOH}}{23,95 \text{ g de LiOH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de CO}_2}{2 \text{ mols de LiOH}} \right) \left(\frac{44,01 \text{ g de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2} \right) = 0,919 \text{ g de CO}_2$$

Conferência: observe que 23,95 ≈ 24; 24 × 2 = 48, e 44/48 é ligeiramente menor que 1. Logo, o valor de nossa resposta é razoável com base na quantidade de LiOH; o número de algarismos significativos e unidade estão também apropriados.

PRATIQUE

O propano, C₃H₈, é um combustível comum para fogão e aquecimento residencial. Qual a massa de O₂ consumida na combustão de 1,00 g de propano?

Resposta: 3,64 g.

3.7 Reagentes limitantes

Suponha que você deseje fazer vários sanduíches usando uma fatia de queijo e duas fatias de pão para cada um deles. Usando Pa = pão e Qu = queijo, e Pa₂-Qu = sanduíche, a receita para fazer um sanduíche pode ser representada como uma equação química:

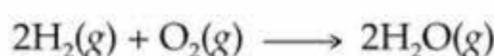


ANIMAÇÃO
Reagente limitante


ATIVIDADE
 Reagentes limitantes


Se você tem dez fatias de pão e sete fatias de queijo, apenas cinco sanduíches poderão ser feitos antes que o pão acabe. Restarão duas fatias de queijo. A quantidade de pão disponível limita o número de sanduíches.

Uma situação análoga ocorre em reações químicas quando um dos reagentes é usado completamente antes dos outros. A reação pára tão logo que algum dos reagentes é totalmente consumido, deixando o reagente em excesso como sobra. Suponha, por exemplo, que tenhamos uma mistura de 10 mol de H_2 e 7 mol de O_2 que reagem para formar água:



Uma vez que 2 mols de $\text{H}_2 \cong 1$ mol de O_2 , a quantidade de matéria de O_2 necessária para reagir com todo o H_2 é

$$\text{Mols de O}_2 = (10 \text{ mols de H}_2) \left(\frac{1 \text{ mol de O}_2}{2 \text{ mols de O}_2} \right) = 5 \text{ mols de O}_2$$

Já que 7 mols de O_2 estão disponíveis no início da reação, $7 \text{ mols de O}_2 - 5 \text{ mols de O}_2 = 2 \text{ mols de O}_2$ estarão presentes quando todo o H_2 tiver sido consumido. O exemplo que acabamos de considerar está representado na Figura 3.15.

O reagente completamente consumido em uma reação é chamado **reagente limitante** ou **reagente limitador** porque ele determina, ou limita, a quantidade de produto formada. Os outros reagentes são algumas vezes chamados *reagentes em excesso*. Em nosso exemplo, H_2 é o reagente limitante, o que significa que, uma vez que todo o H_2 tiver sido consumido, a reação pára. O O_2 é o reagente em excesso, e às vezes sobra quando a reação termina.

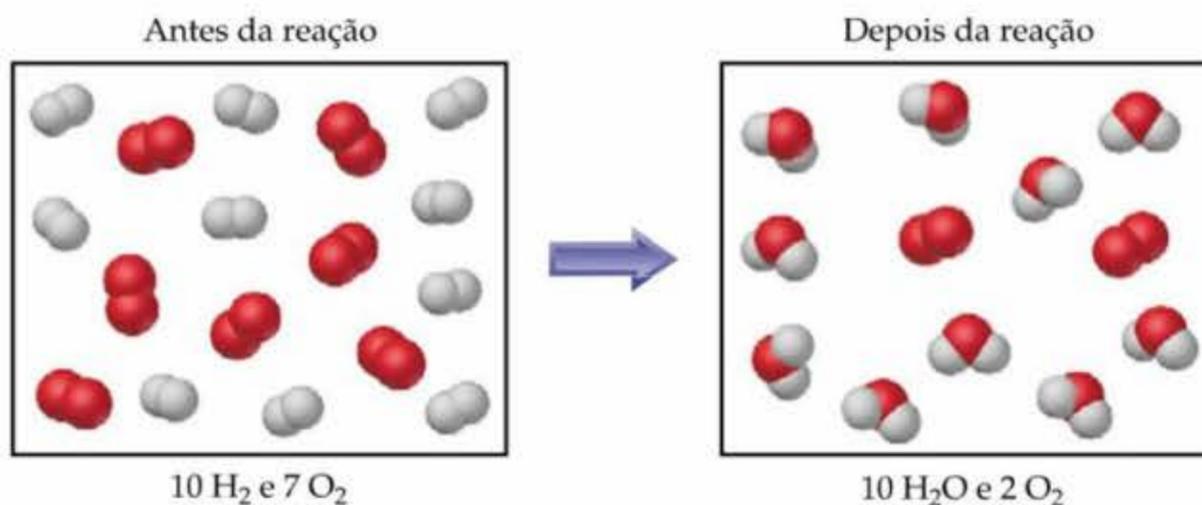
Não existem restrições nas quantidades dos reagentes de partida em uma reação. Na realidade, muitas reações são realizadas usando-se um excesso de um dos reagentes. As quantidades dos reagentes consumidos e as quantidades de produtos formados, entretanto, são restringidas pela quantidade do reagente limitante.

Antes de abandonar nosso exemplo atual, vamos resumir os dados na forma de uma tabela:

	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$		
Quantidades iniciais	10 mols	7 mols	0 mol
Mudanças (reação):	-10 mols	-5 mols	+10 mols
Quantidades finais:	0 mol	2 mols	10 mols

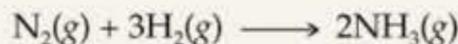
As quantidades iniciais de reagentes são as quantidades com as quais iniciamos a reação (10 mols de H_2 e 7 mol de O_2). A segunda linha da tabela (mudanças) resume as quantidades de reagentes consumidas e as quantidades de produto formadas na reação. Essas quantidades são restringidas pela quantidade de reagente limitante e dependem dos coeficientes na equação balanceada. A razão molar de $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 5 : 10$, conforme a relação dos coeficientes na equação balanceada, $2 : 1 : 2$. As mudanças são negativas para os reagentes porque eles são consumidos durante a reação e positivas para o produto porque ele está sendo formado durante a reação. Finalmente, as quantidades na terceira linha da tabela (quantidades finais) dependem das quantidades iniciais e suas mudanças, e esses registros são encontrados somando-se os registros para as quantidades iniciais e mudanças para cada coluna. Não sobra nada do reagente limitante (H_2) ao final da reação. Tudo que permanece são 2 mols de O_2 e 10 mols de H_2O .

Figura 3.15 Diagrama mostrando o consumo total de um reagente limitante em uma reação. Uma vez que o H_2 é completamente consumido, ele é o reagente limitante nesse caso. Já que há um excesso estequiométrico de O_2 , parte que sobra ao final da reação.



COMO FAZER 3.18

O mais importante processo comercial para converter N₂ do ar em compostos contendo nitrogênio é baseado na reação de N₂ e H₂ para formar (NH₃):



Qual quantidade de matéria de NH₃ pode ser formada a partir de 3,0 mols de N₂ e 6,0 mols de H₂?

Solução

Análise: foi pedido o cálculo da quantidade de matéria do produto, NH₃, tendo sido dadas as quantidades de cada reagente, N₂ e H₂, disponíveis na reação.

Planejamento: pede-se a quantidade de produto formada na reação, dada as quantidades de dois reagentes; este é um problema sobre reagente limitante. Se assumirmos que um reagente é consumido por completo, podemos calcular qual é a quantidade necessária do segundo reagente na reação. Comparando a quantidade calculada com a quantidade disponível, podemos determinar qual reagente é limitante. Assim prosseguimos com os cálculos usando a quantidade do reagente limitante.

Resolução: a quantidade de matéria de H₂ necessária para o consumo completo de 3,0 mols de N₂ é

$$\text{Mols de H}_2 = (3,0 \text{ mols de N}_2) \left(\frac{3 \text{ mols de H}_2}{1 \text{ mol de N}_2} \right) = 9,0 \text{ mols de H}_2$$

Uma vez que apenas 6,0 mol de H₂ está disponível, ficaremos sem H₂ antes do N₂ ter acabado e o H₂ será o reagente limitante. Usamos a quantidade de reagente limitante, H₂, para calcular a quantidade de NH₃ produzida:

$$\text{Mols de NH}_3 = (6,0 \text{ mols de H}_2) \left(\frac{2 \text{ mols de NH}_3}{3 \text{ mols de H}_2} \right) = 4 \text{ mols de NH}_3$$

Comentário: a tabela a seguir resume esse exemplo:

	2N ₂ (g)	+ 3H ₂ (g)	→	2NH ₃ (g)
Quantidades iniciais:	3,0 mols	6,0 mols		0 mol
Mudanças (reação):	-2,0 mols	-6,0 mols		+4,0 mols
Quantidades finais:	1,0 mol	0 mol		4,0 mols

Observe que podemos calcular não apenas a quantidade de matéria de NH₃ formado, mas também a quantidade de matéria da sobra de cada reagente ao final da reação. Veja também que mesmo existindo mais mols de H₂ presentes no início da reação, ele é o reagente limitante, porque seu coeficiente na equação balanceada é maior.

Conferência: a tabela que resume esse exemplo mostra que a razão molar dos reagentes utilizados e produto formado está de acordo com os coeficientes na equação balanceada, 1 : 3 : 2. Também, uma vez que H₂ é o reagente limitante, ele é consumido por completo na reação, restando 0 mol no final. Já que 6,0 mols de H₂ têm dois algarismos significativos, nossa resposta apresenta dois algarismos significativos.

PRATIQUE

Considere a reação 2Al(s) + 3Cl₂(g) → 2AlCl₃(s). Deixa-se reagir uma mistura de 1,50 mol de Al e 3,00 mols de Cl₂. (a) Qual é o reagente limitante? (b) Qual a quantidade de matéria de AlCl₃ formada? (c) Qual a quantidade de matéria do reagente em excesso que sobra ao final da reação?

Respostas: (a) Al; (b) 1,50 mol; (c) 0,750 Cl₂.

COMO FAZER 3.19

Considere a seguinte reação:



Suponha que uma solução contendo 3,50 g de Na₃PO₄ é misturada com uma solução contendo 6,40 g de Ba(NO₃)₂. Quantos gramas de Ba₃(PO₄)₂ podem ser formados?

Solução Análise: foi nos dada uma reação química e as quantidades de dois reagentes [3,50 g de Na₃PO₄ e 6,40 g de Ba(NO₃)₂]. Pede-se para calcular o número de gramas de Ba₃(PO₄)₂ (um dos produtos).

Planejamento: pede-se para calcular a quantidade de produto, dando as quantidades de dois reagentes, logo esse é um problema de reagente limitante. Para resolvê-lo devemos calcular a quantidade de matéria de cada reagente e comparar suas razões com aquela necessária na equação balanceada. Utilizaremos a quantidade do reagente limitante para calcular a massa de Ba₃(PO₄)₂ formada.

Resolução: a partir da equação balanceada, temos as seguintes relações estequiométricas:

$$2 \text{ mols de Na}_3\text{PO}_4 \simeq 3 \text{ mols de Ba}(\text{NO}_3)_2 \simeq 1 \text{ mol de Ba}_3(\text{PO}_4)_2$$

Usando a massa molar de cada substância, podemos calcular a quantidade de matéria de cada reagente:

$$\text{Mols de Na}_3\text{PO}_4 = (3,50 \text{ g de Na}_3\text{PO}_4) \left(\frac{1 \text{ mol de Na}_3\text{PO}_4}{164 \text{ g de Na}_3\text{PO}_4} \right) = 0,0213 \text{ mol de Na}_3\text{PO}_4$$

$$\text{Mols de Ba(NO}_3)_2 = (6,40 \text{ g de Ba(NO}_3)_2) \left(\frac{1 \text{ mol de Ba(NO}_3)_2}{164 \text{ g de Ba(NO}_3)_2} \right) = 0,0245 \text{ mol de Ba(NO}_3)_2$$

Esses cálculos mostram-nos que há um ligeiro excesso na quantidade de matéria de Ba(NO₃)₂ em relação a Na₃PO₄. Os coeficientes na equação balanceada indicam, entretanto, que a reação requer 3 mols de Ba(NO₃)₂ para cada 2 mols de Na₃PO₄. (Isto é, são necessários 1,5 vezes mais mols de Ba(NO₃)₂ do que mols de Na₃PO₄.) Isso significa que o Ba(NO₃)₂ é o reagente limitante. Portanto, usamos a quantidade de Ba(NO₃)₂ para calcular a quantidade de produto formada. Podemos começar o cálculo com os gramas de Ba(NO₃)₂, mas economizamos uma etapa começando com a quantidade de matéria de Ba(NO₃)₂ calculada anteriormente no exercício:

$$\begin{aligned} \text{Gramas de Ba}_3(\text{PO}_4)_2 &= (0,0245 \text{ mol de Ba(NO}_3)_2) \left(\frac{1 \text{ mol de Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{3 \text{ mols de Ba(NO}_3)_2} \right) \left(\frac{602 \text{ g de Ba}_3(\text{PO}_4)_2}{1 \text{ mol de Ba}_3(\text{PO}_4)_2} \right) \\ &= 4,92 \text{ g de Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \end{aligned}$$

Conferência: o valor da resposta parece razoável. Começando com os números nos dois fatores à direita, temos 600/3 = 200; 200 × 0,025 = 5. As unidades estão corretas, e o número de algarismos significativos (3) corresponde ao da quantidade de Ba(NO₃)₂.

Comentário: a quantidade do reagente limitante, Ba(NO₃)₂, pode também ser usada para determinar a quantidade de NaNO₃ formada (4,16 g) e a quantidade de Na₃PO₄ usada (2,67 g). O número de gramas do excesso de reagente, Na₃PO₄, restante ao final da reação é igual à quantidade inicial menos a quantidade consumida na reação, 3,50 g – 2,67 g = 0,82 g.

PRATIQUE

Uma tira de zinco metálico pesando 2,00 g é colocada em uma solução aquosa contendo 2,50 g de nitrato de prata, provocando a seguinte reação:



(a) Qual é o reagente limitante? (b) Quantos gramas de Ag são formados? (c) Quantos gramas de Zn(NO₃)₂ são formados? (d) Quantos gramas de reagente em excesso restará ao final da reação?

Respostas: (a) AgNO₃; (b) 1,59 g; (c) 1,39 g; (d) 1,52 g de Zn.

Rendimentos teóricos

A quantidade de produto formada calculada quando todo o reagente limitante foi consumido é chamada **rendimento teórico**. A quantidade de produto de fato obtida em uma reação é chamada *rendimento real*. O rendimento real é sempre menor que (e nunca pode ser maior que) o rendimento teórico. Existem muitas razões para essa diferença. Parte dos reagentes podem não reagir, por exemplo, ou podem reagir de forma diferente da desejada (reações laterais). Além disso, nem sempre é possível recuperar da mistura de reação todo o produto formado. O **rendimento percentual** de uma reação relaciona o rendimento real com o rendimento teórico (calculado):

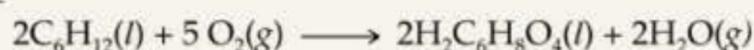
$$\text{Rendimento percentual} = \frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \times 100\% \quad [3.13]$$

No experimento descrito em “Como fazer 3.19”, por exemplo, calculamos que 4,92 g de Ba₃(PO₄)₂ devem ser formados quando 3,50 g de Na₃PO₄ é misturado com 6,40 g de Ba(NO₃)₂. Isso é o rendimento teórico de Ba₃(PO₄)₂ na reação. Se o rendimento real vem a ser 4,70 g, o rendimento percentual será:

$$\frac{4,70 \text{ g}}{4,92 \text{ g}} \times 100\% = 95,5\%$$

COMO FAZER 3.20

Ácido adípico, H₂C₆H₈O₄, é usado para produzir náilon. Ele é preparado comercialmente por uma reação controlada entre o ciclo-hexano (C₆H₁₂) e O₂:



(a) Considerando que você realizou essa reação começando com 25,0 g de ciclo-hexano, e que o ciclohexano é o reagente limitante, qual é o rendimento teórico de ácido adípico?

(b) Se você obtém 35,5 g de ácido adípico a partir dessa reação, qual é o rendimento percentual de ácido adípico?

Solução

Análise: foram dadas uma equação química e a quantidade de um dos reagentes (25,0 g de C_6H_{12}). Pede-se primeiro calcular o rendimento teórico de um produto ($H_2C_6H_8O_4$) e, em seguida, calcular seu rendimento percentual se apenas 35,5 g de substância for realmente formada.

Planejamento: (a) O rendimento teórico é a quantidade calculada de ácido adípico formada na reação. Realizamos as seguintes conversões: g de C_6H_{12} \longrightarrow mol de C_6H_{12} \longrightarrow mol de $H_2C_6H_8O_4$ \longrightarrow g de $H_2C_6H_8O_4$. (b) Tendo sido calculado o rendimento teórico, usamos a Equação 3.13 para calcular o rendimento percentual.

Resolução:

$$\begin{aligned} \text{(a) Gramas de } H_2C_6H_8O_4 &= (25,0 \text{ g de } C_6H_{12}) \left(\frac{1 \text{ mol de } C_6H_{12}}{84,0 \text{ g de } C_6H_{12}} \right) \\ &\times \left(\frac{2 \text{ mols de } H_2C_6H_8O_4}{2 \text{ mols de } C_6H_{12}} \right) \left(\frac{146,0 \text{ g de } H_2C_6H_8O_4}{1 \text{ mol de } H_2C_6H_8O_4} \right) = 43,5 \text{ g de } H_2C_6H_8O_4 \end{aligned}$$

$$\text{(b) Rendimento percentual} = \left(\frac{\text{rendimento real}}{\text{rendimento teórico}} \right) \times 100\% = \frac{35,5 \text{ g}}{43,5 \text{ g}} \times 100\% = 77,0\%$$

Conferência: nossa resposta em (a) tem valor, unidades e algarismos significativos apropriados. Em (b) a resposta é menor que 100% como necessário.

PRATIQUE

Imagine que você busque maneiras de melhorar o processo pelo qual o minério de ferro contendo Fe_2O_3 é convertido em ferro. Em seus testes você realizou a seguinte reação em pequena escala:



(a) Se você começa com 150 g de Fe_2O_3 como reagente limitante, qual é o rendimento teórico de Fe? (b) Se o rendimento real de Fe em nosso teste foi 87,9 g, qual é o rendimento percentual?

Respostas: (a) 105 g de Fe; (b) 83,7%

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 3.1 O estudo da relação quantitativa entre fórmulas químicas e equações químicas é conhecido como **estequiometria**. Um dos importantes conceitos da estequiometria é a **lei da conservação da massa**, que diz ser a massa total de produtos de uma reação química a mesma que a massa total de reagentes. O mesmo número de átomos de cada tipo está presente antes e depois da reação química. Uma **equação química** balanceada mostra números iguais de átomos de cada tipo em cada lado da equação. As equações são balanceadas colocando-se coeficientes na frente das fórmulas químicas para os **reagentes** e **produtos** de uma reação, *não* pela troca dos índices inferiores nas fórmulas químicas.

Seção 3.2 Entre os tipos de reação descritos neste capítulo estão (1) **reações de combinação**, nas quais dois reagentes combinam-se para formar um produto; (2) **reações de decomposição**, nas quais um único reagente forma dois ou mais produtos e (3) **reações de combustão** em presença de oxigênio, nas quais um hidrocarboneto reage com O_2 para formar CO_2 e H_2O .

Seção 3.3 Muitas informações quantitativas podem ser descritas a partir de fórmulas químicas e equações químicas balanceadas pelo uso de massas atômicas. A massa molecular de um composto é igual à soma das massas atômicas dos átomos em sua fórmula. Se a fórmula é molecular, a massa molecular é também chamada **peso molecular**. As massas atômicas podem ser

usadas para determinar a composição elementar de um composto.

Seção 3.4 Um **mol** de qualquer substância é o **número de Avogadro** ($6,02 \times 10^{23}$) de fórmulas unitárias dessa substância. A massa de um mol de átomos, moléculas ou íons é a massa molecular desse material expressa em gramas (a **massa molar**). A massa de uma molécula de H_2O é 18 g/mol.

Seção 3.5 A fórmula mínima de qualquer substância pode ser determinada a partir de sua composição percentual calculando-se a quantidade relativa de matéria de cada átomo em 100 g da substância. Se a substância é de natureza molecular, sua fórmula molecular pode ser determinada a partir de sua fórmula mínima se a massa molecular for também conhecida.

Seções 3.6 e 3.7 O conceito de mol pode ser usado para calcular as quantidades relativas de reagentes e produtos envolvidos nas reações químicas. Os coeficientes em uma equação balanceada dão a quantidade relativa de matéria dos reagentes e produtos. Para calcular o número de gramas de um produto a partir do número de gramas de um reagente, primeiro convertamos gramas de reagentes para mols de reagentes. Em seguida usamos os coeficientes da equação balanceada para converter a quantidade de matéria dos reagentes em mols de produto. Finalmente, convertamos mols de produtos em gramas de produto.

Um **reagente limitante** é completamente consumido em uma reação. Quando ele é todo usado, a reação pára, limitando assim as quantidades de produtos formadas. O **rendimento teórico** de uma reação é a quantidade

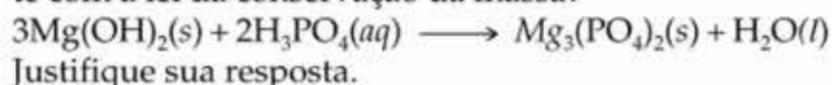
formada de produto quando todo o reagente limitante foi consumido. O rendimento real de uma reação é sempre menor que o rendimento teórico. O **rendimento percentual** compara os rendimentos real e teórico.

Exercícios

Equações químicas balanceadas

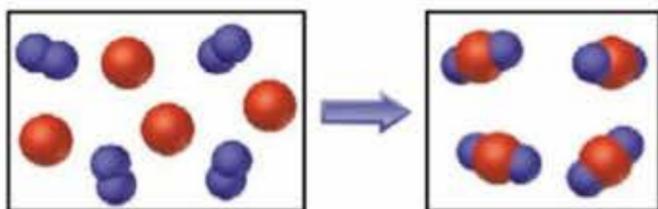
3.1 (a) Qual o princípio científico ou lei usada no processo de balanceamento de equações? (b) No balanceamento de equações, por que os índices inferiores nas fórmulas químicas não podem ser modificados? (c) Quais são os símbolos usados para representar gases, líquidos, sólidos e soluções aquosas em equações químicas?

3.2 (a) Qual é a diferença entre adicionar um índice inferior 2 ao final de uma fórmula para CO para dar CO₂ e adicionar um coeficiente diante da fórmula para dar 2CO? (b) A reação química a seguir, como escrita, está coerente com a lei da conservação da massa?



Justifique sua resposta.

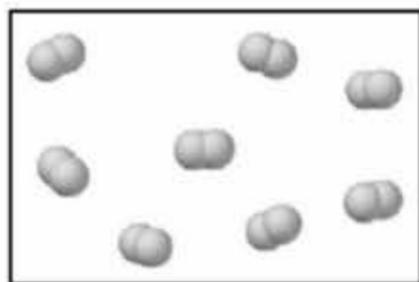
3.3 A reação entre o reagente A (esferas azuis) e o reagente B (esferas vermelhas) está mostrada no diagrama a seguir:



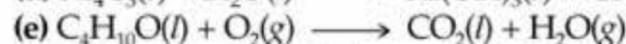
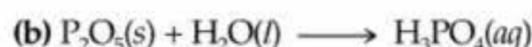
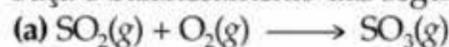
Baseando-se nesse diagrama, qual equação descreve melhor essa reação?



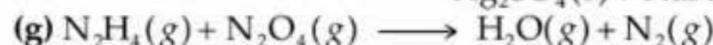
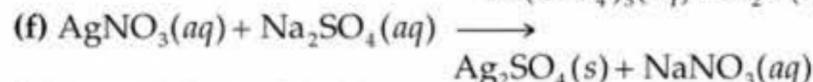
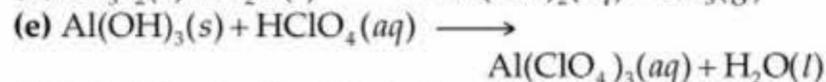
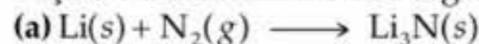
3.4 Sob condições experimentais apropriadas, H₂ e CO reagem para formar CH₃OH. O desenho representa uma amostra de H₂. Faça um desenho correspondente da quantidade de CO necessária para reagir por completo com o H₂. Como você chegou ao número de moléculas de CO que devem ser mostradas em seu desenho?



3.5 Faça o balanceamento das seguintes equações:



3.6 Faça o balanceamento das seguintes equações:



3.7 Escreva as equações químicas balanceadas correspondentes a cada uma das seguintes descrições: (a) O carbeto de cálcio sólido, CaC₂, reage com água para formar uma solução aquosa de hidróxido de cálcio e gás acetileno, C₂H₂. (b) Quando o clorato de potássio é aquecido, decompõe-se formando cloreto de potássio e gás oxigênio. (c) O zinco metálico sólido reage com ácido sulfúrico para formar gás hidrogênio e uma solução aquosa de sulfato de zinco. (d) Quando o tricloreto de fósforo é adicionado à água, reage para formar ácido fosforoso, H₃PO₃(aq), e ácido clorídrico. (e) Quando o gás sulfeto de hidrogênio é passado sobre hidróxido de ferro(III) quente, a reação resultante produz sulfeto de ferro(III) e água gasosa.

3.8 Converta essas descrições em equações balanceadas: (a) Quando o gás trióxido de enxofre reage com água, forma uma solução de ácido sulfúrico. (b) O sulfeto de boro, B₂S₃(s), reage violentamente com água para formar ácido bórico dissolvido, H₃BO₃, e sulfeto de hidrogênio gasoso. (c) A fosfina, PH₃(g), sofre combustão em gás oxigênio para formar água gasosa e decaóxido de tetrafósforo sólido. (d) Quando o nitrato de mercúrio(II) sólido é aquecido, decompõe-se para formar óxido de mercúrio(II) sólido, dióxido de nitrogênio e oxigênio gasosos. (e) O cobre metálico reage com uma solução quente de ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de cobre(II) aquoso, gás dióxido de enxofre e água.

Padrões de reatividade química

3.9 (a) Quando o elemento metálico sódio combina-se com o elemento não-metálico bromo, Br₂(l), como podemos determinar a fórmula química do produto? Como saber

se o produto é um sólido, um líquido ou um gás à temperatura ambiente? Escreva a equação química balanceada para a reação. (b) Quando um hidrocarboneto

sofre combustão ao ar, qual reagente além do hidrocarboneto está envolvido na reação? Quais produtos são formados? Escreva a equação química balanceada para a combustão do benzeno, $C_6H_6(l)$, ao ar.

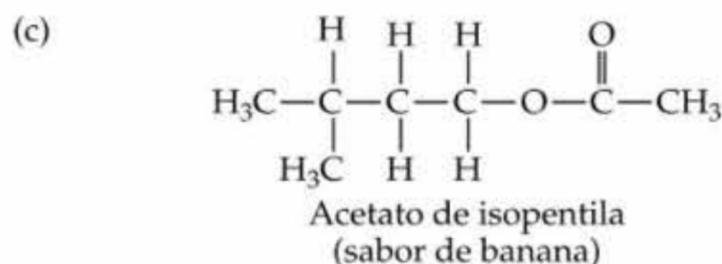
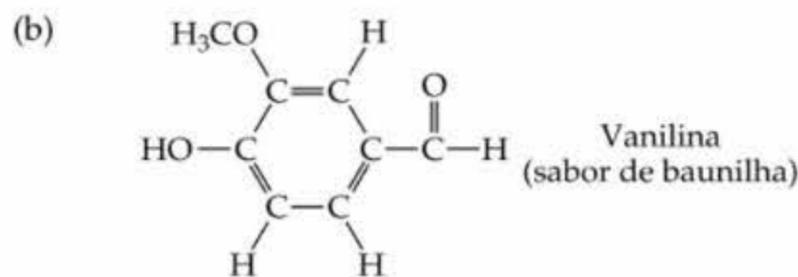
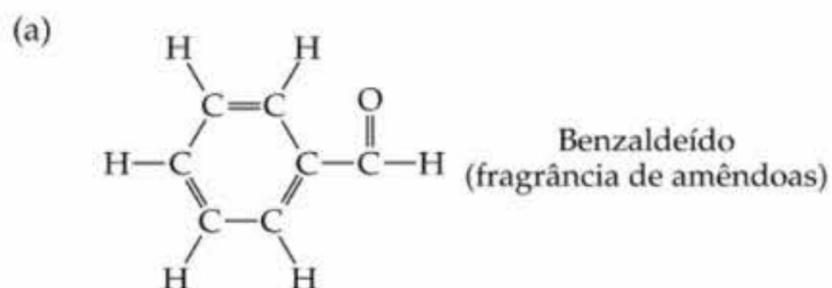
- 3.10** (a) Determine a fórmula química do produto formado quando o elemento metálico cálcio se combina com o elemento não-metálico oxigênio, O_2 . Escreva a equação química para a reação. (b) Quais os produtos formados quando um composto contendo C, H e O sofre combustão completa ao ar? Escreva a equação química balanceada para a combustão da acetona, $C_3H_6O(l)$, ao ar.
- 3.11** Escreva a equação para a reação que ocorre quando (a) o $Mg(s)$ reage com $Cl_2(g)$; (b) o hidróxido de níquel(II) decompõe-se em óxido de níquel(II) e água quando aquecido; (c) o hidrocarboneto estireno, $C_8H_8(l)$, sofre combustão ao ar; (d) o aditivo de gasolina MTBE (metil terciário-butil éter), $C_5H_{12}O(l)$ sofre combustão ao ar.
- 3.12** Escreva a equação para a reação que ocorre quando (a) o alumínio metálico sofre uma reação de combinação com

$Br_2(l)$; (b) o carbonato de estrôncio decompõe-se em óxido de estrôncio e dióxido de carbono quando aquecido; (c) o heptano, $C_7H_{16}(l)$, sofre combustão ao ar; (d) o dimetiléter, $CH_3OCH_3(g)$, sofre combustão ao ar.

- 3.13** Faça o balanceamento das seguintes equações e indique se são reações de combinação, decomposição ou combustão:
- (a) $Al(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AlCl_3(s)$
 (b) $C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
 (c) $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$
 (d) $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$
 (e) $C_7H_8O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 3.14** Faça o balanceamento das seguintes equações e indique se são reações de combinação, decomposição ou combustão:
- (a) $C_3H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
 (b) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$
 (c) $C_5H_6O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
 (d) $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$
 (e) $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(aq)$

Massa molecular

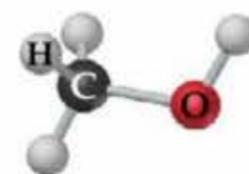
- 3.15** Determine as massas moleculares de cada um dos seguintes compostos: (a) H_2S ; (b) $NiCO_3$; (c) $Mg(C_2H_3O_2)_2$; (d) $(NH_4)_2SO_4$; (e) fosfato de potássio; (f) óxido de ferro(III); (g) pentassulfeto de difósforo.
- 3.16** Determine as massas moleculares de cada um dos seguintes compostos: (a) óxido nitroso, N_2O , conhecido como gás hilariante e usado como anestésico odontológico; (b) ácido benzóico, $HC_7H_5O_2$, substância usada como conservante de alimentos; (c) $Mg(OH)_2$, o princípio ativo do leite de magnésia; (d) uréia, $(NH_2)_2CO$, composto usado como fertilizante nitrogenado; (e) acetato de isopentila, $CH_3CO_2C_5H_{11}$, responsável pelo aroma de banana.
- 3.17** Calcule a porcentagem em massa de oxigênio em cada um dos seguintes compostos: (a) SO_2 ; (b) sulfato de sódio; (c) C_2H_5COOH ; (d) $Al(NO_3)_3$; (e) nitrato de amônio.
- 3.18** Calcule a porcentagem em massa do elemento indicado em cada um dos seguintes compostos: (a) carbono no acetileno, C_2H_2 , gás usado em soldagem; (b) hidrogênio no sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$, substância usada como fertilizante nitrogenado; (c) oxigênio no ácido ascórbico, $HC_6H_7O_6$, também conhecido como vitamina C; (d) platina em $PtCl_2(NH_3)_2$, agente quimioterápico chamado cisplatina; (e) carbono no hormônio sexual feminino estradiol, $C_{18}H_{24}O_2$; (f) carbono na capsaicina, $C_{18}H_{27}NO_3$, composto que dá o gosto ardente na pimenta malagueta.
- 3.19** Baseado nas seguintes fórmulas estruturais, calcule a porcentagem em massa de carbono presente em cada um dos compostos:



- 3.20** Calcule a porcentagem em massa de carbono em cada um dos compostos representados pelos seguintes modelos:



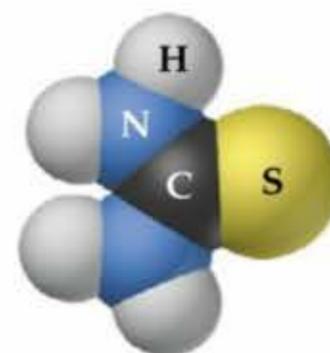
(a)



(b)



(c)



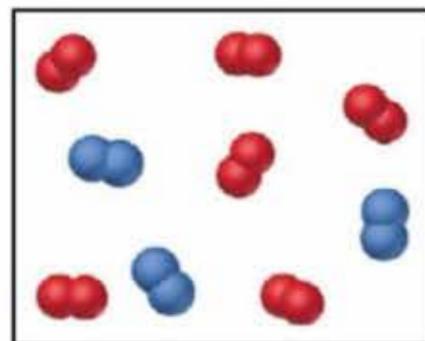
(d)

O mol

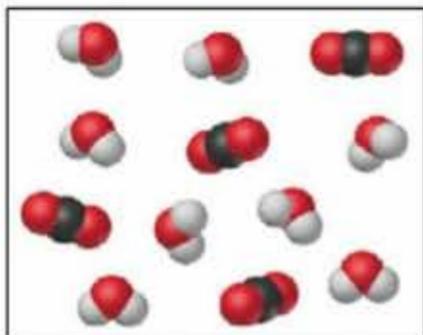
- 3.21** (a) O que é número de Avogadro e qual é sua relação com o mol? (b) Qual é a relação entre a massa molecular de uma substância e sua massa molar?
- 3.22** (a) Qual é a massa, em gramas, de um mol de ^{12}C ? (b) Quantos átomos de carbono estão presentes em um mol de ^{12}C ?
- 3.23** Sem fazer cálculos detalhados (mas usando a tabela periódica para achar as massas atômicas), coloque as seguintes amostras em ordem crescente de número de átomos: 0,50 mol de H_2O ; 23 g de Na; $6,0 \times 10^{23}$ moléculas de N_2 .
- 3.24** Sem fazer cálculos detalhados (mas usando a tabela periódica para achar as massas atômicas), coloque as seguintes amostras em ordem crescente de número de átomos: $3,0 \times 10^{23}$ moléculas de H_2O_2 ; 2,0 mol de CH_4 ; 32 g de O_2 .
- 3.25** Qual é a massa em quilogramas do número de Avogadro de bolas de lançamento de peso olímpicas se cada uma possui massa de 16 lb? Como essa massa se compara com a da Terra, $5,98 \times 10^{24}$ kg?
- 3.26** Se o número de Avogadro de moedas de um centavo de dólar é dividido igualmente entre 250 milhões de homens, mulheres e crianças nos Estados Unidos, quantos dólares cada um receberia? Como esse valor se compara com o débito nacional dos Estados Unidos, que era de 5,5 trilhões de dólares na época que este livro foi escrito?
- 3.27** Calcule as seguintes quantidades:
 (a) massa, em gramas, de 1,73 mol de CaH_2 .
 (b) quantidade de matéria de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 3,25 g dessa substância.
 (c) número de moléculas em 0,245 mol CH_3OH .
 (d) número de átomos de H em 0,585 mol de C_4H_{10} .
- 3.28** Calcule as seguintes quantidades:
 (a) massa, em gramas, de $2,50 \times 10^{-2}$ mol de MgCl_2 ;
 (b) quantidade de matéria de NH_4Cl em 76,5 g dessa substância;
 (c) número de moléculas em 0,0772 mol de HCHO_2 ;
 (d) número de íons NO_3^- em $4,88 \times 10^{-3}$ mol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
- 3.29** (a) Qual é a massa, em gramas, de $2,50 \times 10^{-3}$ mol de sulfato de alumínio?
 (b) Qual é a quantidade de matéria de íons cloreto existente em 0,0750 g de cloreto de alumínio?
 (c) Qual é a massa, em gramas, de $7,70 \times 10^{20}$ moléculas de cafeína, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$?
 (d) Qual é a massa molar de colesterol se 0,00105 mol pesa 0,406 g?
- 3.30** (a) Qual é a massa, em gramas, de 0,0714 mol de fosfato de ferro(III)?
 (b) Qual é a quantidade de matéria de íons amônio existente em 4,97 g de carbonato de amônio?
 (c) Qual a massa, em gramas, de $6,52 \times 10^{21}$ moléculas de aspirina, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$?
 (d) Qual a massa molar de diazepam (Valium®) se 0,05570 mol pesa 0,406 g?
- 3.31** A fórmula molecular da alicina, o composto responsável pelo cheiro característico do alho, é $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$.
 (a) Qual a massa molar da alicina? (b) Qual a quantidade de matéria de alicina presente em 5,00 mg dessa substância? (c) Quantas moléculas de alicina existem em 5,00 mg de alicina? (d) Quantos átomos de S estão presentes em 5,00 mg de alicina?
- 3.32** A fórmula molecular do aspartame, adoçante artificial comercializado como NutraSweet®, é $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_5$.
 (a) Qual a massa molar do aspartame? (b) Qual a quantidade de matéria presente em 1,00 mg de aspartame? (c) Quantas moléculas de aspartame estão presentes em 1,00 mg de aspartame? (d) Quantos átomos de H existem em 1,00 mg de aspartame?
- 3.33** Uma amostra de glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, contém $5,77 \times 10^{20}$ átomos de carbono. (a) Quantos átomos de hidrogênio essa amostra contém? (b) Quantas moléculas de glicose essa amostra contém? (c) Qual a quantidade de matéria de glicose contida nessa amostra? (d) Qual a massa em gramas dessa amostra?
- 3.34** Uma amostra do hormônio masculino testosterona, $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$, contém $3,08 \times 10^{21}$ átomos de hidrogênio. (a) Quantos átomos de carbono essa amostra contém? (b) Quantas moléculas de testosterona essa amostra contém? (c) Qual a quantidade de matéria de testosterona contida nessa amostra? (d) Qual a massa em gramas dessa amostra?
- 3.35** A concentração máxima permitida de cloreto de vinila, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, na atmosfera próxima a uma indústria química é $2,0 \times 10^{-6}$ g/L. Qual a quantidade de matéria de cloreto de vinila em cada litro essa concentração representa? Quantas moléculas por litro?
- 3.36** No mínimo 25 μg de tetraidrocannabinol (THC), princípio ativo da maconha, é suficiente para causar intoxicação. A fórmula molecular do THC é $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Qual quantidade de matéria de THC essa amostra de 25 μg contém? E quantas moléculas?

Fórmulas mínimas

- 3.37** O diagrama ao lado representa um conjunto de elementos formados pela decomposição de um composto. (a) Se as esferas azuis representam átomos de N e as vermelhas, átomos de O, qual é a fórmula mínima do composto original? (b) Você poderia desenhar um diagrama representando as moléculas do composto que sofreu decomposição? Justifique sua resposta.



- 3.38 (a) O diagrama a seguir representa um conjunto de moléculas de CO_2 e H_2O formadas pela combustão completa de um hidrocarboneto. Qual é a fórmula mínima do hidrocarboneto? (b) Você poderia desenhar um diagrama representando as moléculas de oxigênio e do hidrocarboneto que sofreu a combustão? Justifique sua resposta.



- 3.39 Dê a fórmula mínima de cada um dos seguintes compostos se a amostra contém: (a) 0,0130 mol de C, 0,0390 mol de H e 0,0065 mol de O; (b) 11,66 g de ferro e 5,01 g de oxigênio; (c) 40,0% de C, 6,7% de H e 53,3% de O em massa.
- 3.40 Determine a fórmula mínima de cada um dos seguintes compostos se a amostra contém: (a) 0,0104 mol de K, 0,052 mol de C e 0,156 mol de O; (b) 5,28 g de Sn e 3,37 g de F; (c) 87,5% de N, 12,5% de H em massa.
- 3.41 Determine as fórmulas mínimas dos compostos com as seguintes composições em massa:
 (a) 10,4% de C, 27,8% de S, 61,7% de Cl;
 (b) 21,7% de C, 9,6% de O, 68,7% de F;
 (c) 32,79% de Na, 13,02% de Al, 54,19% de F.
- 3.42 Determine as fórmulas mínimas dos compostos com as seguintes composições em massa:
 (a) 55,3% de K, 14,6% de P, 30,1% de O;
 (b) 24,5% de Na, 14,9% de Si, 60,6% de F;
 (c) 62,1% de C, 5,21% de H, 20,7% de O.
- 3.43 Qual é a fórmula molecular de cada um dos seguintes compostos?
 (a) fórmula mínima CH_2 , massa molar = 84 g/mol;
 (b) fórmula mínima NH_2Cl , massa molar = 51,5 g/mol.
- 3.44 Qual é a fórmula molecular de cada um dos seguintes compostos?
 (a) fórmula mínima HCO_2 , massa molar = 90,0 g/mol;
 (b) fórmula mínima $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, massa molar = 88 g/mol.
- 3.45 Determine as fórmulas mínima e molecular de cada uma das seguintes substâncias:
 (a) cafeína, estimulante encontrado no café e que contém 49,5% de C, 5,15% de H, 28,9% de N e 16,5% de O em massa; massa molar de aproximadamente 195 g/mol;
 (b) glutamato de monossódio (MSG), realçador de sabor de alguns alimentos que contém 35,51% de C, 4,77% de

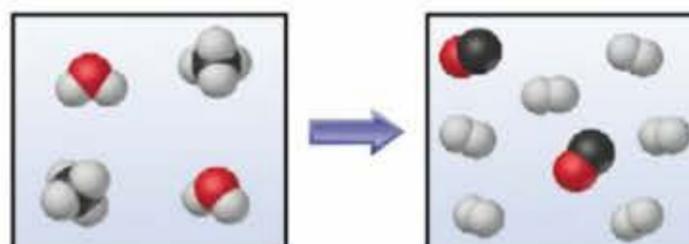
H, 37,85% de O, 8,29% de N e 13,60% de Na em massa; massa molar de 169 g/mol.

- 3.46 Determine as fórmulas mínima e molecular de cada uma das seguintes substâncias:
 (a) ibuprofeno, um remédio para dor de cabeça que contém 75,69% de C, 8,80% de H, e 15,51% de O em massa; massa molar de aproximadamente 206 g/mol;
 (b) epinefrina (adrenalina), um hormônio eliminado na corrente sanguínea na hora do perigo ou estresse que contém 59,0% de C, 7,1% de H, 26,2% de O e 7,7% de N em massa; MM de aproximadamente 180 u.
- 3.47 (a) A análise por combustão do tolueno, solvente orgânico comum, fornece 5,86 mg de CO_2 e 1,37 mg de H_2O . Se o composto contém apenas carbono e hidrogênio, qual é sua fórmula mínima? (b) O mentol, substância responsável pela fragrância em pastilhas mentoladas para tosse, é composta de C, H e O. Uma amostra de 0,1005 g de mentol sofre combustão produzindo 0,2829 g de CO_2 e 0,1159 g de H_2O . Qual é a fórmula mínima do mentol? Se o composto tem massa molar de 156 g/mol, qual sua fórmula molecular?
- 3.48 (a) O cheiro característico do abacaxi deve-se ao butirato de etila, composto que contém carbono, hidrogênio e oxigênio. A combustão de 2,78 mg de butirato de etila produz 6,32 mg de CO_2 e 2,58 mg de H_2O . Qual é a fórmula mínima desse composto? (b) A nicotina, componente do tabaco, é constituída de C, H e N. Uma amostra de 5,250 mg de nicotina sofre combustão produzindo 14,242 mg de CO_2 e 4,083 mg de H_2O . Qual é a fórmula mínima da nicotina? Se a substância tem uma massa molar de 160 ± 5 g/mol, qual é sua fórmula molecular?
- 3.49 Carbonato de sódio, composto usado como alcalinizante no tratamento de água de piscina, é hidratado, o que significa que um certo número de moléculas de água está incluído na estrutura do sólido. Sua fórmula pode ser escrita como $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x é a quantidade de matéria de H_2O por mol de Na_2CO_3 . Quando uma amostra de 2,558 g de carbonato de sódio é aquecida a 125°C , toda a água de hidratação se perde, deixando 0,948 g de Na_2CO_3 . Qual é o valor de x ?
- 3.50 O sal de Epsom, laxante forte usado em medicina veterinária, é hidratado, o que significa que certo número de moléculas de água está incluído em sua estrutura sólida. A fórmula do sal de Epsom pode ser escrita como $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x indica a quantidade de matéria de água por mol de MgSO_4 . Quando 5,061 g desse sal hidratado é aquecido a 250°C , toda a água de hidratação se perde, deixando 2,472 g de MgSO_4 . Qual é o valor de x ?

Cálculos baseados em equações químicas

- 3.51 Por que é essencial usar equações químicas balanceadas na determinação da quantidade de produto formado a partir de determinada quantidade de reagente?
- 3.52 Quais partes das equações químicas balanceadas fornecem informações sobre as quantidades de matéria dos reagentes e produtos envolvidos em uma reação?
- 3.53 O diagrama a seguir representa uma reação à alta temperatura entre CH_4 e H_2O . Baseado nessa reação, qual

quantidade de matéria de cada produto pode ser obtida começando com 4,0 mol de CH_4 ?



3.54 Se 1,5 mol de cada um dos seguintes compostos sofre combustão completa em oxigênio, quais produzirão maior quantidade de matéria? Qual produzirá a menor? Explique. C_2H_5OH , C_3H_8 , $CH_3CH_2COCH_3$

3.55 O ácido fluorídrico, $HF(aq)$, não pode ser estocado em garrafas de vidro porque os compostos chamados silicatos presentes no vidro são atacados pelo $HF(aq)$. O silicato de sódio (Na_2SiO_3), por exemplo, reage como a seguir:



(a) Qual a quantidade de matéria de HF necessária para reagir com 0,300 mol de Na_2SiO_3 ?

(b) Quantos gramas de NaF são formados quando 0,500 mol de HF reage com um excesso de Na_2SiO_3 ?

(c) Quantos gramas de Na_2SiO_3 podem reagir com 0,800 g de HF ?

3.56 A fermentação da glicose ($C_6H_{12}O_6$) produz álcool etílico (C_2H_5OH) e CO_2 :



(a) Qual a quantidade de matéria de CO_2 produzida quando 0,400 mol de $C_6H_{12}O_6$ reage dessa maneira?

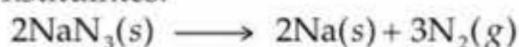
(b) Quantos gramas de $C_6H_{12}O_6$ são necessários para formar 7,50 g de C_2H_5OH ?

(c) Quantos gramas de CO_2 são formados quando 7,50 g de C_2H_5OH são produzidos?

3.57 Sulfeto de alumínio reage com água para formar hidróxido de alumínio e sulfeto de hidrogênio. (a) Escreva a equação química balanceada para a reação. (b) Quantos gramas de hidróxido de alumínio são obtidos a partir de 10,5 g de sulfeto de alumínio?

3.58 Hidreto de cálcio reage com água para formar hidróxido de cálcio e gás hidrogênio. (a) Escreva a equação química balanceada para a reação. (b) Quantos gramas de hidreto de cálcio são necessários para formar 5,0 g de hidrogênio?

3.59 Os *airbags* automotivos enchem-se quando a azida de sódio, NaN_3 , decompõe-se rapidamente em seus elementos constituintes:



(a) Qual a quantidade de matéria de N_2 produzida pela decomposição de 2,50 mol de NaN_3 ?

(b) Quantos gramas de NaN_3 são necessários para formar 6,00 g de gás nitrogênio?

(c) Quantos gramas de NaN_3 são necessários para produzir 10 ft³ de gás nitrogênio se a densidade do gás é 1,25 g/L?

3.60 A combustão completa do octano C_8H_{18} , componente da gasolina, ocorre como a seguir:



(a) Qual a quantidade de matéria de O_2 necessária para queimar 0,750 mol de C_8H_{18} ?

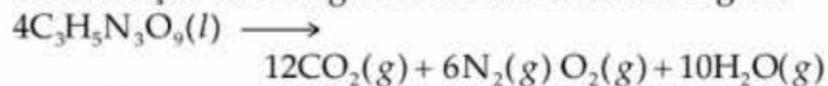
(b) Quantos gramas de O_2 são necessários para queimar 5,00 g de C_8H_{18} ?

(c) O octano tem densidade de 0,692 g/mL a 20 °C. Quantos gramas de O_2 são necessários para queimar 1,00 gal de C_8H_{18} ?

3.61 Um pedaço de folha de alumínio de 1,00 cm² e 0,550 mm de espessura é colocado para reagir com bromo para formar brometo de alumínio como mostrado na foto que acompanha este exercício. (a) Qual a quantidade de matéria de alumínio usada? (A densidade do alumínio é 2,699 g/cm³.) (b) Quantos gramas de brometo de alumínio é formado, supondo-se que o alumínio reage completamente?



3.62 A detonação da nitroglicerina ocorre como a seguir:



(a) Se uma amostra contendo 3,00 mL de nitroglicerina (densidade = 1,592 g/mL) é detonada, qual a quantidade de matéria total de gases produzida? (b) Se cada mol de gás ocupa 55 L sob essas condições de explosão, quantos litros de gases são produzidos? (c) Quantos gramas de N_2 são produzidos na detonação?

Reagentes limitantes; rendimentos teóricos

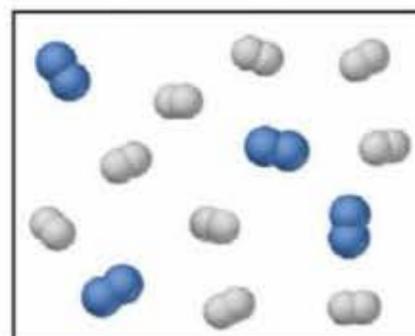
3.63 (a) Defina os termos reagentes limitantes e reagentes em excesso.

(b) Por que as quantidades de produtos formadas em uma reação são determinadas somente pela quantidade do reagente limitante?

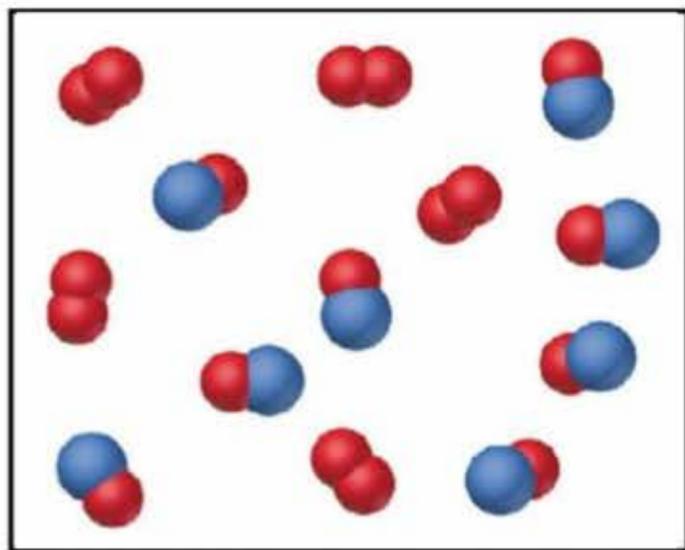
3.64 (a) Defina os termos rendimento teórico, rendimento real e rendimento percentual. (b) Por que o rendimento real de uma reação é quase sempre menor que o rendimento teórico?

3.65 Nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2) reagem para formar amônia (NH_3). Considere a mistura de N_2 e H_2 mostrada na figura que acompanha esse exercício. As esferas azuis representam o N e as brancas, o H. Desenhe uma representação da mistura produzida, supondo-se que a

reação foi completa. Como você chegou a sua representação? Qual é o reagente limitante neste caso?



- 3.66 O monóxido de nitrogênio e o oxigênio reagem para formar dióxido de nitrogênio. Considere a mistura NO e O₂ mostrada na figura que acompanha este exercício. As esferas azuis representam o N e as vermelhas o O. Desenhe uma representação para a mistura produzida, supondo que a reação foi completa. Como você chegou a essa representação? Qual é o reagente limitante neste caso?

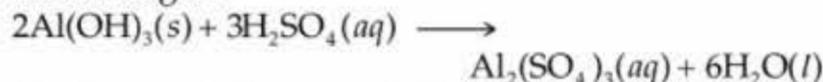


- 3.67 Um fabricante de bicicletas tem 4.250 rodas, 2.755 estruturas e 2.255 guidões. (a) Quantas bicicletas podem ser feitas com essas partes? (b) Quantas partes de cada tipo sobrarão? (c) Qual é a parte que limita a produção das bicicletas?
- 3.68 Uma indústria de engarrafamento tem 115.350 garrafas com capacidade de 355 mL, 122.500 tampas e 39.3775 L de bebida. (a) Quantas garrafas podem ser cheias e tampadas? (b) Quanto sobrará de cada item? (c) Qual o componente que limita a produção?
- 3.69 O hidróxido de sódio reage com dióxido de carbono como a seguir:



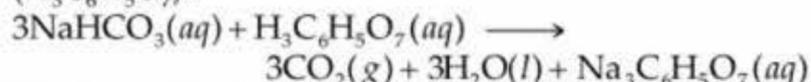
Qual reagente é o reagente limitante quando 1,70 mol de NaOH reage com 1,00 mol de CO₂? Qual quantidade de matéria de Na₂CO₃ pode ser produzida? Qual quantidade de matéria do reagente em excesso sobra após a reação se completar?

- 3.70 O hidróxido de alumínio reage com ácido sulfúrico como a seguir:

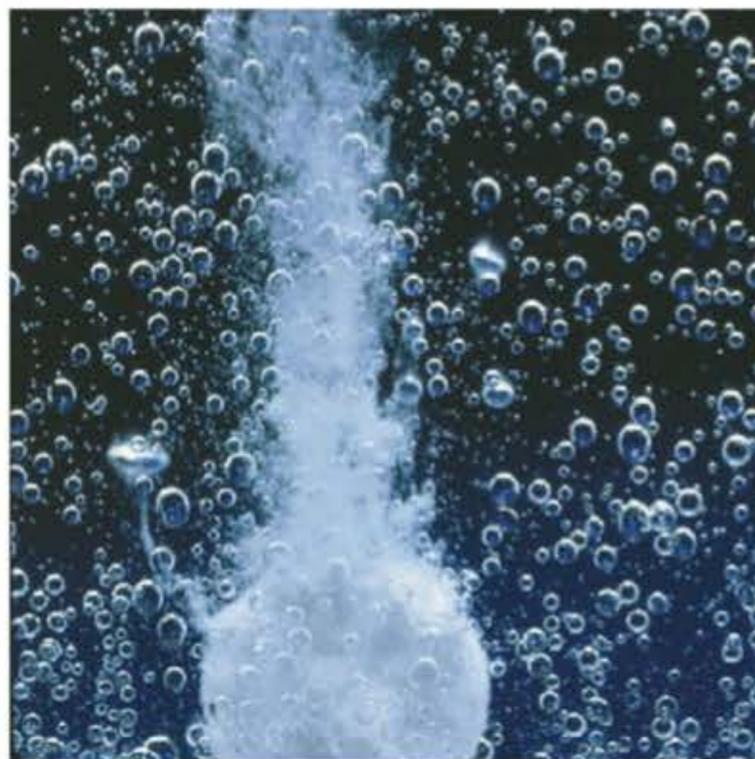


Qual reagente é o reagente limitante quando 0,450 mol de Al(OH)₃ reage com 0,550 mol de H₂SO₄? Qual quantidade de matéria de Al₂(SO₄)₃ pode ser formada sob essas condições? Qual quantidade de matéria do reagente em excesso sobra após a reação se completar?

- 3.71 A efervescência produzida quando um comprimido de Alka-Seltzer[®] é dissolvido em água deve-se à reação entre o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e o ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇):



Em determinado experimento 1,00 g de bicarbonato de sódio e 1,00 g de ácido cítrico são deixados reagir: (a) Qual é o reagente limitante? (b) Quantos gramas de dióxido de carbono são formados? (c) Quantos gramas de reagente em excesso sobram depois que o reagente limitante é completamente consumido?

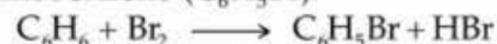


- 3.72 Uma das etapas no processo comercial para converter amônia em ácido nítrico é a conversão de NH₃ em NO:
- $$4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$$
- Em determinado experimento, 2,25 g de NH₃ reage com 3,75 g de O₂. (a) Qual é o reagente limitante? (b) Quantos gramas de NO são formados? (c) Quantos gramas de reagente em excesso sobram após o consumo completo do reagente limitante?

- 3.73 As soluções de carbonato de sódio e nitrato de prata reagem para formar carbonato de prata sólido e uma solução de nitrato de sódio. Uma solução contendo 6,50 g de carbonato de sódio é misturada com uma solução contendo 7,00 g de nitrato de prata. Quantos gramas de carbonato de sódio, nitrato de prata, carbonato de prata e nitrato de sódio estão presentes ao final da reação?

- 3.74 As soluções de ácido sulfúrico e acetato de chumbo(II) reagem para formar sulfato de chumbo(II) sólido e uma solução de ácido acético. Se 7,50 g de ácido sulfúrico e 7,50 g de acetato de chumbo(II) são misturados, calcule o número de gramas de ácido sulfúrico, acetato de chumbo(II), sulfato de chumbo(II) e ácido acético presentes na mistura ao final da reação.

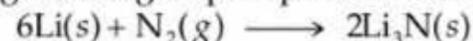
- 3.75 Quando benzeno (C₆H₆) reage com bromo (Br₂), obtém-se bromobenzeno (C₆H₅Br):



(a) Qual o rendimento teórico de bromobenzeno nessa reação quando 30,0 g de benzeno reagem com 65,0 g de bromo? (b) Se o rendimento real de bromobenzeno foi de 56,7 g, qual o rendimento percentual?

- 3.76 Quando etano (C₂H₆) reage com cloro (Cl₂), o produto principal é C₂H₅Cl, mas outros produtos contendo cloro, como C₂H₄Cl₂, são obtidos em quantidades pequenas. A formação desses outros produtos reduz o rendimento de C₂H₅Cl. (a) Supondo que C₂H₆ e Cl₂ reagem para formar apenas C₂H₅Cl e HCl, calcule o rendimento teórico de C₂H₅Cl. (b) Calcule o rendimento percentual de C₂H₅Cl se a reação de 125 g de C₂H₆ com 225 g de Cl₂ produz 206 g de C₂H₅Cl.

- 3.77 Lítio e nitrogênio reagem para produzir nitreto de lítio:



Se 5,00 g de cada reagente reagem levando a um rendimento de 80,5%, quantos gramas de Li₃N são obtidos da reação?

3.78 Quando o gás sulfeto de hidrogênio é borbulhado em uma solução de hidróxido de sódio, a reação forma sulfeto de sódio e água. Quantos gramas de sulfeto de sódio são formados se 2,00 g de sulfeto de hidrogênio são

borbulhados em uma solução contendo 2,00 g de hidróxido de sódio, supondo que o sulfeto de sódio é produzido com 92,0% de rendimento?

Exercícios adicionais

3.79 Escreva a equação química balanceada para: (a) a combustão completa do ácido butírico, $\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2(l)$, um composto produzido quando a manteiga se torna rançosa; (b) a decomposição do hidróxido de cobre(II) sólido em óxido de cobre(II) e vapor de água; (c) a reação de combinação entre o zinco metálico e o gás cloro.

3.80 A efetividade dos fertilizantes nitrogenados depende tanto de sua habilidade em disponibilizar o nitrogênio para as plantas como da quantidade de nitrogênio que eles podem disponibilizar. Quatro fertilizantes comuns, que contêm nitrogênio, são amônia, nitrato de amônio, sulfato de amônio e uréia $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$. Classifique esses fertilizantes em termos da porcentagem em massa de nitrogênio que eles contêm.

3.81 (a) O diamante é uma forma natural de carbono puro. Qual é a quantidade de matéria de carbono existente em um diamante de 1,25 quilate (1 quilate = 0,200 g)? Quantos átomos de carbono esse diamante possui? (b) A fórmula molecular do ácido acetilsalicílico (aspirina), um dos analgésicos mais comuns, é $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$. Qual a quantidade de matéria de $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ existente em um comprimido de aspirina de 0,500 g? Quantas moléculas de $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ existem nesse comprimido?

3.82 (a) Uma molécula de antibiótico conhecida como penicilina G tem uma massa de $5,342 \times 10^{-21}$ g. Qual é a massa molar da penicilina G? (b) A hemoglobina, a proteína transportadora de oxigênio presente nos glóbulos vermelhos, tem quatro átomos de ferro por molécula e contém 0,340% de ferro em massa. Calcule a massa molar da hemoglobina.

3.83 Cristais muito pequenos constituídos de mil a cem mil átomos, chamados pontos quânticos, estão sendo pesquisados para uso em dispositivos eletrônicos.

(a) Calcule a massa em gramas de um ponto quântico constituído de 10 mil átomos de silício.

(b) Suponha que o silício em um ponto tenha uma densidade de $2,3 \text{ g/cm}^3$, calcule seu volume.

(c) Suponha que o ponto tenha o formato de um cubo, calcule o comprimento das arestas desse cubo.

3.84 A serotonina é um composto que conduz impulsos nervosos no cérebro. Ela contém 68,2% em massa de C, 6,86% em massa de H, 15,9% em massa de N e 9,08% em massa de O. Sua massa molar é 176 g/mol. Determine sua fórmula molecular.

3.85 O coala se alimenta exclusivamente de folhas de eucalipto. Seu sistema digestivo desintoxica o óleo de eucalipto, um veneno para outros animais. O constituinte principal do óleo de eucalipto é uma substância chamada eucaliptol, que contém 77,87% de C, 11,76% de H e o restante de O. (a) Qual é a fórmula mínima dessa substância? (b) Um espectro de massa de eucaliptol mostra um pico a aproximadamente 154 u. Qual é a fórmula molecular dessa substância?

3.86 A vanilina, o aromatizante principal da baunilha, contém C, H e O. Quando 1,05 g dessa substância sofre combustão completa, 2,43 g de CO_2 e 0,50 g de H_2O são produzidos. Qual é a fórmula mínima da vanilina?

[3.87] Descobriu-se que um composto orgânico contém apenas C, H e Cl. Quando uma amostra de 1,50 g desse composto sofreu combustão completa ao ar, 3,52 g de CO_2 foram formados. Em um experimento separado o cloro presente em uma amostra de 1,00 g do composto foi convertido em 1,27 g de AgCl. Determine a fórmula mínima do composto.

[3.88] Um composto oxibromato, KBrO_x , onde x é desconhecido, é analisado, descobrindo que ele contém 52,92% de Br. Qual o valor de x?

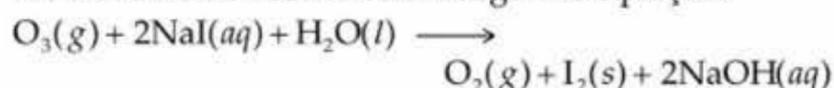
3.89 Um elemento X forma um iodeto (XI_3) e um cloreto (XCl_3). O iodeto é convertido quantitativamente para o cloreto quando aquecido em um fluxo de cloro:



Se 0,5000 g de XI_3 é tratado, 0,2360 g de XCl_3 é obtido.

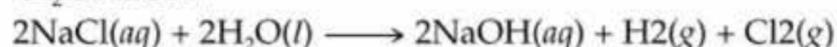
(a) Calcule a massa atômica do elemento X. (b) Identifique o elemento X.

3.90 Um método usado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) norte-americana para determinar a concentração de ozônio no ar é passar uma amostra de ar por um 'borbulhador' contendo iodeto de sódio, que remove o ozônio de acordo com a seguinte equação:



(a) Qual a quantidade de matéria de iodeto de sódio necessária para remover $3,8 \times 10^{-5}$ mol de O_3 ? (b) Quantos gramas de iodeto de sódio são necessários para remover 0,550 mg de O_3 ?

3.91 Uma indústria química usa energia elétrica para decompor soluções aquosas de NaCl para produzir Cl_2 , H_2 e NaOH:



Se a indústria produz $1,5 \times 10^6$ kg (1.500 toneladas) de Cl_2 por dia, faça uma estimativa das quantidades de H_2 e NaOH produzidas.

3.92 A gordura armazenada na corcunda de um camelo é fonte de energia e água. Calcule a massa de H_2O produzida pelo metabolismo de 1,0 kg de gordura, supondo que a gordura consiste inteiramente de triestearina ($\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$), gordura animal típica, e supondo que, durante o metabolismo, a triestearina reage com O_2 para formar apenas CO_2 e H_2O .

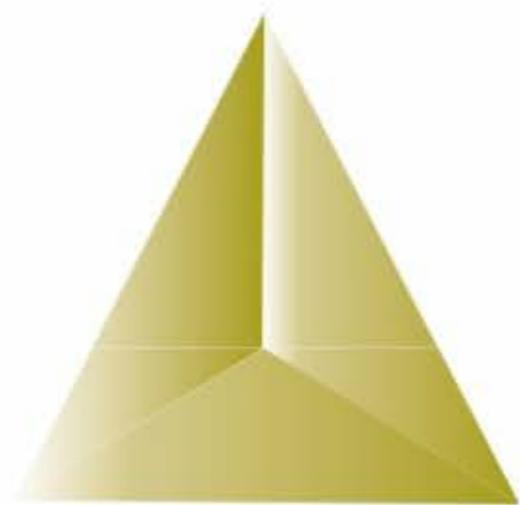
3.93 Quando os hidrocarbonetos são queimados em uma quantidade limitada de ar, forma-se tanto CO quanto CO_2 . Quando 0,450 g de um hidrocarboneto em particular foi queimado ao ar, 0,467 g de CO, 0,733 g de CO_2 e 0,450 g de H_2O foi formada. (a) Qual é a fórmula mínima do composto? (b) Quantos gramas de O_2 foram usa-

- dos na reação? (c) Quantos gramas seriam necessários para a combustão completa?
- 3.94 Uma mistura de $N_2(g)$ e $H_2(g)$ reage em um recipiente fechado para formar amônia, $NH_3(g)$. A reação pára antes que qualquer reagente tenha sido totalmente consumido. Nesse ponto, 2,0 mol de N_2 , 2,0 mol de H_2 e 2,0 mol de NH_3 estão presentes. Qual a quantidade de matéria de N_2 e H_2 presente no início da reação?
- [3.95] Uma mistura contendo $KClO_3$, K_2CO_3 , $KHCO_3$ e KCl foi aquecida, produzindo os gases CO_2 , O_2 e H_2O , de acordo com as seguintes equações:
- $$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$
- $$2KHCO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + H_2O(g) + 2CO_2(g)$$
- $$K_2CO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + CO_2(g)$$
- O KCl não reage sob essas condições de reação. Se 100,0 g da mistura produzem 1,80 g de H_2O , 13,20 g de CO_2 e 4,00 g de O_2 , qual era a composição original da mistura? (Suponha uma decomposição completa.)
- 3.96 Quando uma mistura de 10,0 g de acetileno (C_2H_2) e 10,0 g de oxigênio (O_2) entra em combustão, são produzidos CO_2 e H_2O . (a) Escreva a equação química balanceada para essa reação. (b) Qual é o reagente limitante? (c) Quantos gramas de C_2H_2 , O_2 , CO_2 e H_2O estão presentes após o final da reação?
- 3.97 A aspirina ($C_9H_8O_4$) é produzida a partir do ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) e do anidrido acético ($C_4H_6O_3$):
- $$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_9H_8O_4 + HC_2H_3O_2$$
- (a) Qual a quantidade de ácido salicílico necessária para produzir $1,5 \times 10^2$ kg de aspirina, supondo que todo o ácido salicílico é convertido em aspirina? (b) Qual a quantidade de ácido salicílico necessária se apenas 80% do ácido salicílico fosse convertido em aspirina? (c) Qual o rendimento teórico da aspirina se 185 kg de ácido salicílico reagem com 125 kg de anidrido acético? (d) Se a situação descrita no item (c) produz 182 kg de aspirina, qual é o rendimento percentual?

Exercícios cumulativos

(Esses exercícios exigem habilidade dos capítulos anteriores, bem como do presente capítulo.)

- 3.98 Considere uma amostra de carbonato de cálcio na forma de um cubo medindo 1,25 in. em cada aresta. Se a amostra tem densidade de $2,71 \text{ g/cm}^3$, quantos átomos de oxigênio ela contém?
- 3.99 (a) Você recebe um cubo de prata metálica que mede 1,000 cm de aresta. A densidade da prata é $10,49 \text{ g/cm}^3$. Quantos átomos tem o cubo? (b) Como os átomos são esféricos, eles não podem ocupar todo o espaço do cubo. Os átomos de prata arranjam-se em um sólido de tal forma que 74% do volume do sólido está realmente preenchido com átomos de prata. Calcule o volume de um único átomo de prata. (c) Usando o volume de um átomo de prata, e a fórmula para volume de uma esfera, calcule o raio em angströms de um átomo de prata.
- 3.100 Se um automóvel roda 125 mi com um consumo de 19,5 mi/gal, quantos quilogramas de CO_2 são produzidos? Suponha que a gasolina é composta de octano, $C_8H_{18}(l)$, cuja densidade é $0,69 \text{ g/mL}$.
- [3.101] Em 1865 um químico relatou que reagiu uma amostra de prata pura de peso conhecido com ácido nítrico e recuperou toda a prata como nitrato de prata puro. Descobriu-se que a relação de massa da prata para o nitrato de prata é 0,634985. Usando apenas essa reação e os valores aceitos atualmente para as massas atômicas da prata e do oxigênio, calcule a massa atômica do nitrogênio. Compare-a com o valor aceito atualmente.
- [3.102] Um carvão em particular contém 2,5% de enxofre em massa. Quando esse carvão é queimado, o enxofre é convertido em gás dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre reage com óxido de cálcio para formar sulfito de cálcio. (a) Escreva a equação química balanceada. (b) Se o carvão é queimado em uma usina termelétrica que usa 2 mil toneladas de carvão por dia, qual é a produção diária de sulfito de cálcio?
- [3.103] O cianeto de hidrogênio, HCN , é um gás venenoso. A dose letal é aproximadamente 300 mg de HCN por quilograma de ar, quando inalado. (a) Calcule a quantidade de HCN que fornece a dose letal em um pequeno laboratório medindo 12 por 15 por 8,0 ft. A densidade do ar a $26^\circ C$ é $0,00118 \text{ g/cm}^3$. (b) Se o HCN é formado pela reação de $NaCN$ com um ácido como H_2SO_4 , qual a massa de $NaCN$ que fornece a dose letal no laboratório?
- $$2NaCN(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow Na_2SO_4(aq) + 2HCN(g)$$
- (c) Forma-se HCN quando fibras sintéticas contendo Orlon[®] ou Acrilan[®] são queimadas. Acrilan[®] tem fórmula mínima CH_2CHCN ; logo, HCN é 50,9% da fórmula em massa. Um tapete medindo 12 por 15 ft contém 30 oz de fibras Acrilan[®] por jarda quadrada de carpete. Se o tapete queima, uma dose letal de HCN será produzida na sala? Suponha que o rendimento de HCN a partir das fibras é 20% e que 50% do carpete é consumido.



Capítulo 4

Reações em soluções aquosas e estequiometria de soluções

Praticamente dois terços de nosso planeta são cobertos por água, a substância mais abundante no organismo. Sendo a água tão comum, temos a tendência de considerar triviais suas propriedades químicas e físicas. Entretanto, veremos repetidamente por todo o livro que ela possui muitas propriedades não-usuais, essenciais à vida na Terra.

Uma das propriedades mais importantes da água é a capacidade de dissolução de grande variedade de substâncias. Por essa razão, a água, na natureza, quer seja a mais pura água potável de uma torneira ou de uma fonte límpida da montanha, contém invariavelmente vasto número de substâncias dissolvidas. As soluções nas quais a água é o solvente são chamadas **soluções aquosas**.

Muitas das reações químicas que ocorrem em nós e ao nosso redor envolvem substâncias dissolvidas em água. Os nutrientes dissolvidos no sangue são transportados para as células, onde participam de reações que ajudam a nos manter vivos. As peças dos automóveis enferrujam quando ficam em contato freqüente com soluções aquosas que contêm várias substâncias dissolvidas. Cavernas maravilhosas de calcário (Figura 4.1) são formadas pela ação de dissolução da água subterrânea que contém dióxido de carbono, $\text{CO}_2(aq)$:



Vimos no Capítulo 3 alguns exemplos de tipos de reações químicas e como estas são descritas. Neste capítulo continuaremos examinando essas reações nos atendo às soluções aquosas. Grande parte das reações químicas importantes ocorre em soluções aquosas, sendo necessário entender o vocabulário e os conceitos usados para descrever e compreender esse assunto. Além disso, ampliaremos os conceitos de estequiometria aprendidos no Capítulo 3 abordando a forma de expressar as concentrações de soluções e de usá-las.

4.1 Propriedades gerais das soluções aquosas

Solução é uma mistura homogênea de uma ou mais substâncias. (Seção 1.2) A substância presente em maior quantidade é normalmente chamada **solvente**. As outras substâncias na solução são conhecidas como **solutos**, e dizemos que elas estão dissolvidas no solvente. Quando uma pequena quanti-

► O que está por vir ◀

- Começamos examinando a natureza das substâncias dissolvidas em água, se existem em água na forma de íons, de moléculas ou de uma mistura das duas. Essa informação é necessária para que se entenda a natureza dos reagentes em soluções aquosas.
- Três tipos principais de processos ocorrem em solução aquosa: reações de precipitação, de ácido-base e de oxirredução.
- *Reações de precipitação* são aquelas nas quais reagentes solúveis geram um produto insolúvel.
- *Reações ácido-base* são aquelas em que íons H^+ são transferidos entre os reagentes.
- *Reações de oxirredução* são aquelas nas quais elétrons são transferidos entre os reagentes.
- Reações entre íons podem ser representadas por *equações iônicas* que mostram, por exemplo, como os íons podem se combinar para formar precipitados, ou como são removidos da solução ou mudam de alguma outra maneira.
- Depois de examinar os tipos comuns de reações químicas e como estas são reconhecidas e descritas, abordaremos como as *concentrações* de soluções podem ser expressas.
- Concluímos o capítulo examinando como os conceitos de estequiometria e concentração podem ser usados para determinar as quantidades e concentrações de várias substâncias.

dade de cloreto de sódio (NaCl) é dissolvida em grande quantidade de água; por exemplo, a água é o solvente, e o cloreto de sódio, o soluto.

Propriedades eletrolíticas

Imagine-se preparando duas soluções aquosas — uma dissolvendo uma colher de chá de sal de cozinha (cloreto de sódio) em uma xícara de água, e outra dissolvendo uma colher de açúcar refinado (sacarose) em uma xícara de água. Ambas as soluções são límpidas e incolores. Em que elas diferem? Uma diferença, que não é imediatamente óbvia, é a respeito de suas condutividades elétricas: a solução de sal é boa condutora de eletricidade, enquanto a solução de açúcar não é.

Pode-se determinar se uma solução conduz ou não eletricidade usando-se um dispositivo como o mostrado na Figura 4.2. Para acender a lâmpada, a corrente elétrica deve fluir entre os dois eletrodos imersos na solução. Apesar de a água por si só não ser um bom condutor de eletricidade, a presença de íons faz com que as soluções aquosas sejam bons condutores. Os íons transportam carga elétrica de um eletrodo para outro, fechando o circuito. Portanto, a condutividade das soluções de NaCl indica a presença de íons na solução, e a falta de condutividade da sacarose, a ausência de íons. Quando NaCl se dissolve em água, a solução contém íons Na^+ e Cl^- , cada um rodeado por moléculas de água. Quando a sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) se dissolve em água, a solução contém apenas moléculas neutras de sacarose rodeadas por moléculas de água.

Uma substância (como NaCl) cujas soluções aquosas contêm íons é chamada **eletrólito**. Uma substância (como $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) que não forma íons em solução é chamada **não-eletrólito**. A diferença entre NaCl e $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ deve-se em grande parte ao fato de o NaCl ser iônico, enquanto $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ é molecular.

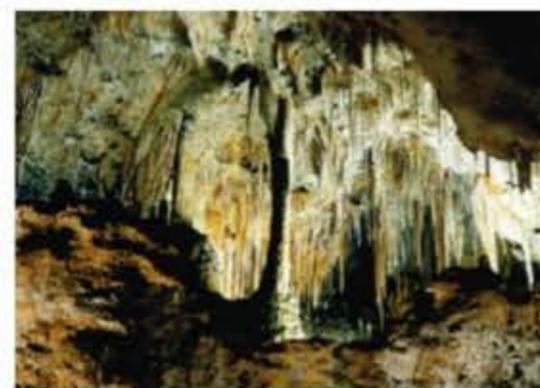


Figura 4.1 Quando o CO_2 se dissolve em água, a solução resultante é ligeiramente ácida. As cavernas de calcário são formadas pela ação de dissolução dessa solução ácida agindo no CaCO_3 do calcário.

MODELOS 3-D
Cloreto de sódio, Sacarose

ANIMAÇÃO
Eletrólitos e não-eletrólitos

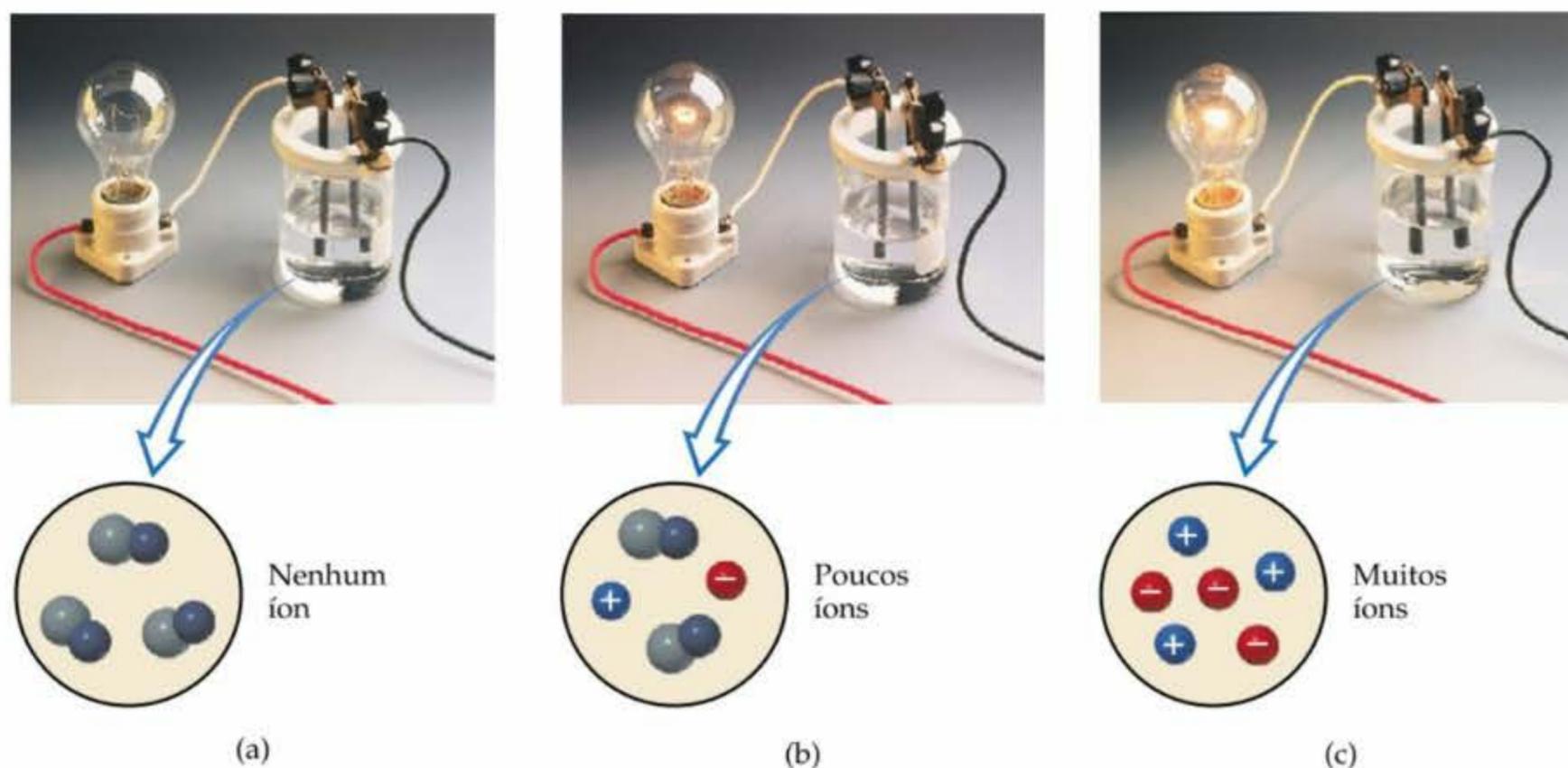


Figura 4.2 Dispositivo para detectar íons em solução. A capacidade de uma solução para conduzir eletricidade depende do número de íons que ela contém. (a) Uma solução de não-eletrólitos não contém íons e a lâmpada não acende. (b e c) Uma solução de eletrólitos contém íons que servem como transportadores de carga e fazem com que a luz acenda. Se a solução contém poucos íons, a lâmpada apresenta brilho fraco, como em (b). Se a solução contém muitos íons, a lâmpada brilha intensamente, como em (c).

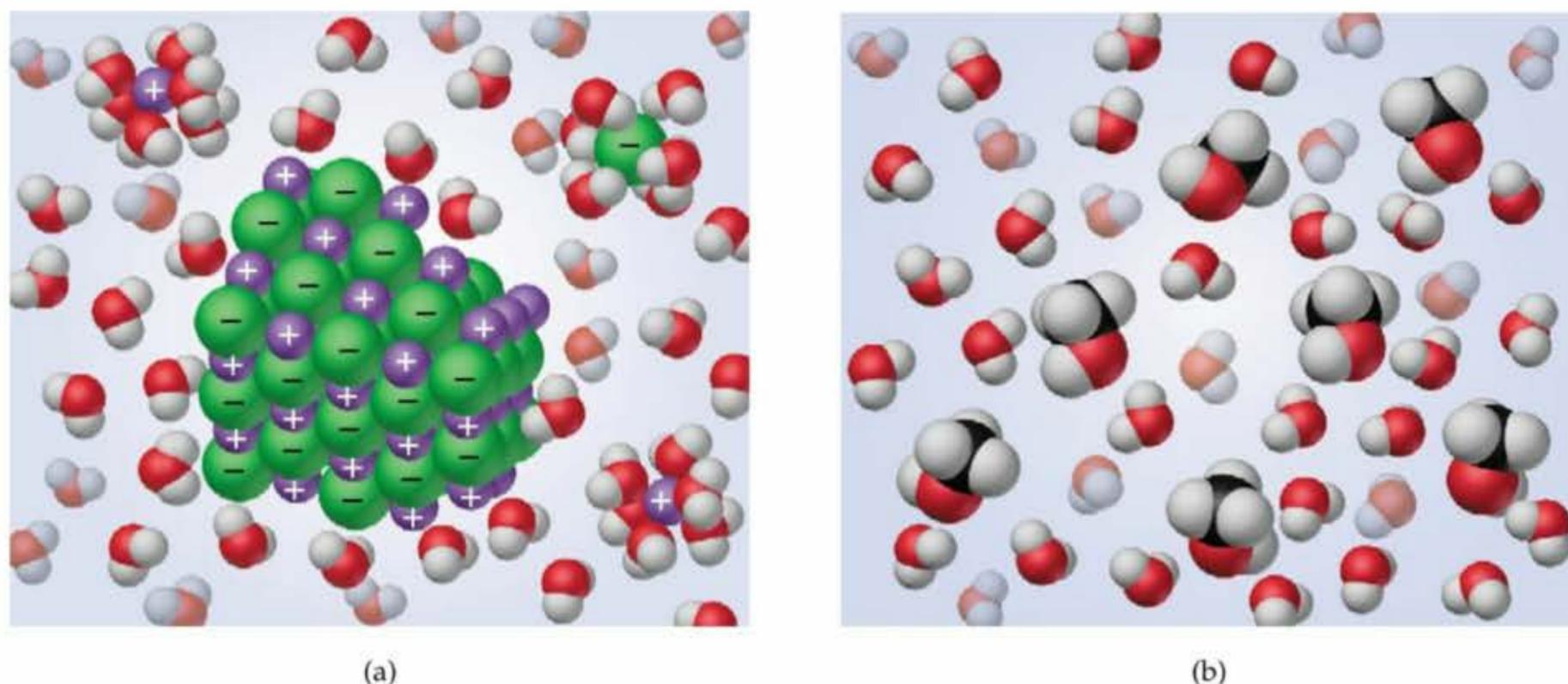


Figura 4.3 (a) Dissolução de um composto iônico. Quando um composto iônico se dissolve em água, as moléculas de H_2O separam, circulam e dispersam os íons no líquido. (b) O metanol, CH_3OH , um composto molecular, dissolve-se sem formar íons. As moléculas do metanol podem ser encontradas nas esferas pretas, que representam os átomos de carbono. Tanto no item (a) como no (b), as moléculas de água foram afastadas para que as partículas do soluto sejam vistas mais nitidamente.



ANIMAÇÃO
Dissolução do NaCl em água

Compostos iônicos em água

Lembre-se da Seção 2.7 e, principalmente, da Figura 2.23 — o NaCl constitui-se de um arranjo ordenado de íons Na^+ e Cl^- . Quando NaCl se dissolve em água, cada íon se separa da estrutura cristalina e se dispersa por toda a solução, como mostrado na Figura 4.3 (a). O sólido iônico dissocia-se em seus íons constituintes à medida que se dissolve.

A água é um solvente muito eficaz para compostos iônicos. Apesar de ser uma molécula eletricamente neutra, um dos lados da molécula (o átomo de O) é rico em elétrons e possui carga parcial negativa. O outro lado (os átomos de H) tem carga parcial positiva. Os íons positivos (cátions) são atraídos pelo lado negativo de H_2O , e os íons negativos (ânions) são atraídos pelo lado positivo. À medida que um composto iônico se dissolve, os íons ficam rodeados de moléculas de H_2O como mostrado na Figura 4.3 (a). Esse processo ajuda a estabilizar os íons em solução e previne que cátions e ânions se combinem novamente. Além disso, como os íons e suas camadas circundantes de moléculas de água podem se mover livremente, os íons tornam-se uniformemente dispersos por toda a solução.

Em geral podemos prever a natureza dos íons presentes em uma solução de um composto iônico a partir do nome químico da substância. Sulfato de sódio (Na_2SO_4), por exemplo, dissocia-se em íons sódio (Na^+) e íons sulfato (SO_4^{2-}). Você deve ter em mente as fórmulas e as cargas dos íons comuns (Tabelas 2.4 e 2.5) para entender as formas nas quais um composto iônico existe em solução aquosa.

Compostos moleculares em água

Quando um composto molecular se dissolve em água, a solução normalmente compõe-se de moléculas intactas dispersas pela solução. Conseqüentemente, a maioria dos compostos moleculares são não-eletrólitos. Por exemplo, uma solução de metanol (CH_3OH) em água é inteira de moléculas de CH_3OH dispersas por toda a água [Figura 4.3 (b)].

Entretanto, existem algumas substâncias moleculares cujas soluções aquosas contêm íons. A mais importante destas são os ácidos. Por exemplo, quando $\text{HCl}(g)$ se dissolve em água para formar ácido clorídrico, $\text{HCl}(aq)$, ele ioniza-se ou separa-se em íons $\text{H}^+(aq)$ e $\text{Cl}^-(aq)$.

Eletrólitos fortes e fracos

Há duas categorias de eletrólitos, fortes e fracos, que diferem na extensão de condução de eletricidade. Os **eletrólitos fortes** são os solutos que existem em solução totalmente ou quase total como íons. Essencialmente todos os compostos iônicos solúveis (como NaCl) e alguns compostos moleculares (como



FILME
Eletrólitos fortes e fracos

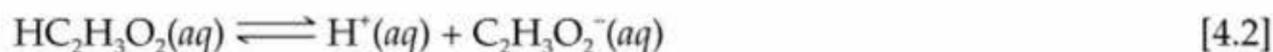
HCl) são eletrólitos fortes. Os **eletrólitos fracos** são os solutos que existem em solução, na maioria das vezes, na forma de moléculas com apenas uma pequena fração na forma de íons. Por exemplo, em uma solução de ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) a maioria do soluto está presente como moléculas de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Apenas uma pequena fração de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ está presente como íons $\text{H}^+(aq)$ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(aq)$.



MODELOS 3-D
HCl, Ácido acético

Devemos ter muito cuidado para não confundir a extensão na qual um eletrólito se dissolve com sua classificação como forte ou fraco. Por exemplo, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ é extremamente solúvel em água, mas é um eletrólito fraco. O $\text{Ba}(\text{OH})_2$, por outro lado, não é muito solúvel, mas a quantidade de substância que se dissolve dissocia-se quase completamente, portanto o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é um eletrólito forte.

Quando um eletrólito fraco, como o ácido acético, ioniza-se em solução, escrevemos a reação da seguinte maneira:



A seta dupla significa que a reação pode ocorrer em ambos os sentidos. Em determinado momento, algumas moléculas de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ são ionizadas para formar H^+ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$. Ao mesmo tempo, os íons H^+ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ combinam-se novamente para formar $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. O balanço entre esses processos opostos determina os números relativos de íons e moléculas neutras. Ele também produz um estado de **equilíbrio químico** que varia de um eletrólito fraco para outro. O equilíbrio químico é extremamente importante e dedicaremos os capítulos 15 a 17 para examiná-lo em detalhes.

Os químicos usam a seta dupla para representar a ionização de eletrólitos fracos e uma seta única para ionização de eletrólitos fortes. Uma vez que o HCl é um eletrólito forte, escrevemos a equação para a ionização do HCl como segue:



A seta única indica que os íons H^+ e Cl^- não têm tendência de se combinar novamente em água para formar moléculas de HCl.

Nas seções posteriores começamos a olhar com mais detalhes como podemos usar a composição de um composto para prever se ele é um eletrólito forte, se é fraco ou um não-eletrólito. Para o momento, é importante lembrar apenas que *compostos iônicos solúveis são eletrólitos fortes*. Identificamos os compostos iônicos como sendo os constituídos de metais e não-metais (como NaCl , FeSO_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), ou compostos contendo o íon amônio, NH_4^+ (como NH_4Br e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

COMO FAZER 4.1

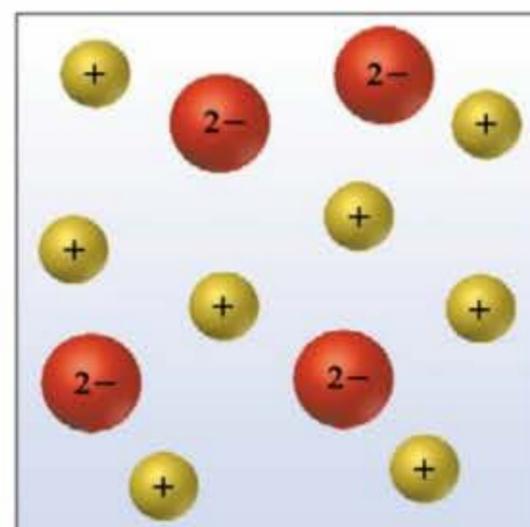
O diagrama à direita representa uma solução de um dos seguintes compostos: MgCl_2 , KCl ou K_2SO_4 . Qual solução é mais bem representada pelo diagrama?

Solução O diagrama mostra duas vezes mais cátions que ânions, consistente com a fórmula K_2SO_4 .

PRATIQUE

Se você tivesse que desenhar um diagrama (como o mostrado à direita) representando as soluções aquosas de cada um dos seguintes compostos iônicos, quantos ânions você mostraria se o diagrama tivesse seis cátions? **(a)** NiSO_4 ; **(b)** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; **(c)** Na_3PO_4 ; **(d)** $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Respostas: **(a)** 6; **(b)** 12; **(c)** 2; **(d)** 9.



4.2 Reações de precipitação

A Figura 4.4 mostra duas soluções límpidas sendo misturadas, uma contendo nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e a outra, iodeto de potássio (KI). A reação entre esses dois solutos dá origem a um produto amarelo insolúvel. As reações que resultam na formação de um produto insolúvel são conhecidas como **reações de precipitação**. Um **precipitado** é um sólido insolúvel formado por uma reação em solução. Na Figura 4.4 o precipitado é iodeto de chumbo (PbI_2), um composto que tem solubilidade muito baixa em água:



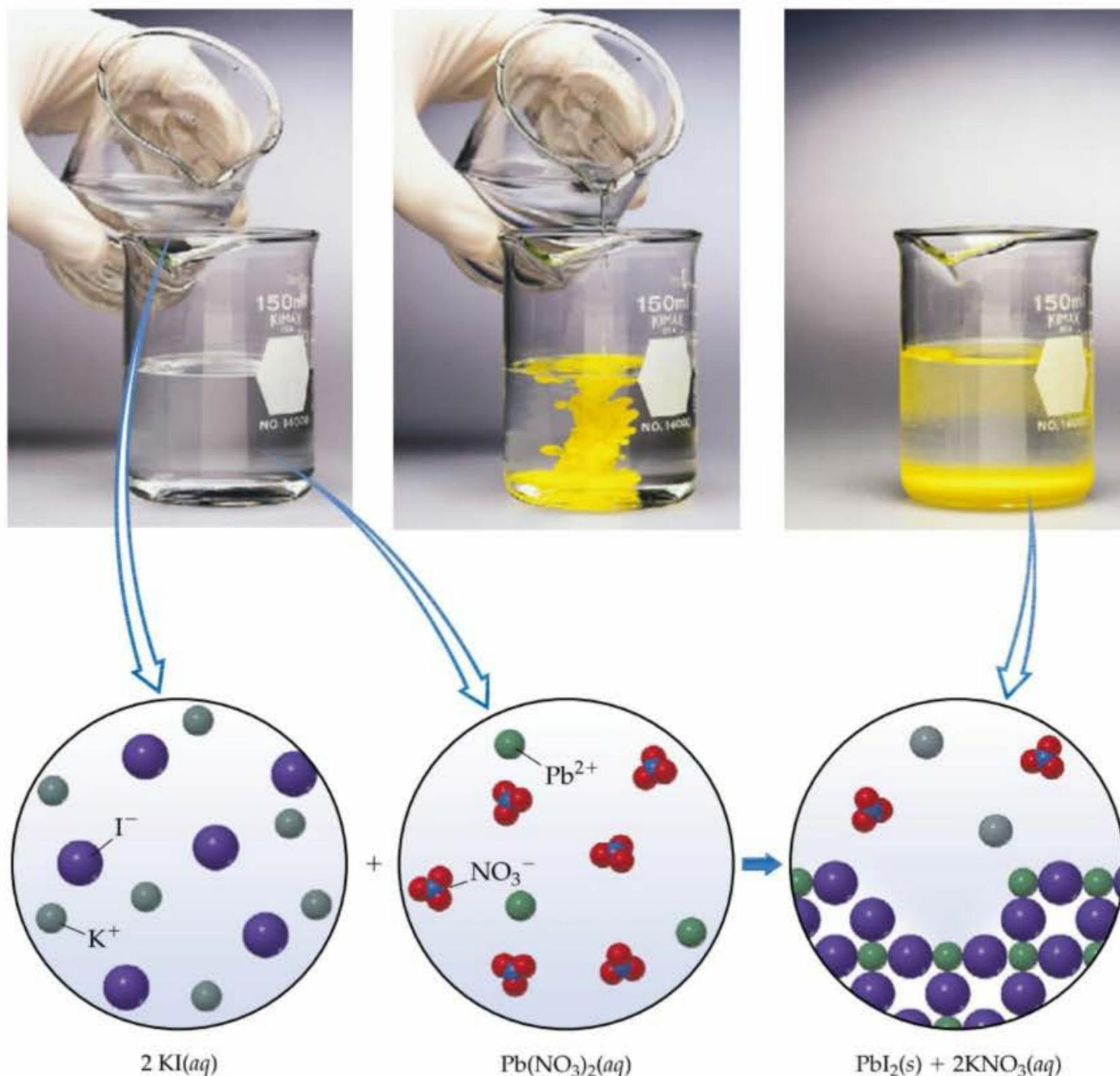


Figura 4.4 A adição de uma solução incolor de iodeto de potássio (KI) a uma solução incolor de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) produz um precipitado amarelo de iodeto de chumbo (PbI_2) que se assenta lentamente no fundo do béquer.

O outro produto dessa reação, nitrato de potássio, permanece em solução.

As reações de precipitação ocorrem quando *certos pares de íons de cargas contrárias se atraem tão fortemente que formam um sólido iônico insolúvel*. Para determinar se certas combinações de íons formam compostos insolúveis, devemos levar em conta algumas diretrizes ou regras que dizem respeito às solubilidades de compostos iônicos comuns.



FILME
Reações de precipitação

Regras de solubilidades para compostos iônicos

Solubilidade de uma substância é a quantidade dessa substância que pode ser dissolvida em certa quantidade de solvente. Apenas $1,2 \times 10^{-3}$ mol de PbI_2 dissolve-se em um litro de água a 25°C . Em nossos estudos, qualquer substância com solubilidade menor que $0,01$ mol/L será considerada *insolúvel*. Nesses casos, a atração entre os íons de cargas contrárias no sólido é muito grande para a molécula de água separá-los por uma extensão considerável, e a substância permanece não dissolvida na totalidade.

Infelizmente não existem regras baseadas em propriedades físicas simples tais como cargas iônicas para nos guiar na determinação de um composto iônico em particular ser solúvel ou não. Entretanto, observações experimentais têm nos levado a regras para previsão da solubilidade de compostos iônicos. Por exemplo, os experimentos mostram que todos os compostos iônicos comuns que contêm o ânion nitrato, NO_3^- , são solúveis em água.

A Tabela 4.1 resume as regras de solubilidade para compostos iônicos comuns. Ela está organizada de acordo com o ânion no composto, mas revela muitos princípios importantes sobre cátions. Observe que *todos os compostos iônicos comuns de íons de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica) e de íons amônio (NH_4^+) são solúveis em água.*

TABELA 4.1 Regras de solubilidade em água para compostos iônicos comuns

Compostos iônicos solúveis		Exceções importantes
Compostos contendo	NO_3^-	Nenhuma
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	Nenhuma
	Cl^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	Br^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	I^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Compostos de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Compostos iônicos insolúveis		Exceções importantes
Compostos contendo	S^{2-}	Compostos de NH_4^+ dos cátions de metais alcalinos e Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Compostos de NH_4^+ e dos cátions de metais alcalinos
	PO_4^{3-}	Compostos de NH_4^+ e dos cátions de metais alcalinos
	OH^-	Compostos dos cátions de metais alcalinos e Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}

COMO FAZER 4.2

Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis em água: **(a)** carbonato de sódio (Na_2CO_3); **(b)** sulfato de chumbo (PbSO_4).

Solução

Análise: dados os nomes e fórmulas de dois compostos iônicos, pede-se determinar se eles serão solúveis ou insolúveis em água.

Planejamento: podemos usar a Tabela 4.1 para responder à pergunta, mas precisamos prestar atenção nos ânions de cada composto porque a tabela é organizada por ânions.

Resolução: **(a)** De acordo com a Tabela 4.1, a maioria dos carbonatos é insolúvel, mas carbonatos de cátions de metais alcalinos (como o íon sódio) são uma exceção à regra; portanto, são solúveis. Na_2CO_3 é solúvel em água.

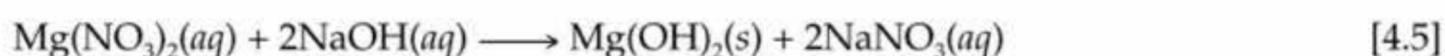
(b) A Tabela 4.1 indica que apesar de a maioria dos sulfatos ser solúvel, o sulfato de Pb^{2+} é uma exceção. PbSO_4 é insolúvel em água.

PRATIQUE

Classifique os seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: **(a)** hidróxido de cobalto(II); **(b)** nitrato de bário; **(c)** fosfato de amônio.

Resposta: **(a)** insolúvel; **(b)** solúvel; **(c)** solúvel.

Para determinar se um precipitado é formado quando misturamos soluções aquosas de dois eletrólitos fortes, devemos (1) observar os íons presentes nos reagentes, (2) considerar as possíveis combinações de cátions e ânions e (3) usar a Tabela 4.1 para determinar se alguma dessas combinações é insolúvel. Por exemplo, se formará um precipitado quando soluções de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH são misturadas? Como tanto o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ quanto o NaOH são compostos iônicos solúveis, ambos são eletrólitos fortes. A mistura de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(aq)$ e de $\text{NaOH}(aq)$ primeiro produz uma solução contendo os íons Mg^{2+} , NO_3^- , Na^+ e OH^- . Algum dos cátions vai interagir com algum dos ânions para formar um composto insolúvel? Além dos reagentes, as outras possibilidades de interação são Mg^{2+} com OH^- e Na^+ com NO_3^- . Pela Tabela 4.1 vemos que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é insolúvel e formará um precipitado; entretanto, NaNO_3 é solúvel, logo Na^+ e NO_3^- permanecerão em solução. A equação balanceada para a reação de precipitação é:



Reações de dupla troca (metáteses)¹

Observe na Equação 4.5 que os cátions nos dois reagentes trocam ânions — o Mg^{2+} termina com o OH^- e o Na^+ termina com o NO_3^- . As fórmulas químicas dos produtos são baseadas nas cargas dos íons — são necessários dois íons OH^- para produzir um composto neutro com o Mg^{2+} e um NO_3^- para produzir um composto neutro com o Na^+ .

☞ (Seção 2.7) A equação só pode ser balanceada depois da determinação das fórmulas químicas dos produtos.

As reações nas quais íons positivos e negativos parecem trocar contra-íons obedecem à seguinte equação geral:



Exemplo:



Tais reações são conhecidas como **reações de dupla troca**, ou **reações de metátese**. Reações de precipitação obedecem a esse padrão, bem como muitas reações ácido-base, como veremos na Seção 4.3.

COMO FAZER 4.3

(a) Determine qual o precipitado que se forma quando as soluções de BaCl_2 e K_2SO_4 são misturadas. (b) Escreva a equação química balanceada para a reação.

Solução

Análise: dados dois reagentes iônicos, pede-se determinar o produto insolúvel que eles formam.

Planejamento: precisamos anotar os íons presentes nos reagentes e trocar os ânions entre os dois cátions. Depois de escritas as fórmulas químicas para esses produtos, podemos usar a Tabela 4.1 para determinar qual é insolúvel em água. Conhecer os produtos também nos permite escrever a equação balanceada para a reação.

Resolução: (a) Os reagentes contêm os íons Ba^{2+} , Cl^- , K^+ e SO_4^{2-} . Se trocamos os ânions teremos BaSO_4 e KCl . De acordo com a Tabela 4.1, a maioria dos compostos de SO_4^{2-} é solúvel, mas a de Ba^{2+} não é. Logo, BaSO_4 é insolúvel e precipitará da solução. O KCl , ao contrário, é solúvel.

(b) Do item (a) sabemos as fórmulas químicas dos produtos, BaSO_4 e KCl . A equação balanceada mostrando as fases é



PRATIQUE

(a) Qual o composto que precipita quando as soluções de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e LiOH são misturadas? (b) Escreva uma equação balanceada para a reação. (c) Misturando as soluções de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e KOH , haverá formação de precipitado?

Respostas: (a) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; (b) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 6\text{LiOH}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{aq})$; (c) não (ambos os produtos possíveis são solúveis em água).

Equações iônicas

Ao escrever equações químicas para reações em solução aquosa, é útil indicar explicitamente se as substâncias dissolvidas estão presentes na maior parte como íons ou como moléculas. Vamos considerar a reação de precipitação entre $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 2KI , mostrada anteriormente na Figura 4.4:



Uma equação escrita dessa forma, mostrando as fórmulas químicas completas dos reagentes e produtos, é chamada **equação molecular** porque mostra as fórmulas químicas dos reagentes e produtos sem indicar seu caráter iônico. Como $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KI e KNO_3 são todos compostos iônicos solúveis e, portanto, eletrólitos fortes, podemos escrever a equação química para indicar explicitamente os íons que estão em solução:



Uma equação escrita dessa forma, com todos os eletrólitos fortes solúveis mostrados como íons, é conhecida como **equação iônica completa**.

Observe que os $\text{K}^+(\text{aq})$ e $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ aparecem dos dois lados da Equação 4.7. Os íons que aparecem em formas idênticas, juntos tanto dos reagentes quanto dos produtos de uma reação iônica completa, são chamados **íons espectadores**. Eles estão presentes, mas não têm papel direto na reação. Quando os íons espectadores são omitidos na equação (eles cancelam-se como grandezas algébricas), dizemos que temos a **equação iônica simplificada**:



1 Palavra de origem grega que significa 'troca'.

Uma equação iônica simplificada inclui apenas os íons e moléculas envolvidos diretamente na reação. A carga na reação é conservada; logo, a soma das cargas dos íons deve ser a mesma em ambos os lados de uma equação iônica simplificada e balanceada. Nesse caso, somando a carga 2+ do cátion com as duas cargas 1- dos ânions, obtemos zero, a carga do produto eletricamente neutro. *Se todos os íons em uma equação iônica completa são espectadores, não ocorre reação.*

As equações iônicas simplificadas são muito utilizadas para ilustrar as similaridades entre um grande número de reações envolvendo eletrólitos. Por exemplo, a Equação 4.8 expressa a característica essencial de uma reação de precipitação entre quaisquer eletrólitos fortes contendo Pb^{2+} e Γ : os íons $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ e $\Gamma(\text{aq})$ combinam-se para formar um precipitado de $\text{Pb}\Gamma_2$. Portanto, uma equação iônica simplificada demonstra que mais de um conjunto de reagentes pode levar à mesma reação simplificada. A equação completa, porém, identifica os reagentes reais que participam da reação.

As equações iônicas simplificadas também indicam que o comportamento de uma solução de eletrólito depende dos vários tipos de íons que ela contém. Soluções aquosas de KI e MgI_2 , por exemplo, compartilham várias similaridades químicas porque ambas contêm íons Γ . Cada espécie de íon tem suas próprias características que diferem muito das dos átomos que lhe deram origem.

Os seguintes passos resumem o procedimento para escrever equações iônicas simplificadas:

1. Escreva a equação molecular balanceada para a reação.
2. Reescreva a equação para mostrar os íons que se formam em solução quando cada eletrólito forte solúvel se dissocia ou se ioniza nos seus íons constituintes. *Apenas eletrólitos fortes dissolvidos em solução aquosa são escritos na forma iônica.*
3. Identifique e cancele os íons espectadores.

**ATIVIDADE**

Escrevendo reações iônicas simplificadas

COMO FAZER 4.4

Escreva a equação iônica simplificada para a reação de precipitação que ocorre quando as soluções de cloreto de cálcio e carbonato de sódio são misturadas.

Solução

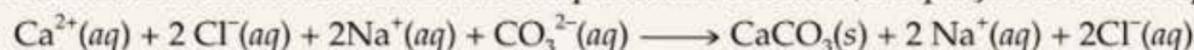
Análise: objetivo é escrever uma equação iônica simplificada para uma reação de precipitação, dados os nomes dos reagentes presentes na solução.

Planejamento: precisamos primeiro escrever as fórmulas químicas dos reagentes e produtos para determinar quais são os produtos insolúveis. Escrevemos e balanceamos a equação molecular. Em seguida, escrevemos cada eletrólito forte solúvel como íons separados para obter a equação iônica completa. Finalmente, eliminamos os íons espectadores para obter a equação iônica simplificada.

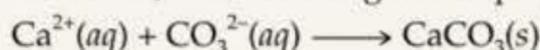
Resolução: o cloreto de cálcio é composto de íons cálcio, Ca^{2+} , e íons cloreto, Cl^- ; conseqüentemente uma solução aquosa da substância é $\text{CaCl}_2(\text{aq})$. O carbonato de cálcio é composto de íons Na^+ e íons CO_3^{2-} ; portanto uma solução do composto é $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. Nas equações moleculares de reações de precipitação, ânions e cátions parecem trocar de contra-íons. Assim, colocamos Ca^{2+} e CO_3^{2-} juntos para dar CaCO_3 , e Na^+ e Cl^- juntos para dar NaCl . De acordo com as regras de solubilidade na Tabela 4.1, CaCO_3 é insolúvel e NaCl , solúvel. A equação balanceada é



Em uma equação iônica completa, *apenas* os eletrólitos fortes solúveis (como compostos iônicos solúveis) são escritos como íons separados. Como a designação (aq) lembra-nos, CaCl_2 , Na_2CO_3 e NaCl estão todos dissolvidos em solução. Além disso, são eletrólitos fortes. CaCO_3 é um composto iônico, mas não é solúvel. Não escrevemos a fórmula de nenhum composto insolúvel na forma de seus íons componentes. Portanto, a equação iônica completa é



Cl^- e Na^+ são íons espectadores. Cancelando-os, obtemos a seguinte equação iônica simplificada:



Conferência: podemos conferir o resultado vendo se tanto os elementos quanto a carga elétrica estão balanceados. Cada lado tem 1 Ca, 1 C e 3 O, e a carga líquida em cada lado é igual a 0.

Comentário: se nenhum dos íons em uma equação é removido da solução ou modificado de algum modo, todos serão íons espectadores e a reação não ocorrerá.

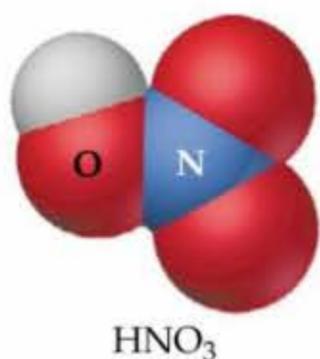
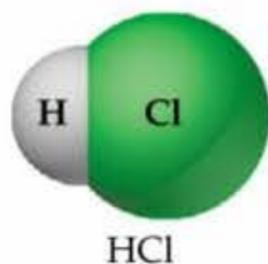
PRATIQUE

Escreva a equação iônica balanceada para a reação de precipitação que ocorre quando as soluções aquosas de nitrato de prata e fosfato de potássio são misturadas.

Resposta: $3\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$



Figura 4.5 Alguns ácidos (esquerda) e bases (direita) comuns encontrados em produtos domésticos.



ANIMAÇÕES

Introdução aos ácidos aquosos,
Introdução às bases aquosas

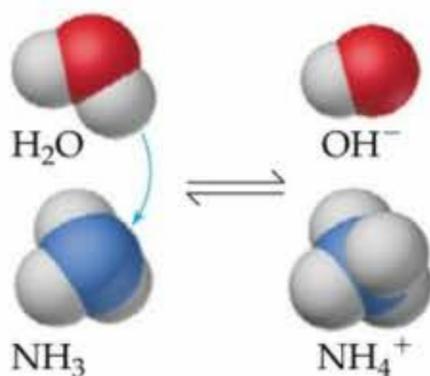


Figura 4.6 Uma molécula de H₂O age como doadora de próton (ácido), e NH₃, como receptor de prótons (base). Apenas uma parte do NH₃ reage com H₂O; NH₃ é um eletrólito fraco.

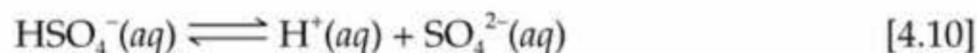
4.3 Reações ácido-base

Muitos ácidos e bases são substâncias industriais e domésticas (Figura 4.5), alguns deles importantes componentes dos líquidos biológicos. O ácido clorídrico, por exemplo, é não só um importante produto químico industrial, mas também o principal constituinte do suco gástrico do estômago. Os ácidos e bases são eletrólitos comuns.

Ácidos

Ácidos são substâncias que se ionizam em soluções aquosas para formar íons hidrogênio, aumentando a concentração de íons H⁺(aq). Uma vez que o átomo de hidrogênio possui apenas um elétron, H⁺ é simplesmente um próton. Portanto, os ácidos são comumente chamados doadores de prótons. Os modelos moleculares de três ácidos comuns, HCl, HNO₃ e HC₂H₃O₂, estão mostrados na margem.

As moléculas de diferentes ácidos podem ser ionizadas, produzindo diferentes números de íons H⁺. Tanto HCl como HNO₃ são ácidos *monopróticos*, os quais produzem um H⁺ por molécula de ácido. O ácido sulfúrico, H₂SO₄, é um ácido *diprótico*, o que produz dois H⁺ por molécula de ácido. A ionização do H₂SO₄ e outros ácidos dipróticos acontecem em duas etapas:

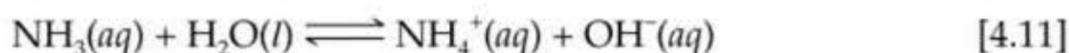


Apesar de H₂SO₄ ser um eletrólito forte, apenas a primeira ionização é completa. Portanto, soluções aquosas de ácido sulfúrico contêm uma mistura de H⁺(aq), HSO₄⁻(aq) e SO₄²⁻(aq).

Bases

Bases são substâncias que aceitam (reagem com) íons H⁺. Elas produzem íons hidróxido (OH⁻) quando dissolvidos em água. Compostos iônicos de hidróxidos, como NaOH, KOH e Ca(OH)₂, estão entre as bases mais comuns. Quando dissolvidos em água, dissociam-se em seus íons componentes, introduzindo íons OH⁻ na solução.

Compostos que não contêm íons OH⁻ podem também ser bases. Por exemplo, a amônia (NH₃) é uma base comum. Quando adicionada à água, aceita um íon H⁺ da molécula de água e, conseqüentemente, produz um íon OH⁻ (Figura 4.6):



Como apenas uma pequena fração de NH₃ (aproximadamente 1%) forma íons NH₄⁺ e OH⁻, a amônia é um eletrólito fraco.

Ácidos e bases fortes e fracos

Os ácidos e bases que são eletrólitos fortes (completamente ionizados em solução) são chamados **ácidos fortes** e **bases fortes**. Os que são eletrólitos fracos (parcialmente ionizados) são chamados **ácidos fracos** e **bases fracos**. Os ácidos fortes são mais reativos do que os fracos quando a reatividade depende tão-somente da concentração de H⁺(aq). Entretanto, a reatividade de um ácido pode depender tanto do ânion quanto do H⁺(aq). Por exemplo, ácido fluorídrico (HF) é um ácido fraco (apenas parcialmente ionizado em solução aquosa), mas é muito reativo e ataca vigorosamente muitas substâncias, inclusive o vidro. Essa reatividade deve-se à ação combinada de H⁺(aq) e F⁻(aq).

A Tabela 4.2 relaciona os ácidos e bases fortes mais comuns. Você deve memorizá-los. À medida que examinar a tabela, observe primeiro que alguns dos ácidos mais comuns, como por exemplo HCl, HNO₃ e H₂SO₄, são fortes.

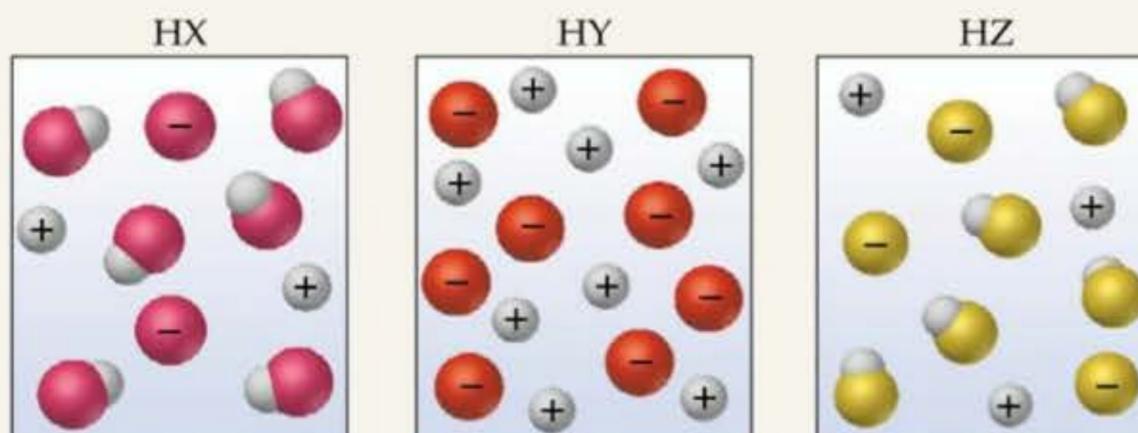
Em segundo lugar, três dos ácidos mais fortes resultam da combinação de um átomo de hidrogênio e um átomo de halogênio. (Entretanto, HF é um ácido fraco.) Em terceiro, a lista de ácidos fortes é muito pequena. A maioria dos ácidos é fraca. Em quarto lugar, as únicas bases fortes comuns são os hidróxidos de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ (os metais alcalinos, grupo 1A) e os hidróxidos de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (os metais alcalinos terrosos mais pesados, grupo 2A). Esses são os hidróxidos metálicos solúveis mais comuns. A maioria dos outros hidróxidos metálicos é insolúvel em água. A base fraca mais comum é NH_3 , que reage com água para formar íons OH^- (Equação 4.11).

TABELA 4.2 Ácidos e bases fortes comuns

Ácidos fortes	Bases fortes
Clorídrico, HCl	Hidróxidos dos metais do grupo 1A (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH)
Bromídrico, HBr	Hidróxidos dos metais mais pesados do grupo 2A ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$)
Iodídrico, HI	
Clórico, HClO_3	
Perclórico, HClO_4	
Nítrico, HNO_3	
Sulfúrico, H_2SO_4	

COMO FAZER 4.5

Os seguintes diagramas representam soluções aquosas de três ácidos (HX, HY e HZ) com as moléculas de água omitidas por questões de clareza. Coloque-os em ordem decrescente de força ácida.



Solução O ácido mais forte é o que apresenta mais íons H^+ e menos moléculas de ácido não dissociadas em solução. Naturalmente, a ordem é $\text{HY} > \text{HZ} > \text{HX}$. HY é um ácido forte porque está totalmente ionizado (não existem moléculas de HY em solução), enquanto os outros, HX e HZ, são ácidos fracos, cujas soluções consistem de uma mistura de moléculas e íons.

PRATIQUE

Imagine um diagrama mostrando dez íons Na^+ e dez íons OH^- . Se essa solução fosse misturada com a de HY mostrada na figura acima, como seria o diagrama que representa a solução depois de uma possível reação? (Os íons H^+ reagirão com os íons OH^- para formar H_2O .)

Resposta: o diagrama final mostrará dez íons Na^+ , dois íons OH^- , oito íons Y^- e oito moléculas de H_2O .

Identificando eletrólitos fortes e fracos

Se lembrarmos dos ácidos e bases fortes comuns (Tabela 4.2) e também de que NH_3 é uma base fraca, podemos fazer previsões razoáveis sobre o comportamento eletrolítico de um grande número de substâncias solúveis em água. A Tabela 4.3 resume nossas observações sobre eletrólitos. Para classifi-

car uma substância solúvel como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito, basta olhar a primeira coluna da tabela de cima para baixo e, depois, a linha correspondente. Primeiro nos perguntamos se a substância é iônica ou molecular. Se for iônica, é um eletrólito forte. Se for molecular, perguntamos se é um ácido. Se é um ácido, confiamos na lista memorizada da Tabela 4.2 para determinar se é um eletrólito forte ou fraco. Se um ácido não está relacionado na Tabela 4.2, provavelmente é um eletrólito fraco. Por exemplo, H_3PO_4 , H_2SO_3 e $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ não estão


ATIVIDADE
 Ácidos fortes

relacionados na Tabela 4.2 e são ácidos fracos. NH_3 é a única base fraca que abordaremos neste capítulo. (Existem compostos chamados aminas que são relacionados com NH_3 e também são bases moleculares, mas não serão abordados antes do Capítulo 16.) Finalmente, qualquer substância molecular que encontrarmos, neste capítulo, que não seja ácido ou NH_3 fatalmente será um não-eletrólito.

TABELA 4.3 Resumo do comportamento eletrolítico de compostos iônicos solúveis e moleculares comuns

	Eletrólito forte	Eletrólito fraco	Não-eletrólito
Iônico	Todos	Nenhum	Nenhum
Molecular	Ácidos fortes (ver Tabela 4.2)	Ácidos fracos (H...) Bases fracas (NH_3)	Todos os outros compostos

COMO FAZER 4.6

Classifique cada uma das seguintes substâncias dissolvidas como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito: CaCl_2 , HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), HCHO_2 (ácido fórmico) e KOH .

Solução

Análise: dadas várias fórmulas químicas, pede-se classificar cada uma das substâncias como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito.

Planejamento: o caminho que escolhemos está detalhado na Tabela 4.3. Podemos determinar se uma substância é iônica ou molecular baseados em sua composição. Como vimos na Seção 2.7, a maior parte dos compostos iônicos que encontramos no texto é constituída tanto de metal como de não-metal, enquanto a maioria dos compostos moleculares é constituída apenas por não-metais.

Resolução: dois compostos se encaixam nesse critério para compostos iônicos: CaCl_2 e KOH . Ambos são eletrólitos fortes. Os três compostos restantes são moleculares. Dois, HNO_3 e HCHO_2 , são ácidos. O ácido nítrico, HNO_3 , é um ácido forte comum (eletrólito forte), como mostrado na Tabela 4.2. Como a maioria dos ácidos é fraca, a melhor suposição seria de que HCHO_2 é um ácido fraco (eletrólito fraco). Isso está correto. O composto molecular que resta, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, não é ácido nem base; portanto, é não-eletrólito.

Comentário: apesar de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ter um grupo OH , ele não é um hidróxido metálico; logo, não é uma base. É, mais acertadamente, membro de uma classe de compostos orgânicos que têm ligações $\text{C}-\text{OH}$ conhecida como alcoóis.  (Seção 2.9).

PRATIQUE

Considere as soluções nas quais 0,1 mol de cada um dos seguintes compostos é dissolvido em 1 L de água: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de cálcio), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glicose), $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (acetato de sódio) e $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ácido acético). Coloque as soluções em ordem crescente de condutividade elétrica, baseado no princípio de que quanto maior o número de íons em solução, maior a condutividade.

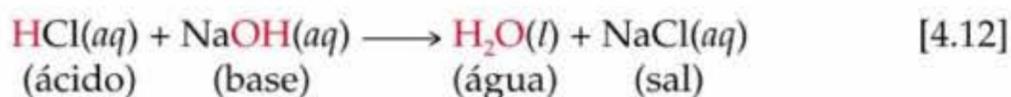
Resposta: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (não-eletrólito) < $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (eletrólito fraco, existindo principalmente na forma de moléculas com poucos íons) < $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (eletrólito forte que fornece dois íons, Na^+ e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) < $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (eletrólito forte que fornece três íons, Ca^{2+} e 2NO_3^-)

Reações de neutralização e sais

As soluções de ácidos e bases têm propriedades muito diferentes. Os ácidos têm sabor azedo, enquanto as bases, sabor amargo². Os ácidos podem mudar a cor de certos corantes de maneira peculiar, diferentemente do efeito de uma base (Figura 4.7). O corante conhecido como tornassol, por exemplo, muda de azul para vermelho na presença de um ácido, e de vermelho para azul na presença de uma base. Além disso, soluções ácidas e básicas diferem nas propriedades químicas em vários aspectos, que exploraremos neste e em capítulos posteriores.

Quando uma solução de um ácido e a de uma base são misturadas, ocorre uma **reação de neutralização**. Os produtos da reação não têm características de soluções ácidas nem de soluções básicas. Por exemplo, quando o ácido clorídrico é misturado a uma solução de hidróxido de sódio, a seguinte reação ocorre:

2 Provar soluções químicas não é uma boa prática. Entretanto, todos nós já experimentamos ácidos, como por exemplo ácido ascórbico (vitamina C), ácido acetilsalicílico (aspirina), e ácido cítrico (em frutas cítricas), e estamos acostumados com seu sabor azedo característico. Sabões, que são básicos, têm o sabor amargo característico das soluções de base.



A água e o sal de cozinha, NaCl, são os produtos da reação. Por analogia a essa reação, o termo **sal** significa qualquer composto iônico cujo cátion vem de uma base (por exemplo, Na⁺ de NaOH) e cujo ânion vem de um ácido (por exemplo, Cl⁻ de HCl). Em geral, *uma reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz água e sal.*

Uma vez que HCl, NaOH e NaCl são todos eletrólitos fortes solúveis, a equação iônica completa associada com a Equação 4.12 é



Conseqüentemente, a equação iônica simplificada é



A Equação 4.14 resume a característica principal da reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte: os íons H⁺(aq) e OH⁻(aq) combinam-se para formar H₂O.

A Figura 4.8 mostra a reação entre o ácido clorídrico e outra base, Mg(OH)₂, o qual é insolúvel em água. Uma suspensão branca leitosa de Mg(OH)₂, chamada leite de magnésia, pode ser vista dissolvendo-se à medida que a reação de neutralização ocorre:



Observe que os íons OH⁻ (dessa vez em um reagente sólido) e os íons H⁺ combinam-se para formar H₂O. Uma vez que os íons trocam de contra-íons, as reações de neutralização entre ácidos e hidróxidos metálicos são também reações de metátese.



Figura 4.7 O indicador ácido-base azul de bromotimol é azul em soluções básicas e amarelo em soluções ácidas. O frasco da esquerda mostra o indicador na presença de uma base, amônia aquosa (rotulado como hidróxido de amônio). O frasco da direita mostra o indicador em presença de ácido clorídrico, HCl.

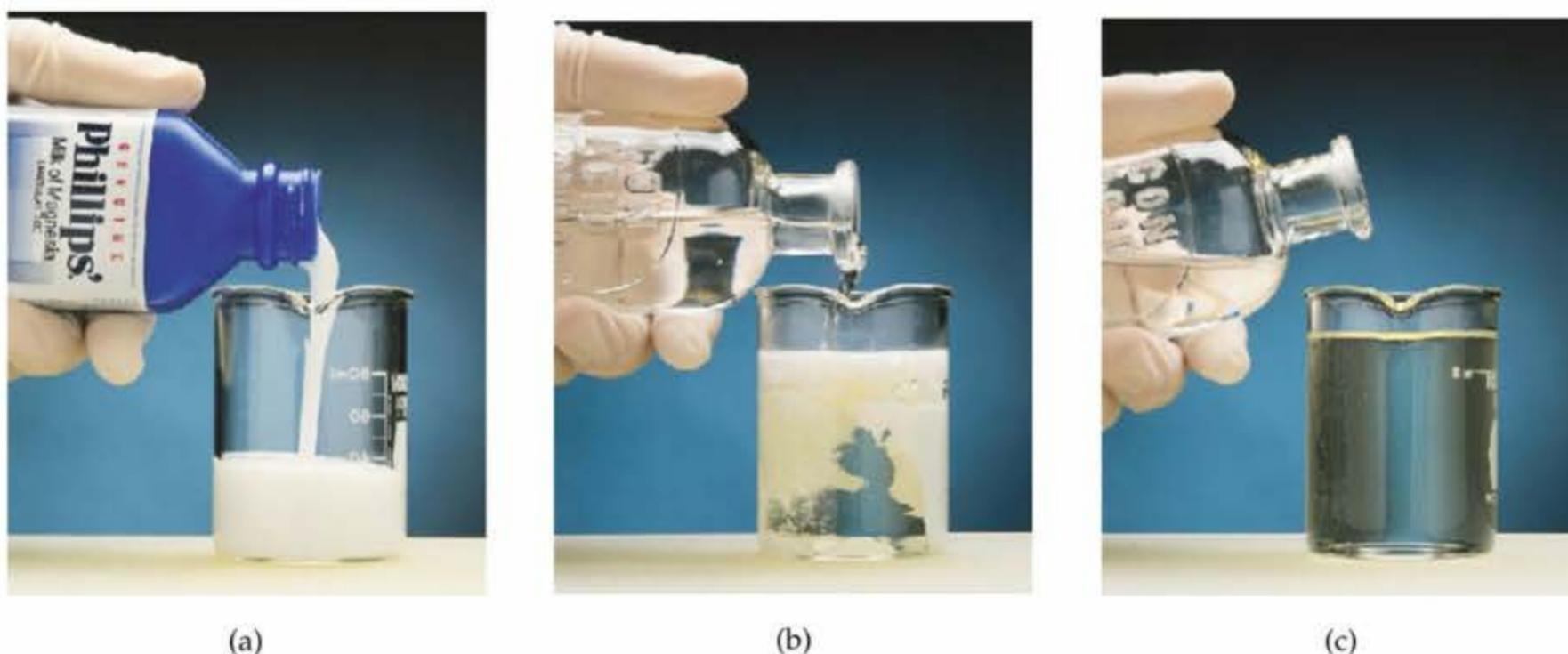


Figura 4.8 (a) O leite de magnésia é uma suspensão de hidróxido de magnésio, Mg(OH)₂(s), em água. (b) O hidróxido de magnésio dissolve-se com a adição de ácido clorídrico, HCl(aq). (c) A solução transparente final contém MgCl₂(aq), mostrado na Equação 4.15.

COMO FAZER 4.7

(a) Escreva uma equação química completa e balanceada para a reação entre soluções aquosas de ácido acético (HC₂H₃O₂) e hidróxido de bário (Ba(OH)₂). (b) Escreva a equação iônica simplificada para essa reação.

Solução

Análise: dadas as fórmulas químicas para um ácido e uma base, pede-se escrever a equação química balanceada e a equação química simplificada para sua reação de neutralização.

Planejamento: como a Equação 4.12 e a frase em itálico que a segue indicam, reações de neutralização formam dois produtos, H₂O e um sal. Examinemos o cátion da base e o ânion do ácido para determinar a composição do sal.

Resolução: (a) O sal conterá o cátion da base (Ba²⁺) e o ânion do ácido (C₂H₃O₂⁻). Portanto, a fórmula do sal é Ba(C₂H₃O₂)₂. De acordo com as regras de solubilidade na Tabela 4.1, esse composto é solúvel. A equação não-balanceada para a reação de neutralização é:



Para balancear a equação, devemos fornecer duas moléculas de HC₂H₃O₂ para produzir dois íons C₂H₃O₂⁻ e prover dois íons H⁺ necessários para combinar com os dois íons OH⁻ da base. A equação balanceada é:



(b) Para escrever a equação iônica, devemos determinar se cada composto solúvel em soluções aquosas é um eletrólito forte ou não. O HC₂H₃O₂ é um eletrólito fraco (ácido fraco), Ba(OH)₂ é um eletrólito forte e Ba(C₂H₃O₂)₂ também é um eletrólito forte. Portanto, a equação iônica completa é:



Eliminando os íons espectadores, obtém-se:



Simplificando os coeficientes, obtemos a equação iônica simplificada:



Conferência: podemos determinar se a equação molecular está corretamente balanceada contando o número de átomos de cada tipo em ambos os lados da seta. (Existem dez H, seis O, quatro C e um Ba de cada lado.) Geralmente é mais fácil conferir as equações contando grupos: existem dois grupos C₂H₃O₂, bem como um Ba e quatro átomos de H adicionais e 2 átomos de O adicionais de cada lado da equação. A equação iônica simplificada confere porque os números de elementos de cada tipo e as cargas líquidas são as mesmas em ambos os lados da equação.

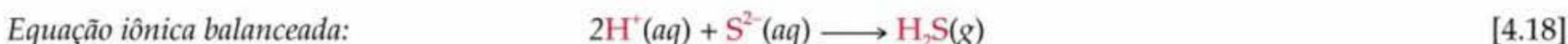
PRATIQUE

(a) Escreva uma equação balanceada para a reação de ácido carbônico (H₂CO₃) e hidróxido de potássio (KOH).
(b) Escreva a equação iônica simplificada para essa reação.

Resposta: (a) $\text{H}_2\text{CO}_3(aq) + 2\text{KOH}(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{K}_2\text{CO}_3(aq)$; (b) $\text{H}_2\text{CO}_3(aq) + 2\text{OH}^-(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$ (H₂CO₃ é um eletrólito fraco, enquanto KOH e K₂CO₃ são eletrólitos fortes).

Reações ácido-base com formação de gás

Existem muitas bases além do OH⁻ que reagem com o H⁺ para formar compostos moleculares. Duas destas, que podem ser encontradas em laboratório, são o íon sulfeto e o íon carbonato. Esses dois ânions reagem com ácidos para formar gases que têm baixas solubilidades em água. O sulfeto de hidrogênio (H₂S), a substância que dá aos ovos podres seu cheiro pútrido, forma-se quando um ácido como HCl(aq) reage com um sulfeto metálico como Na₂S:



Os carbonatos e os bicarbonatos reagem com ácidos para formar gás CO₂. A reação de CO₃²⁻ ou HCO₃⁻ com um ácido produz primeiro o ácido carbônico (H₂CO₃). Por exemplo, quando ácido clorídrico é adicionado ao bicarbonato de sódio, ocorre a seguinte reação:

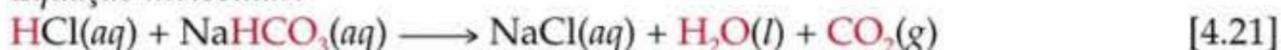


O ácido carbônico é instável; se presente em solução em concentrações suficientes, decompõe-se para formar CO₂, que escapa da solução como um gás.



A decomposição de H₂CO₃ produz bolhas de gás CO₂, como mostrado na Figura 4.9. A reação total está resumida nas seguintes equações:

Equação molecular:



Equação iônica simplificada:



Tanto NaHCO_3 quanto Na_2CO_3 são usados como neutralizadores ácidos em derramamentos de ácidos. O sal bicarbonato ou carbonato é adicionado até que a efervescência causada pela formação do $\text{CO}_2(g)$ pare. Algumas vezes bicarbonato de sódio é usado como antiácido para aliviar distúrbios estomacais. Nesse caso, o HCO_3^- reage com o ácido do estômago para formar $\text{CO}_2(g)$. A efervescência que ocorre quando comprimidos de Alka-Seltzer[®] são adicionados à água deve-se à reação de bicarbonato de sódio e ácido cítrico.

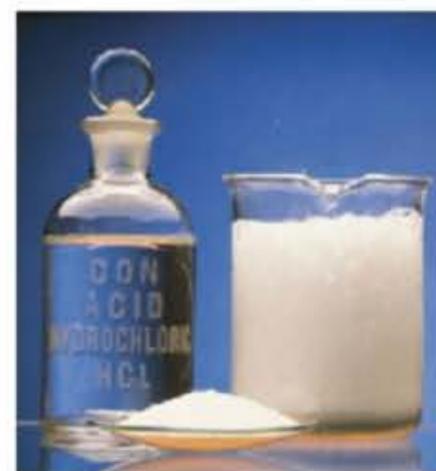


Figura 4.9 Os carbonatos reagem com ácidos para formar o gás dióxido de carbono. Aqui o NaHCO_3 (sólido branco) reage com ácido clorídrico; as bolhas contêm CO_2 .



A química no trabalho Antiácidos

O estômago produz ácidos para ajudar na digestão dos alimentos. Esses ácidos, os quais incluem ácido clorídrico, contém aproximadamente 0,1 mol de H^+ por litro de solução. O estômago e o trato digestivo são normalmente protegidos dos efeitos corrosivos do ácido estomacal por um revestimento mucoso. Entretanto, podem se desenvolver buracos nesse revestimento, permitindo que o ácido ataque o tecido subjacente, causando lesões dolorosas. Esses buracos, conhecidos como úlceras, podem ser causados pela secreção de ácido em excesso ou por uma fraqueza do revestimento digestivo. Estudos recentes indicam, entretanto, que muitas úlceras são cau-

sadas por infecções bacterianas. Entre 10 e 20% dos norte-americanos sofrem de úlcera em algum período de suas vidas e muitos outros experimentam indigestões ocasionais ou azia devido ao uso ocasional de ácidos digestivos.

Podemos tratar o problema do excesso de ácido estomacal de dois modos simples: (1) removendo o excesso de ácido ou (2) diminuindo a produção de ácido. As substâncias que removem o excesso de ácido são chamadas *antiácidos*, enquanto as que diminuem a produção de ácidos são chamadas *inibidores de ácidos*. A Figura 4.10 mostra vários medicamentos comuns dos dois tipos que podem ser vendidos sem receita médica.

Os antiácidos são bases simples que neutralizam ácidos. Sua capacidade de neutralização se deve aos íons hidróxido, carbonato ou bicarbonato que eles contêm. A Tabela 4.4 relaciona os princípios ativos de alguns antiácidos.

A mais nova geração de medicamentos contra úlcera, como Tagamet[®] e Zantac[®], é inibidora de ácidos. Eles agem nas células produtoras de ácido no revestimento do estômago. Desse modo, os medicamentos que controlam o ácido não podem ser vendidos sem prescrição médica.



Figura 4.10 Antiácidos e inibidores ácidos são medicamentos comuns que podem ser vendidos sem prescrição médica. Tagamet HB[®] e Peppid AC[®] são inibidores de ácidos e os demais produtos são antiácidos.

TABELA 4.4 Alguns antiácidos comuns

Nome comercial	Agentes neutralizadores de ácidos
Alka-Seltzer [®]	NaHCO_3
Amphojel [®]	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Di-Gel [®]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ e CaCO_3
Leite de magnésia	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Maalox [®]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$
Mylanta [®]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$
Roloids [®]	$\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$
Tums [®]	CaCO_3

4.4 Reações de oxirredução

Em reações de precipitação, cátions e ânions se unem para formar um composto iônico insolúvel. Em reações de neutralização, íons H^+ e íons OH^- se unem para formar moléculas de H_2O . Consideremos agora um terceiro tipo



Figura 4.11 A corrosão nos terminais de uma bateria, causada pelo ataque ao metal, provocada pelo ácido sulfúrico.



ANIMAÇÕES

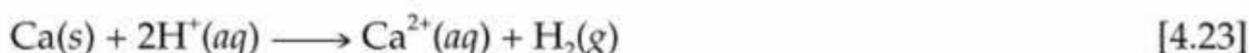
Reações de Oxirredução: parte I,
Reações de Oxirredução: parte II

importante de reação na qual elétrons são transferidos entre reagentes. Essas reações são chamadas **reações de oxirredução**, ou *redox*.

Oxidação e redução

A corrosão do ferro (ferrugem) e de outros metais, como terminais de bateria automotiva, são processos comuns. O que chamamos de *corrosão* é a conversão de um metal em composto metálico por uma reação entre o metal e alguma substância em seu ambiente. Ferrugem envolve a reação do oxigênio com o ferro na presença de água. A corrosão mostrada na Figura 4.11 resulta da reação do ácido da bateria (H_2SO_4) com o metal da braçadeira.

Quando um metal sofre corrosão, ele perde elétrons e forma cátions. Por exemplo, o cálcio é atacado vigorosamente por ácidos para formar íons cálcio (Ca^{2+}):



Quando um átomo, íon ou molécula se torna mais positivamente carregado (isto é, quando perde elétrons), dizemos que ele foi oxidado. *A perda de elétrons por uma substância é chamada oxidação*. Portanto, Ca, que não tem carga, é oxidado (sofre oxidação) na Equação 4.23, formando Ca^{2+} .

O termo oxidação é usado porque as primeiras reações desse tipo a ser completamente estudadas foram reações com oxigênio. Muitos metais reagem diretamente com o O_2 no ar para formar óxidos metálicos. Nessas reações, o metal perde elétrons para o oxigênio, formando um composto iônico de íon metálico e íon óxido. Por exemplo, quando o cálcio metálico é exposto ao ar, a superfície metálica brilhante do metal embaça à medida que CaO se forma:



Conforme Ca vai sendo oxidado na Equação 4.24, o oxigênio é transformado da forma O_2 neutro para dois íons O^{2-} . Quando um átomo, íon ou molécula se torna mais negativamente carregado (ganha elétrons), dizemos que ele é *reduzido*. *O ganho de elétrons por uma substância é chamado redução*. Quando um reagente perde elétrons, outro tem de ganhá-los; a oxidação de uma substância é sempre acompanhada pela redução de outra, já que elétrons são transferidos entre elas, como mostrado na Figura 4.12.

Números de oxidação

Antes que possamos identificar devidamente uma reação de oxirredução, devemos obter uma forma de nos manter informados sobre os elétrons ganhos pela substância reduzida e sobre os perdidos pela substância oxidada. O conceito de números de oxidação (também chamado *estados de oxidação*) foi desenvolvido visando ser uma maneira simples de informação sobre os elétrons em reações. O **número de oxidação** de um átomo em uma substância é a carga real

do átomo se ele for um íon monoatômico; de outra forma, é a carga hipotética assinalada ao átomo usando um conjunto de regras. A oxidação ocorre quando há aumento no número de oxidação; a redução, quando há diminuição no número de oxidação.

Usamos as seguintes regras para assinalar números de oxidação:

1. Para um átomo na sua **forma elementar** o número de oxidação é sempre zero. Assim, cada átomo de H na molécula de H_2 tem um número de oxidação igual a 0, e cada átomo de P na molécula de P_4 tem um número de oxidação igual a 0.
2. Para qualquer íon monoatômico o número de oxidação é igual à carga do íon. Dessa forma, K^+ tem número de oxidação de +1, S^{2-} tem um estado de oxidação de -2 e assim por diante. Os íons dos metais alcalinos (grupo 1A) sempre têm carga 1+ em seus compostos. Do mesmo modo, os metais alcalinos terrosos (grupo 2A) são sempre +2 e o alumínio (grupo 3A) é sempre +3 em seus compostos. (Ao escrever números de oxidação, colocaremos o sinal antes do número para distingui-los das cargas eletrônicas reais, que acompanhará o número primeiro.)
3. Geralmente os **não-metais** têm número de oxidação negativo, apesar de algumas vezes serem positivos:

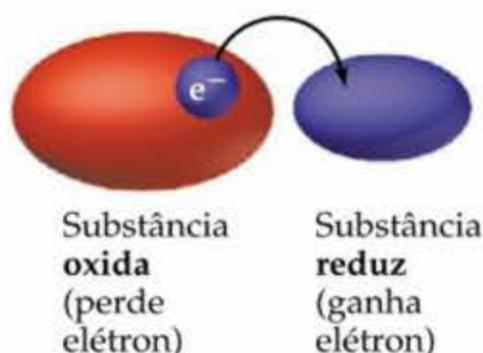


Figura 4.12 A oxidação é a perda de elétrons pela substância; a redução é o ganho de elétrons por ela. A oxidação de uma substância sempre é acompanhada pela redução de outra.

- (a) O número de oxidação do **oxigênio** normalmente é -2 tanto em compostos iônicos como moleculares. A principal exceção é nos compostos chamados peróxidos, que contêm o íon O_2^{2-} , dando a cada oxigênio um número de oxidação -1 .
- (b) O número de oxidação do **hidrogênio** é $+1$ quando ligado a não-metais, e -1 quando ligado a metais.
- (c) O número de oxidação do **flúor** é -1 em todos os compostos. Os outros **halogênios** têm número de oxidação -1 na maioria dos compostos binários. Quando combinados com o oxigênio, como em oxianions, entretanto, têm estados de oxidação positivos.
4. A soma dos números de oxidação de todos os átomos em um composto neutro é zero. A soma dos números de oxidação em um íon poliatômico é igual à carga do íon. Por exemplo, no íon hidrônio, H_3O^+ , o número de oxidação de cada hidrogênio é $+1$ e de cada oxigênio é -2 . A soma dos números de oxidação é $3(+1) + (-2) = +1$, que é igual à carga líquida do íon. Essa regra é muito útil para obter o número de oxidação de um átomo em um composto ou íon se você souber os números de oxidação de outros átomos, como ilustrado em “Como fazer 4.8”.


ATIVIDADE
 Números de oxidação

COMO FAZER 4.8

Determine o estado de oxidação do enxofre em cada um dos seguintes itens: (a) H_2S ; (b) S_8 ; (c) SCl_2 ; (d) Na_2SO_3 ; (e) SO_4^{2-} .

Solução (a) Quando ligado a um não-metal, o hidrogênio tem número de oxidação $+1$ (regra 3b). Uma vez que a molécula de H_2S é neutra, a soma dos números de oxidação deve ser igual a zero (regra 4). Fazendo o número de oxidação de S igual a x , temos $2(+1) + x = 0$. Logo, S tem número de oxidação -2 .

(b) Como essa é a forma elementar do enxofre, o número de oxidação de S é 0 (regra 1).

(c) Devido a ser um composto binário, esperamos que o cloro tenha número de oxidação -1 (regra 3c). A soma dos números de oxidação deve ser igual a zero (regra 4). Igualando o número de oxidação de S a x , temos $x + 2(-1) = 0$. Consequentemente, o número de oxidação de S deve ser $+2$.

(d) O sódio, um metal alcalino, sempre tem número de oxidação $+1$ em seus compostos (regra 2). O oxigênio tem seu número de oxidação comum -2 (regra 3a). Igualando o número de oxidação de S a x , temos $2(+1) + x + 3(-2) = 0$. Portanto, o número de oxidação de S nesse composto é $+4$.

(e) O estado de oxidação de O é -2 (regra 3a). A soma dos números de oxidação é igual a -2 , a carga líquida do íon SO_4^{2-} (regra 4). Logo, temos que $x + 4(-2) = -2$. A partir dessa relação, concluímos que o número de oxidação de S nesse íon é $+6$.

Esses exemplos ilustram que o número de oxidação de certo elemento depende do composto no qual ele aparece. Os números de oxidação do enxofre, como visto aqui, variam de -2 a $+6$.

PRATIQUE

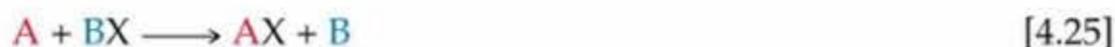
Qual é o estado de oxidação dos elementos em destaque em cada um dos seguintes itens: (a) P_2O_5 ; (b) NaH ; (c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; (d) SnBr_4 ; (e) BaO_2 ?

Respostas: (a) $+5$; (b) -1 ; (c) $+6$; (d) $+4$; (e) -1 .

Oxidação de metais por ácidos e sais

Existem vários tipos de reações redox. Por exemplo, reações de combustão são reações redox porque o oxigênio elementar é convertido em compostos de oxigênio. (Seção 3.2) Neste capítulo, abordaremos as reações redox entre metais e ácidos ou sais. No Capítulo 20 examinaremos tipos mais complexos de reações redox.

A reação de um metal com um ácido ou com um sal metálico obedece ao seguinte padrão geral:



Exemplos:

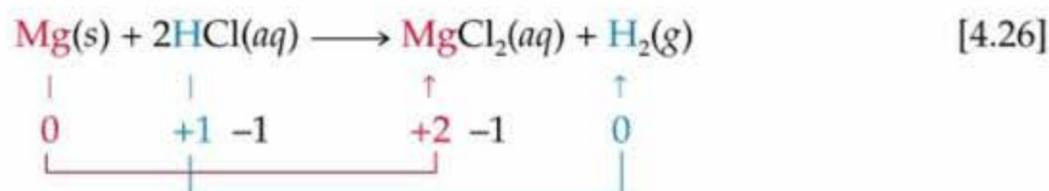


Essas reações são chamadas **reações de deslocamento** porque o íon em solução é deslocado ou trocado pela oxidação de um elemento.

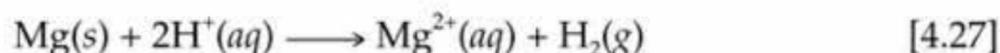
Muitos metais sofrem reações de deslocamento com ácidos, produzindo sais e gás hidrogênio. Por exemplo, o magnésio metálico reage com ácido clorídrico para formar cloreto de magnésio e gás hidrogênio (Figura 4.13). Para mostrar que ocorreu oxidação e redução, o número de oxidação de cada átomo é mostrado embaixo da equação química para essa reação:



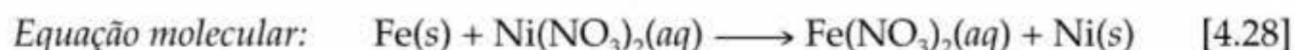
Figura 4.13 Muitos metais, como o magnésio mostrado aqui, reagem com ácidos para formar gás hidrogênio. As bolhas são produzidas pelo gás hidrogênio.



Observe que o número de oxidação do Mg muda de 0 para +2. O aumento no número de oxidação indica que o átomo perdeu elétrons; logo, foi oxidado. O íon H^+ do ácido diminui o número de oxidação de +1 para 0, indicando que esse íon ganhou elétrons e com isso foi reduzido. O número de oxidação do íon Cl^- permanece -1 e é um íon espectador na reação. A equação iônica simplificada é a seguinte:



Os metais podem também ser oxidados por soluções aquosas de vários sais. O ferro metálico, por exemplo, é oxidado a Fe^{2+} por soluções aquosas de Ni^{2+} , como $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(aq)$:



A oxidação do Fe para formar Fe^{2+} nessa reação é acompanhada pela redução do Ni^{2+} a Ni. Lembre-se: *sempre que uma substância é oxidada, alguma outra tem que ser reduzida.*

COMO FAZER 4.9

Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação de alumínio com ácido bromídrico.

Solução

Análise: devemos escrever a equação para a reação redox entre metal e ácido.

Planejamento: os metais reagem com ácidos para formar sais e gás H_2 . Para escrever a equação balanceada, devemos escrever as fórmulas químicas para os dois reagentes e determinar a fórmula do sal. O sal é constituído pelo cátion formado pelo metal e pelo ânion do ácido.

Resolução: as fórmulas dos reagentes dados são Al e HBr. O cátion formado pelo Al é Al^{3+} , e o ânion do ácido bromídrico é Br^- . O sal formado na reação é AlBr_3 . Escrevendo os reagentes e produtos para balancear a equação, a seguir obtém-se:



Tanto HBr quanto AlBr_3 são eletrólitos fortes solúveis. Portanto, a equação iônica completa é:



Como Br^- é um íon espectador, a equação iônica simplificada é:



Comentário: a substância oxidada é o alumínio metálico porque seu estado de oxidação muda de 0 para +3 no cátion, aumentando seu número de oxidação. O H^+ é reduzido porque seu estado de oxidação muda de +1 para 0 no H_2 .

PRATIQUE

(a) Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação entre o magnésio e o sulfato de cobalto(II). (b) Qual sofreu oxidação e qual sofreu redução na reação?

Respostas: (a) $\text{Mg}(s) + \text{CoSO}_4(aq) \longrightarrow \text{MgSO}_4(aq) + \text{Co}(s)$; $\text{Mg}(s) + \text{Co}^{2+}(aq) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + \text{Co}(s)$; (b) Mg é oxidado e Co^{2+} é reduzido.

Série de atividade

Podemos determinar se um metal será oxidado por um ácido ou por um sal específico? Essa é uma pergunta de suma importância na prática e de grande interesse químico. De acordo com a Equação 4.28, por exemplo, não seria sensato armazenar uma solução de nitrato de níquel em um recipiente de ferro porque a ela dissolveria o recipiente.

Quando um metal é oxidado, ele parece ser destruído à medida que reage para formar vários compostos. A oxidação extensiva pode levar ao mau funcionamento das peças de metal de maquinários ou à deterioração de estruturas metálicas.

Diferentes metais variam na facilidade com que são oxidados. O Zn é oxidado por soluções aquosas de Cu^{2+} , por exemplo; Ag não é. Portanto, Zn perde elétrons mais facilmente do que Ag, isto é, Zn é mais fácil de oxidar do que Ag.

Uma lista de metais dispostos em ordem decrescente de facilidade de oxidação é chamada **série de atividade**. A Tabela 4.5 fornece a série de atividade em solução aquosa para a maioria dos metais comuns. O hidrogênio também está incluído na tabela. Os metais no topo da tabela, como os alcalinos e os alcalinos terrosos, são mais facilmente oxidados, isto é, reagem mais facilmente para formar compostos. Eles são chamados *metais ativos*. Os metais na base da série de atividade, como os elementos de transição dos grupos 8B e 1B, são muito estáveis e formam compostos com menos facilidade. Esses metais, usados para fazer moedas e jóias, são chamados *metais nobres* porque apresentam baixa reatividade.

FILME
Química de oxirredução do estanho e do zinco

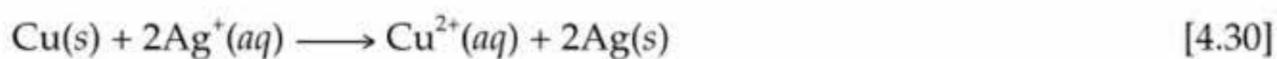
ATIVIDADE
Reações de precipitação, redox e neutralização

TABELA 4.5 Série de atividade de metais em solução aquosa

Metal	Reação de Oxidação				
Lítio	$\text{Li}(s)$	\longrightarrow	$\text{Li}^+(aq)$	+	e^-
Potássio	$\text{K}(s)$	\longrightarrow	$\text{K}^+(aq)$	+	e^-
Bário	$\text{Ba}(s)$	\longrightarrow	$\text{Ba}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Cálcio	$\text{Ca}(s)$	\longrightarrow	$\text{Ca}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Sódio	$\text{Na}(s)$	\longrightarrow	$\text{Na}^+(aq)$	+	e^-
Magnésio	$\text{Mg}(s)$	\longrightarrow	$\text{Mg}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Alumínio	$\text{Al}(s)$	\longrightarrow	$\text{Al}^{3+}(aq)$	+	$3e^-$
Manganês	$\text{Mn}(s)$	\longrightarrow	$\text{Mn}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Zinco	$\text{Zn}(s)$	\longrightarrow	$\text{Zn}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Cromo	$\text{Cr}(s)$	\longrightarrow	$\text{Cr}^{3+}(aq)$	+	$3e^-$
Ferro	$\text{Fe}(s)$	\longrightarrow	$\text{Fe}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Cobalto	$\text{Co}(s)$	\longrightarrow	$\text{Co}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Níquel	$\text{Ni}(s)$	\longrightarrow	$\text{Ni}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Estanho	$\text{Sn}(s)$	\longrightarrow	$\text{Sn}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Chumbo	$\text{Pb}(s)$	\longrightarrow	$\text{Pb}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Hidrogênio	$\text{H}_2(g)$	\longrightarrow	$2\text{H}^+(aq)$	+	$2e^-$
Cobre	$\text{Cu}(s)$	\longrightarrow	$\text{Cu}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Prata	$\text{Ag}(s)$	\longrightarrow	$\text{Ag}^+(aq)$	+	e^-
Mercúrio	$\text{Hg}(l)$	\longrightarrow	$\text{Hg}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Platina	$\text{Pt}(s)$	\longrightarrow	$\text{Pt}^{2+}(aq)$	+	$2e^-$
Ouro	$\text{Au}(s)$	\longrightarrow	$\text{Au}^{3+}(aq)$	+	$3e^-$



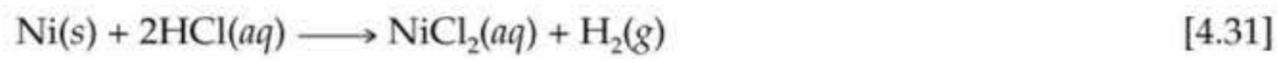
A série de atividade pode ser usada para prever o resultado de reações entre metais e sais metálicos ou ácidos. Qualquer metal na lista pode ser oxidado por íons do elemento abaixo dele. Por exemplo, o cobre está acima da prata na série. Portanto, o cobre metálico pode ser oxidado por íons prata, como mostrado na Figura 4.14:



A oxidação do cobre a íons cobre é acompanhada pela redução de íons prata em prata metálica. A prata metálica está evidente na superfície do fio de cobre da Figura 4.14 (b) e (c). O nitrato de cobre(II) produz cor azul na solução, que está mais evidente na parte (c).

FILME
Formação de cristais de prata

Apenas os metais acima do hidrogênio na série de atividade são capazes de reagir com ácidos para formar H_2 . Por exemplo, o Ni reage com $\text{HCl}(aq)$ para formar H_2 :



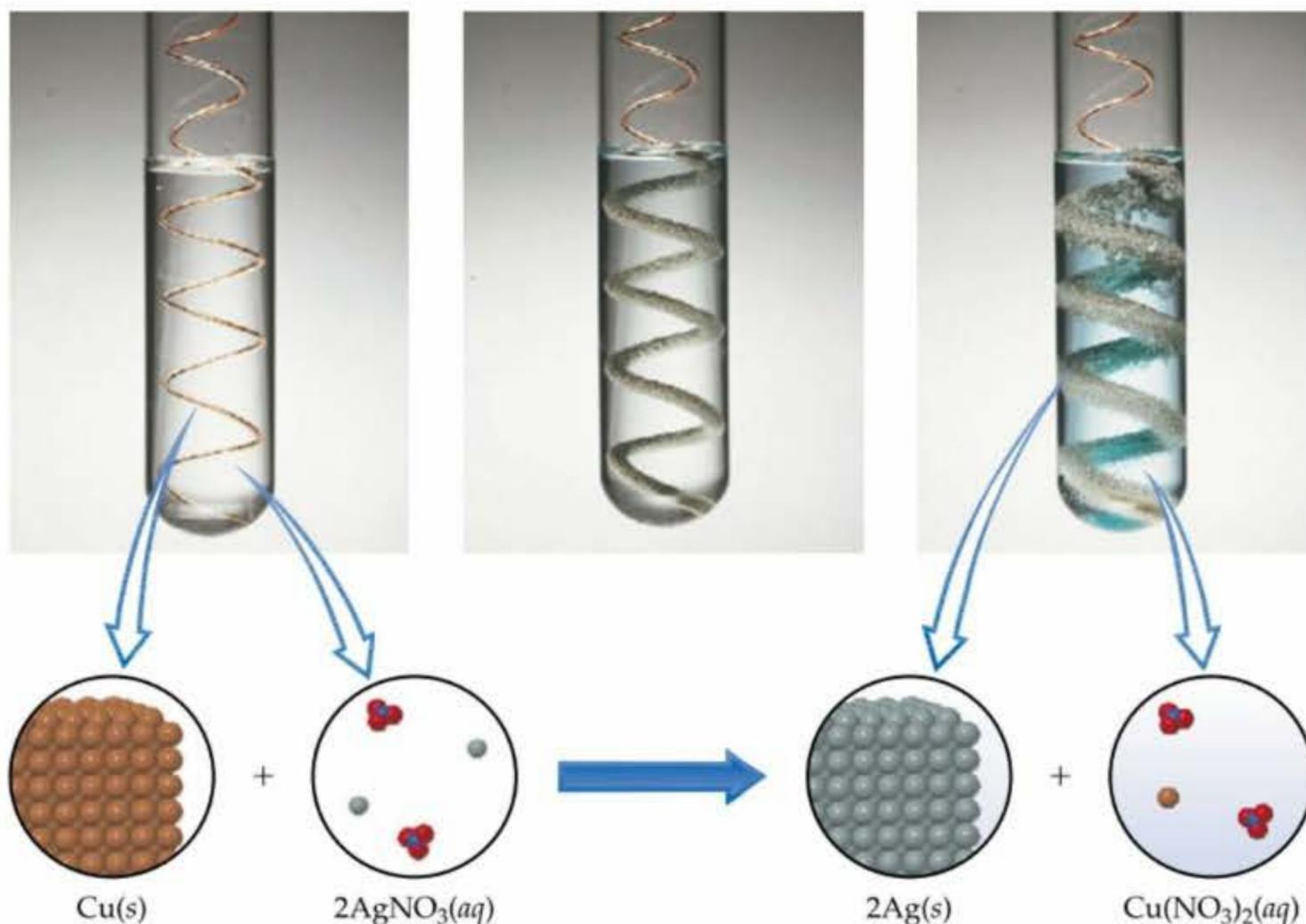
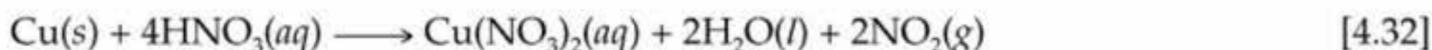


Figura 4.14 Quando o cobre metálico é colocado em uma solução de nitrato de prata (a), ocorre uma reação redox, formando prata metálica e solução azul de nitrato de Cu(II) (b e c).

Como os elementos abaixo do hidrogênio na série de atividade não podem ser oxidados pelo H^+ , Cu não reage com $\text{HCl}(aq)$. De maneira interessante, o cobre reage com ácido nítrico, como mostrado anteriormente na Figura 1.11. Entretanto, essa reação não é simples oxidação de Cu pelo íon H^+ do ácido. Em vez disso, o metal é oxidado a Cu^{2+} pelo íon nitrato do ácido, acompanhado pela formação do gás marrom dióxido de nitrogênio, $\text{NO}_2(g)$:



Qual substância é reduzida à medida que o cobre é oxidado na Equação 4.32? Nesse caso, o NO_2 resulta da redução de NO_3^- . Examinaremos reações desse tipo com mais detalhes no Capítulo 20.

COMO FAZER 4.10

Uma solução de cloreto de ferro(II) oxidará o magnésio metálico? Se a oxidação ocorrer, escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação.

Solução

Análise: dadas duas substâncias — um sal em solução aquosa, FeCl_2 , e um metal, Mg —, pergunta-se se eles reagem entre si.

Planejamento: a reação acontecerá se o Mg estiver acima do Fe^{2+} na série de atividade (Tabela 4.5). Se a reação ocorrer, o íon Fe^{2+} no FeCl_2 será reduzido a Fe, e o Mg elementar será oxidado a Mg^{2+} .

Resolução: em virtude de Mg estar acima de Fe na tabela, a reação ocorrerá. Para escrever a fórmula para o sal que será produzido devemos lembrar as cargas dos íons comuns. O magnésio está sempre presente em compostos como Mg^{2+} ; o íon cloreto é Cl^- . O sal de magnésio formado na reação é MgCl_2 :



Tanto o FeCl_2 como o MgCl_2 são eletrólitos fortes solúveis e podem ser escritos na forma iônica. Então, o Cl^- é um íon espectador na reação. A equação iônica simplificada é



A equação iônica simplificada mostra que o Mg é oxidado e o Fe^{2+} é reduzido nessa reação.

PRATIQUE

Quais dos seguintes metais serão oxidados por $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: Zn, Cu, Fe?

Resposta: Zn e Fe.

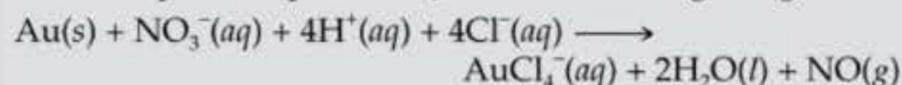


Um olhar mais de perto A aura de ouro

O ouro é conhecido desde os registros mais antigos da existência humana. Ao longo da História, as pessoas têm apreciado o ouro, têm lutado e morrido por ele.

As propriedades físicas e químicas do ouro fazem dele um metal especial. Em primeiro lugar, sua beleza e raridade intrínsecas o fazem precioso. Em segundo, o ouro é maleável e pode ser facilmente transformado em objetos artísticos, jóias e moedas (Figura 4.15). Em terceiro lugar, o ouro é um dos metais menos ativos (Tabela 4.5). Ele não é oxidado ao ar e não reage com a água. Não é reativo mediante soluções básicas e diante de praticamente todas as soluções ácidas. Como resultado disso, o ouro pode ser encontrado na natureza como um elemento puro, em vez de combinado com oxigênio ou outros elementos, o que explica sua precoce descoberta.

Muitos dos estudos mais antigos sobre as reações do ouro surgiram da prática da alquimia, pela qual as pessoas tentavam transformar metais baratos, como o chumbo, em ouro. Os alquimistas descobriram que o ouro pode ser dissolvido em uma mistura 3:1 de ácidos clorídrico e nítrico, conhecida como água régia ('água real'). A ação do ácido nítrico no ouro é análoga à do cobre (Equação 4.32), ou seja, o íon nitrato, e não H^+ , oxida o ouro metálico a Au^{3+} . Os íons Cl^- interagem com o Au^{3+} para formar os íons altamente estáveis $AuCl_4^-$. A equação iônica simplificada para a reação do ouro com água régia é:



Todo o ouro que já foi explorado caberia em um cubo de 19 m de lado pesando aproximadamente $1,1 \times 10^8$ kg (125 mil toneladas). Mais de 90% dessa quantidade foi produzida desde o início da corrida do ouro de 1848 na Califórnia. A cada ano, a produção mundial de ouro soma aproxima-

mente $1,8 \times 10^6$ kg (2 mil toneladas). De outro lado, mais de $1,5 \times 10^{10}$ kg (16 milhões toneladas) de alumínio são produzidas anualmente. O ouro é usado principalmente em jóias (73%), moedas (10%) e na eletrônica (9%). Seu uso na área da eletrônica se deve à sua excelente condutividade e resistência à corrosão. O ouro é usado, por exemplo, para placas de contato em chaves elétricas, relês e conexões. Um telefone Touch-Tone[®] típico contém 33 contatos folheados a ouro. O ouro é usado também em computadores e outros dispositivos microeletrônicos nos quais um fio fino desse material é usado para conectar componentes.

Além do seu valor para a joalheria, moedas e eletrônicos, o ouro é também importante nas profissões da saúde. Pela capacidade de resistência à corrosão por ácidos e outras substâncias encontradas na saliva, o ouro é o metal ideal para coroas e restaurações dentárias, que respondem por aproximadamente 3% do uso anual do elemento. O metal puro é muito maleável para ser utilizado em odontologia, sendo combinado com outros metais para formar ligas.



Figura 4.15 Imagem do faraó Tutankamon (1346–1337 a.C.) feita de ouro e pedras preciosas. Detalhe da parte interna do caixão de Tutankamon.



Estratégias na química Analisando reações químicas

Neste capítulo você conheceu um grande número de reações químicas. A principal dificuldade que os estudantes encontram quando tentam dominar material desse tipo é obter uma 'percepção' do que acontece quando produtos químicos são colocados para reagir. Na realidade, você pode se admirar com a facilidade que seu professor tem para decifrar os resultados de uma reação química. Um de nossos objetivos nesse livro é ajudá-lo a se tornar mais hábil em determinar o resultado de reações. O segredo para obter essa 'intuição química' é entender como classificá-las.

Existem tantas reações singulares na química que memorizar todas elas seria uma tarefa tola. É muito mais proveitoso tentar usar um padrão de reconhecimento para determinar a categoria geral de uma reação, como metátese ou reação de oxirredução. Portanto, quando você deparar com o desafio de prever o resultado de uma reação química, faça a você mesmo as seguintes questões apropriadas:

- Quais são os reagentes na reação?
- São eletrólitos ou não-eletrólitos?
- São ácidos ou bases?
- Se os reagentes são eletrólitos, a metátese produzirá um precipitado? Água? Gás?

- Se a metátese não pode ocorrer, os reagentes podem provavelmente se encaixar em uma reação de oxirredução? Isso requer a existência tanto de um reagente que possa ser oxidado como de um que possa ser reduzido.

Fazendo perguntas como essas, você estará apto a determinar o que poderá acontecer durante a reação. Você pode nem sempre estar correto, mas, se mantiver esse raciocínio, não estará longe. À medida que você ganhar experiência com reações químicas, começará a procurar pelos reagentes que podem não ser imediatamente óbvios, como a água da solução ou o oxigênio da atmosfera.

Uma das maiores ferramentas disponíveis para nós na química é a experimentação. Se você realiza um experimento no qual duas soluções são misturadas, você pode fazer observações que o ajudarão a entender o que está acontecendo. Por exemplo, utilizar a informação da Tabela 4.1 para prever se um precipitado será formado não é nem de perto tão emocionante como ver realmente o precipitado se formar, como na Figura 4.4. Observações cuidadosas nas aulas práticas do curso farão com que a matéria das aulas teóricas seja mais bem assimilada.

4.5 Concentrações de soluções

O comportamento das soluções geralmente depende não só da natureza dos solutos, mas também de suas concentrações. Os cientistas usam o termo **concentração** para designar a quantidade de soluto dissolvida em uma determinada quantidade de solvente ou solução. O conceito de concentração é intuitivo: quanto maior a quantidade de soluto dissolvido em certa quantidade de solvente, mais concentrada a solução resultante. Em química normalmente precisamos expressar as concentrações de soluções de forma quantitativa.

Concentração em quantidade de matéria*

A **concentração em quantidade de matéria** (símbolo c) expressa a concentração da solução como a quantidade de matéria** do soluto em um litro de solução:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{volume de solução em litros}} \quad [4.33]$$



ANIMAÇÃO
Dissolução do KMnO_4

Uma solução de $1,00 \text{ mol/L}$ (ou $1,00 c$) contém $1,00 \text{ mol}$ de soluto em cada litro da solução. A Figura 4.16 mostra a preparação de 250 mL de uma solução de $1,00 \text{ mol/L}$ de CuSO_4 usando um balão volumétrico que está calibrado para comportar exatamente 250 mL . Primeiro, $0,250 \text{ mol}$ de CuSO_4 ($39,9 \text{ g}$) é pesado e colocado em um balão volumétrico. Adiciona-se água para dissolver o sal, e a

solução resultante é diluída para um volume total de 250 mL . A concentração em quantidade de matéria da solução é $(0,250 \text{ mol de CuSO}_4)/(0,250 \text{ L de solução}) = 1,00 \text{ mol/L}$.

COMO FAZER 4.11

Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução preparada a partir da dissolução de $23,4 \text{ g}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em água suficiente para perfazer 125 mL de solução.

Solução

Análise: tendo sido dado o número de gramas de soluto ($23,4 \text{ g}$), sua fórmula molecular (Na_2SO_4) e o volume da solução (125 mL), pede-se calcular a concentração em quantidade de matéria da solução.

Planejamento: podemos calcular a concentração usando a Equação 4.33. Para tanto, devemos converter o número de gramas de soluto em quantidade de matéria e o volume da solução de mililitros para litros.

Resolução: a quantidade de matéria de Na_2SO_4 é obtida a partir da sua massa molar.

$$\text{Quantidade de matéria de Na}_2\text{SO}_4 = (23,4 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4) \left(\frac{1 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4}{142 \text{ g de Na}_2\text{SO}_4} \right) = 0,165 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4$$

Convertendo o volume da solução para litros:

$$\text{Litros de solução} = (125 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1.000 \text{ mL}} \right) = 0,125 \text{ L}$$

Assim, a concentração em quantidade de matéria é:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{0,165 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4}{0,125 \text{ L de solução}} = 1,32 \frac{\text{mol de Na}_2\text{SO}_4}{\text{L de solução}} = 1,32 \text{ mol/L}$$

Conferência: uma vez que o numerador é apenas ligeiramente maior que o denominador, é razoável a resposta ser um pouco acima de 1 mol/L . A unidade (mol/L) é apropriada para a concentração em quantidade de matéria e três algarismos significativos são apropriados para a resposta porque cada dado tinha três algarismos significativos.

PRATIQUE

Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução preparada a partir da dissolução de $5,00 \text{ g}$ de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) em água suficiente para perfazer 100 mL de solução.

Resposta: $0,278 \text{ mol/L}$

* Anteriormente, como tradução de *molarity* usava-se o termo 'molaridade'. Hoje, no entanto, acredita-se que 'concentração em quantidade de matéria' é a tradução que melhor define esse termo (N. do T.).

** A tradução do termo *number of moles* também sofreu modificações ao longo do tempo. Anteriormente traduzido como 'número de mols', hoje é chamado 'quantidade de matéria' (N. do T.).

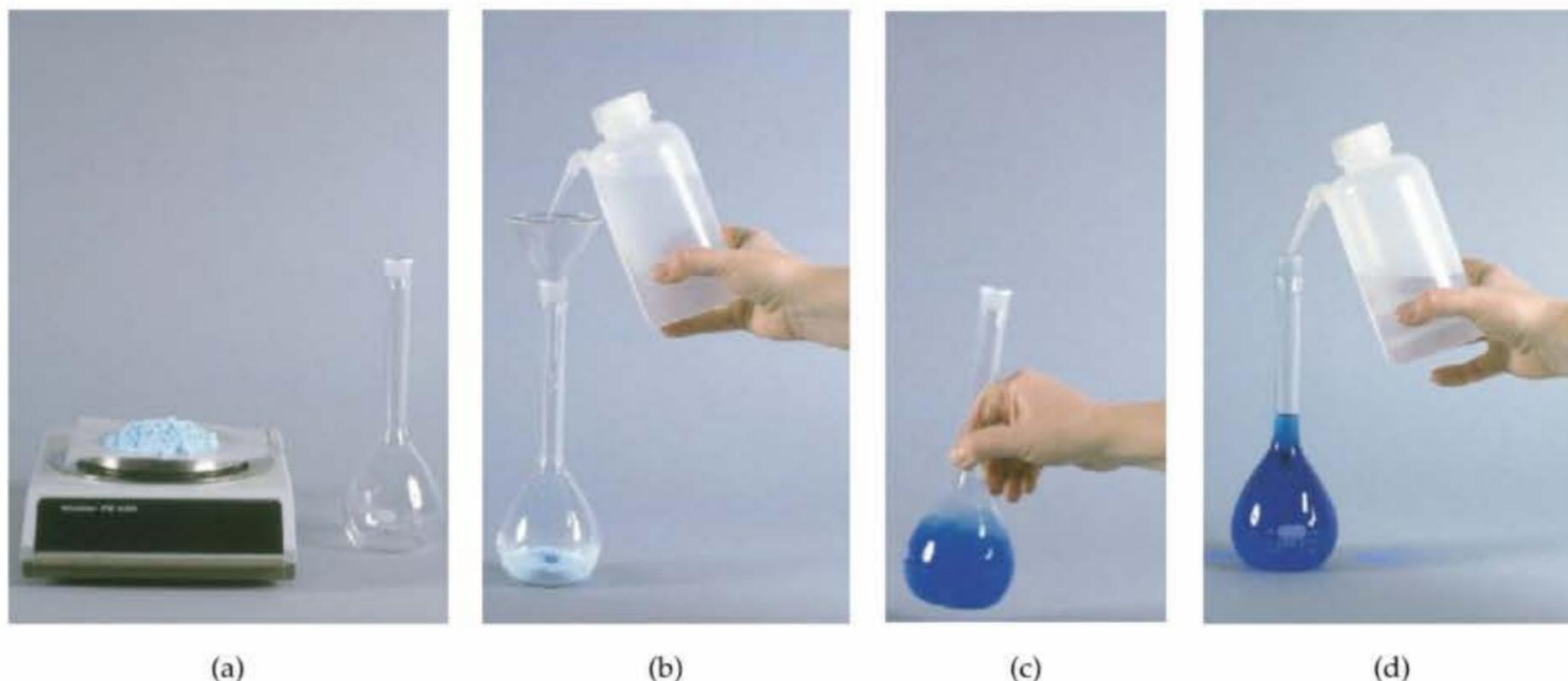


Figura 4.16 Procedimento para preparação de 0,250 L de uma solução de 1,00 mol/L de CuSO_4 . (a) Pese 0,250 mol (39,9 g) de CuSO_4 (massa molecular = 159,6 u). (b) Coloque o CuSO_4 (soluto) em um balão volumétrico de 250 mL e adicione uma pequena quantidade de água. (c) Dissolva o soluto girando o balão. (d) Adicione mais água até a solução atingir a marca da calibração gravada no gargalo do balão. Agite o balão tampado para garantir uma mistura completa.

Expressando a concentração de um eletrólito

Quando um composto iônico se dissolve, a concentração relativa dos íons produzidos na solução depende da fórmula química desses compostos. Por exemplo, uma solução de 1,0 mol/L de NaCl tem 1,0 mol/L de íons Na^+ e 1,0 mol/L de íons Cl^- . Analogamente, uma solução 1,0 mol/L de Na_2SO_4 tem 2,0 mol/L de íons Na^+ e 1,0 mol/L de íons SO_4^{2-} . Portanto, a concentração de uma solução eletrolítica pode ser especificada em termos dos compostos utilizados para preparar a solução (1,0 mol/L de Na_2SO_4) ou em termos dos íons que a solução contém (2,0 mol/L de Na^+ e 1,0 mol/L de SO_4^{2-}).

COMO FAZER 4.12

Quais são as concentrações em quantidade de matéria dos íons presentes em uma solução aquosa de 0,025 mol/L de nitrato de cálcio?

Solução

Análise: dada a concentração do composto iônico usado para preparar a solução, pede-se determinar as concentrações dos íons na solução.

Planejamento: podemos usar os índices inferiores na fórmula química do composto para determinar as concentrações relativas dos íons.

Resolução: o nitrato de cálcio é constituído de íons cálcio (Ca^{2+}) e íons nitrato (NO_3^-); logo, sua fórmula química é $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Como existem dois íons NO_3^- para cada íon Ca^{2+} no composto, cada molécula de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ que se dissolve dissocia-se em 1 mol de Ca^{2+} e 2 mols de NO_3^- . Uma solução que tem 0,025 mol/L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tem 0,025 mol/L de Ca^{2+} e $2 \times 0,025$ mol/L = 0,050 mol/L de NO_3^- .

Conferência: a concentração de íons NO_3^- é duas vezes maior que a de íons Ca^{2+} , como o índice inferior 2 depois do NO_3^- na fórmula química sugere que deva ser.

PRATIQUE

Qual é a concentração em quantidade de matéria de íons K^+ em uma solução de 0,015 mol/L de carbonato de potássio?

Resposta: 0,030 mol/L de K^+ .

Conversão entre concentração em quantidade de matéria, quantidade de matéria e volume

A definição de concentração em quantidade de matéria (Equação 4.33) contém três grandezas — concentração em quantidade de matéria, quantidade de matéria do soluto e litros de solução. Se conhecemos duas dessas três, podemos calcular a terceira. Por exemplo, se conhecemos a concentração em quantidade de matéria de uma solução, podemos calcular a quantidade de matéria do soluto em determinado volume. Conseqüentemente, a concen-

tração em quantidade de matéria é um fator de conversão entre volume da solução e quantidade de matéria do soluto. O cálculo da quantidade de matéria de HNO_3 em 2,0 L de uma solução de 0,200 mol/L de HNO_3 ilustra a conversão de volume em quantidade de matéria:

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de matéria de } \text{HNO}_3 &= (2,0 \text{ L de solução}) = \frac{0,200 \text{ mol de } \text{HNO}_3}{1 \text{ L de solução}} \\ &= 0,40 \text{ mol de } \text{HNO}_3 \end{aligned}$$

Expressar a concentração em quantidade de matéria em mol/L de solução, como estamos fazendo, facilita o uso da análise dimensional nessa conversão. Assim, para obtermos quantidade de matéria, multiplicamos litros pela concentração em quantidade de matéria: mol = litros \times mol/litros.

Para ilustrar a conversão de quantidade de matéria para volume, vamos calcular o volume de uma solução de 0,30 mol/L de HNO_3 necessário para fornecer 2,0 mol de HNO_3 :

$$\text{Litros de solução} = (2,0 \text{ mol de } \text{HNO}_3) \left(\frac{1 \text{ L de solução}}{0,30 \text{ mol de } \text{HNO}_3} \right) = 6,7 \text{ L de solução}$$

Nesse caso, devemos usar a recíproca de concentração em quantidade de matéria na conversão: litros = mol \times 1/c.

COMO FAZER 4.13

Quantos gramas de Na_2SO_4 são necessários para preparar 0,350 L 0,500 mol/L de Na_2SO_4 ?

Solução

Análise: dados o volume da solução (0,350 L), sua concentração (0,500 mol/L) e a identidade do soluto (Na_2SO_4), pede-se calcular o número de gramas de soluto na solução.

Planejamento: podemos usar a definição de concentração em quantidade de matéria (Equação 4.33) para determinar a quantidade de matéria de soluto e converter a quantidade de matéria para gramas usando a massa molar do soluto:

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{quantidade de matéria de } \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de solução}}$$

Resolução: calculando a quantidade de matéria de Na_2SO_4 e usando a concentração em quantidade de matéria e o volume da solução, obtém-se:

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de matéria de } \text{Na}_2\text{SO}_4 &= \text{litros da solução} \times c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \\ &= 0,350 \text{ L de solução} \left(\frac{0,500 \text{ mol de } \text{Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L de solução}} \right) \\ &= 0,175 \text{ mol de } \text{Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Uma vez que a massa molar de Na_2SO_4 é 142 g, o número de gramas de Na_2SO_4 necessário é:

$$\text{Gramas de } \text{Na}_2\text{SO}_4 = (0,175 \text{ mol de } \text{Na}_2\text{SO}_4) \left(\frac{142 \text{ g de } \text{Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol de } \text{Na}_2\text{SO}_4} \right) = 24,9 \text{ g de } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Conferência: o valor da resposta, as unidades e o número de algarismos significativos são todos apropriados.

PRATIQUE

(a) Quantos gramas de Na_2SO_4 existem em 15 mL de Na_2SO_4 0,50 mol/L de Na_2SO_4 ? (b) Quantos mililitros de solução 0,50 mol/L de Na_2SO_4 são necessários para fornecer 0,038 mol desse sal?

Respostas: (a) 1,1 g; (b) 76 mL.



ANIMAÇÃO

Preparação de solução por diluição

Diluição

As soluções usadas rotineiramente em laboratórios são em geral compradas ou preparadas na forma concentrada (chamadas *soluções estoque*). O ácido clorídrico, por exemplo, é comprado como uma solução de 12 mol/L (HCl concentrado). As soluções de concentrações mais baixas podem, então, ser obtidas pela adição de água, processo chamado **diluição**.³

3 Ao diluir-se um ácido ou uma base concentrada, o ácido ou a base devem ser adicionados à água e diluídos adicionando-se mais água. Essa adição, feita diretamente a ácidos ou bases concentradas, pode causar respingamento por causa do intenso calor gerado.

Para ilustrar a preparação de uma solução diluída a partir de uma solução concentrada, vamos supor que queiramos preparar 250 mL (isto é, 0,250 L) de uma solução de 0,100 mol/L de CuSO_4 por diluição de uma solução estoque de 1,00 mol/L de CuSO_4 . Quando o solvente é adicionado à solução, a quantidade de matéria do soluto permanece inalterada.

Quantidade de matéria de soluto antes da diluição = quantidade de matéria do soluto após a diluição [4.34]

Como sabemos tanto o volume quanto a concentração da solução diluída, podemos calcular a quantidade de matéria de CuSO_4 que ela contém.

$$\text{Quantidade de matéria na solução diluída} = (0,250 \text{ L de solução}) \left(0,100 \frac{\text{mol de CuSO}_4}{\text{L de solução}} \right) = 0,0250 \text{ mol de CuSO}_4$$

Agora podemos calcular o volume da solução concentrada necessário para fornecer 0,0250 mol de CuSO_4 :

$$1 \text{ L de solução conc.} = (0,0250 \text{ mol de CuSO}_4) \left(\frac{1 \text{ L de solução}}{1,00 \text{ mol de CuSO}_4} \right) = 0,0250 \text{ L}$$

Essa diluição é obtida retirando-se 0,0250 L (isto é, 25,0 mL) da solução, 1,00 mol/L usando de uma pipeta, adicionando-a a um balão volumétrico de 250 mL e depois diluindo-a para o volume final de 250 mL, como mostrado na Figura 4.17. Observe que a solução diluída tem cor menos intensa que a solução concentrada.

Em situações de laboratório, cálculos desse tipo, são em geral feitos rapidamente com uma única equação que pode ser derivada, lembrando que a quantidade de matéria de soluto é a mesma tanto na solução concentrada como na diluída, e que a quantidade de matéria = concentração em quantidade de matéria \times litros:

Quantidade de matéria do soluto na solução conc. = quantidade de matéria na solução diluída

$$c_{\text{conc}} \times V_{\text{conc}} = c_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}} \quad [4.35]$$

A concentração em quantidade de matéria de uma solução estoque mais concentrada (c_{conc}) é sempre maior do que a concentração em quantidade de matéria da solução diluída (c_{dil}). Uma vez que o volume da solução aumenta com a diluição, V_{dil} é sempre maior do que V_{conc} . Apesar de a Equação 4.35 estar derivada em termos de litros, qualquer unidade de volume pode ser usada, desde que a mesma unidade seja usada em ambos os lados da equação. Por exemplo, no cálculo que fizemos para a solução de CuSO_4 , temos

$$(1,00 \text{ mol/L})(V_{\text{conc}}) = (0,100 \text{ mol/L})(250 \text{ mL})$$

Resolvendo para V_{conc} , obtém-se $V_{\text{conc}} = 25,0 \text{ mL}$ como anteriormente.

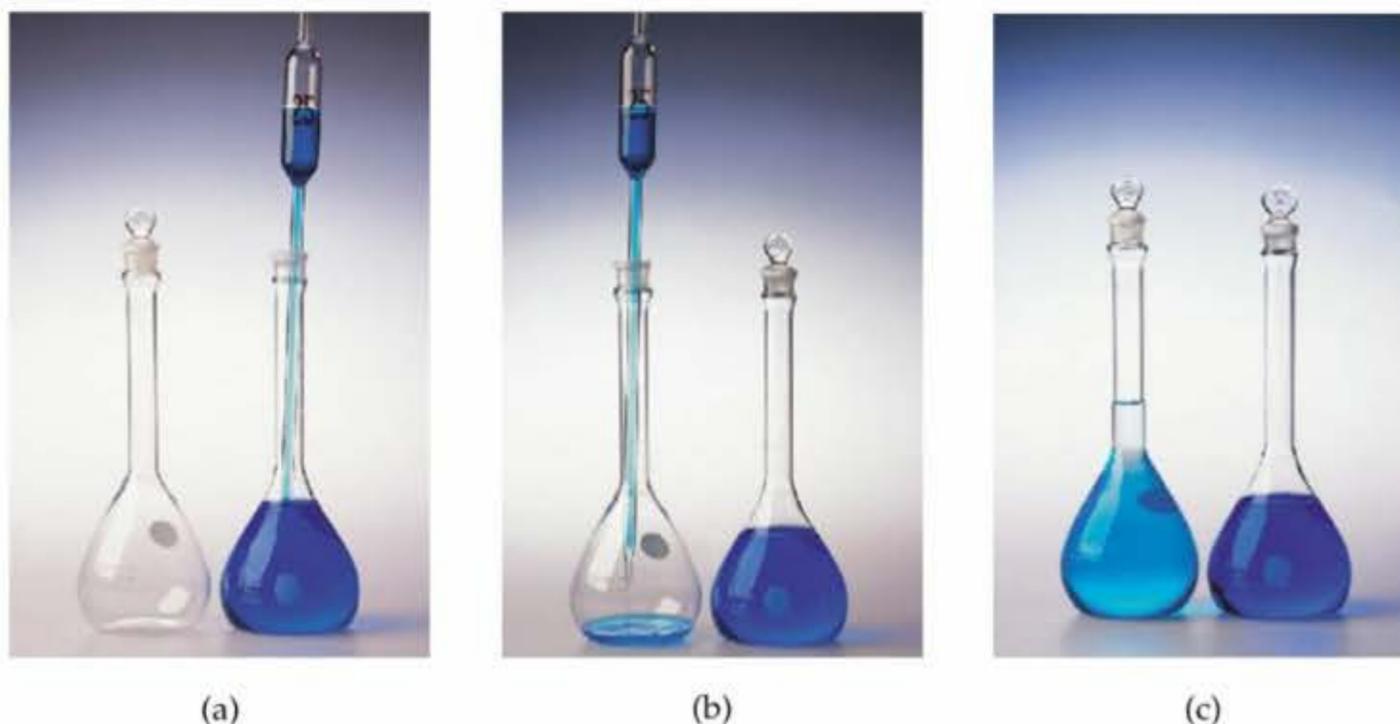


Figura 4.17 Procedimento para preparação de 250 mL de uma solução de 0,100 mol/L de CuSO_4 por diluição de uma solução de 1,00 mol/L de CuSO_4 . (a) Tome 25,0 mL de uma solução de 1,00 mol/L com uma pipeta. (b) Adicione essa alíquota a um balão volumétrico de 250 mL. (c) Adicione água para diluir a solução até um volume total de 250 mL.

COMO FAZER 4.14

Quantos mililitros de 3,00 mol/L de H_2SO_4 são necessários para preparar 450 mL de H_2SO_4 0,10 mol/L de H_2SO_4 ?

Solução

Análise: precisamos diluir uma solução concentrada. Foram dados a concentração em quantidade de matéria de uma solução mais concentrada (3,0 mol/L) e o volume e a concentração em quantidade de matéria de uma solução mais diluída contendo o mesmo soluto (450 mL de uma solução de 0,10 mol/L). Devemos calcular o volume da solução concentrada necessário para preparar a solução diluída.

Planejamento: podemos calcular a quantidade de matéria do soluto, H_2SO_4 , na solução diluída e em seguida calcular o volume da solução concentrada necessário para fornecer essa quantidade de soluto. Alternativamente, podemos aplicar diretamente a Equação 4.35. Vamos comparar os dois métodos.

Resolução: calculando a quantidade de matéria de H_2SO_4 na solução diluída:

$$\text{Quantidade de matéria de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ na solução diluída} = (0,450 \text{ L de solução}) \left(\frac{0,10 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L de solução}} \right) = 0,045 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Calculando o volume da solução concentrada que contém 0,045 mol de H_2SO_4 :

$$\text{L de solução conc.} = (0,045 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4) \left(\frac{1 \text{ L de solução}}{3,0 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4} \right) = 0,015 \text{ L de solução}$$

Convertendo litros para mililitros, obtêm-se 15 mL.

Se aplicarmos a Equação 4.35, conseguiremos o mesmo resultado:

$$\begin{aligned} (3,0 \text{ mol/L})(V_{\text{conc}}) &= (0,10 \text{ mol/L})(450 \text{ mL}) \\ V_{\text{conc}} &= \frac{(0,10 \text{ mol/L})(450 \text{ mL})}{3,0 \text{ mol/L}} = 15 \text{ mL} \end{aligned}$$

Qualquer que seja o método, vemos que se começarmos com 15 mL de solução de 3,0 mol/L de H_2SO_4 e a diluirmos para um volume total de 450 mL, obteremos a solução de 0,10 mol/L desejada.

Conferência: o cálculo do volume parece razoável porque um volume pequeno de uma solução concentrada é usado para preparar um volume grande de uma solução diluída.

PRATIQUE

(a) Qual é o volume de uma solução de nitrato de chumbo de 2,50 mol/L que contém 0,0500 mol de Pb^{2+} ? (b) Quantos mililitros de uma solução de 5,0 mol/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ devem ser diluídos para preparar 250 mL de uma solução 0,10 de mol/L? (c) Se 10,0 mL de uma solução estoque de 10,0 mol/L de NaOH são diluídos para 250 mL, qual é a concentração da solução resultante?

Respostas: (a) 0,0200 L = 20,0 mL; (b) 5,0 mL; (c) 0,40 mol/L.

4.6 Estequiometria de soluções e análise química

Imagine que você tenha de determinar as concentrações de vários íons em uma amostra de água de um lago. Apesar de vários métodos instrumentais terem sido desenvolvidos para tais análises, reações químicas como as descritas nesse capítulo continuam a ser usadas. No Capítulo 3 aprendemos que se você sabe a equação química e a quantidade consumida de um reagente, é possível calcular as quantidades dos outros reagentes e produtos. Nesta seção exploraremos brevemente tais análises de soluções.

Lembre-se de que os coeficientes em uma equação balanceada fornecem a quantidade relativa de matéria de reagentes e produtos. ➡ (Seção 3.6) Para usar essa informação, devemos converter as quantidades de substâncias envolvidas em quantidade de matéria. Quando estamos trabalhando com gramas de substâncias, como estávamos fazendo no Capítulo 3, usamos a massa molar para fazer essa conversão. Entretanto, se trabalharmos com soluções de concentrações em quantidade de matéria conhecidas, usaremos a concentração e o volume para determinar a quantidade de matéria (quantidade de matéria do soluto = $c \times V$). A Figura 4.18 resume esse método para usar estequiometria.

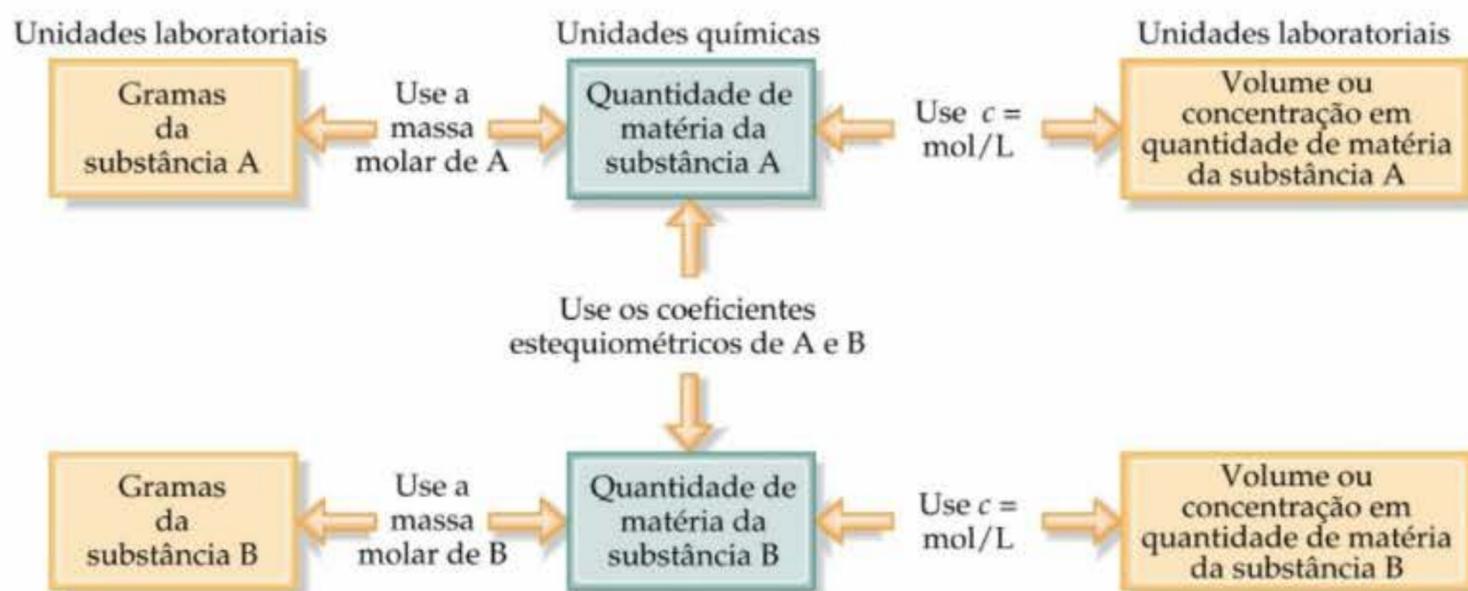


Figura 4.18 Esboço do procedimento usado para resolver problemas estequiométricos que envolvam unidades de massa medidas (laboratório), concentração (concentração em quantidade de matéria) ou volume.

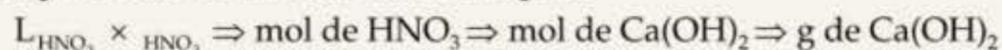
COMO FAZER 4.15

Quantos gramas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são necessários para neutralizar 25,0 mL de 1,00 mol/L de HNO_3 ?

Solução

Análise: os reagentes são um ácido, HNO_3 , e uma base, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O volume e a concentração em quantidade de matéria de HNO_3 são dados e pergunta-se quantos gramas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são necessários para neutralizar essa quantidade de HNO_3 .

Planejamento: podemos usar a concentração em quantidade de matéria e o volume da solução de HNO_3 para calcular a quantidade de matéria de HNO_3 . Usamos a equação balanceada para relacionar a quantidade de matéria de HNO_3 com a quantidade de matéria de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Finalmente, podemos converter quantidade de matéria de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para gramas. Essas etapas podem ser resumidas como a seguir:



Resolução: o produto da concentração em quantidade de matéria de uma solução pelo seu volume em litros dá a quantidade de matéria do soluto:

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de matéria de HNO}_3 &= L_{(\text{HNO}_3)} \times c_{(\text{HNO}_3)} = (0,0250 \text{ L}) \left(0,100 \frac{\text{mol de HNO}_3}{\text{L}} \right) \\ &= 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol de HNO}_3 \end{aligned}$$

Como essa é uma reação de neutralização ácido-base, HNO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagem para formar H_2O e o sal contendo Ca^{2+} e NO_3^- :



Portanto, 2 mols de $\text{HNO}_3 \simeq 1$ mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Conseqüentemente,

$$\begin{aligned} \text{Gramas de Ca}(\text{OH})_2 &= (2,50 \times 10^{-3} \text{ mol de HNO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol de Ca}(\text{OH})_2}{2 \text{ mol de HNO}_3} \right) \left(\frac{74,1 \text{ g de Ca}(\text{OH})_2}{1 \text{ mol de Ca}(\text{OH})_2} \right) \\ &= 0,0926 \text{ g de Ca}(\text{OH})_2 \end{aligned}$$

Conferência: o resultado é razoável. Um volume pequeno de ácido diluído requer apenas uma pequena quantidade de base para neutralizá-lo.

PRATIQUE

- (a) Quantos gramas de NaOH são necessários para neutralizar 20,0 mL de uma solução de 0,150 mol/L de H_2SO_4 ?
 (b) Quantos litros de $\text{HCl}(\text{aq})$ são necessários para reagir completamente com 0,100 mol de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$, formando um precipitado de $\text{PbCl}_2(\text{s})$?

Respostas: (a) 0,240 g; (b) 0,400 L.

Titulações

Para determinar a concentração de determinado soluto em uma solução, os químicos geralmente realizam uma **titulação**, que envolve combinar uma amostra de solução com uma solução reagente de concentração

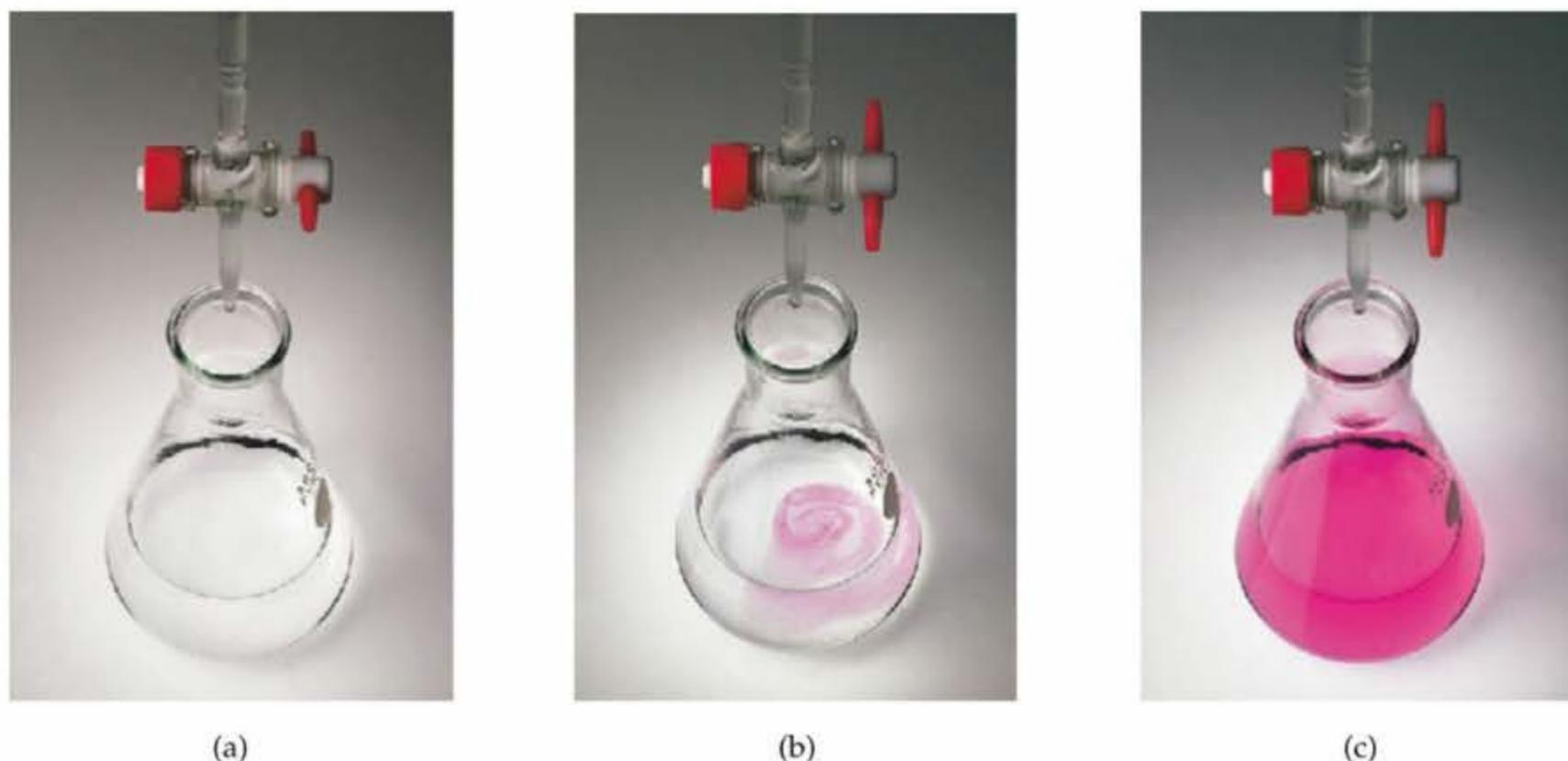


Figura 4.19 Mudança na aparência de uma solução contendo o indicador fenolftaleína quando a base é adicionada. Antes do ponto final, a solução é incolor (a). À medida que se aproxima do ponto final, uma cor rosa-claro se forma onde a base é adicionada (b). No ponto final, cor rosa clara se estende por toda a solução após agitação. Quanto mais base for adicionada, mais se intensifica da cor rosa (c).



ANIMAÇÃO
Titulação ácido-base

conhecida, chamada **solução padrão**. As titulações podem ser conduzidas usando reações ácido-base, precipitação ou oxirredução. Suponha que tenhamos uma solução de HCl com concentração desconhecida e uma solução de NaOH cuja concentração é 0,100 mol/L. Para determinar a concentração

da solução de HCl, tomamos determinado volume dessa solução, digamos, 20,0 mL. Adicionamos lentamente a solução padrão de NaOH até que a reação de neutralização entre HCl e NaOH seja completa. O ponto no qual as quantidades estequiométricas se equivalem é conhecido como **ponto de equivalência** ou **ponto de viragem** da titulação.



ATIVIDADE
Titulação ácido-base

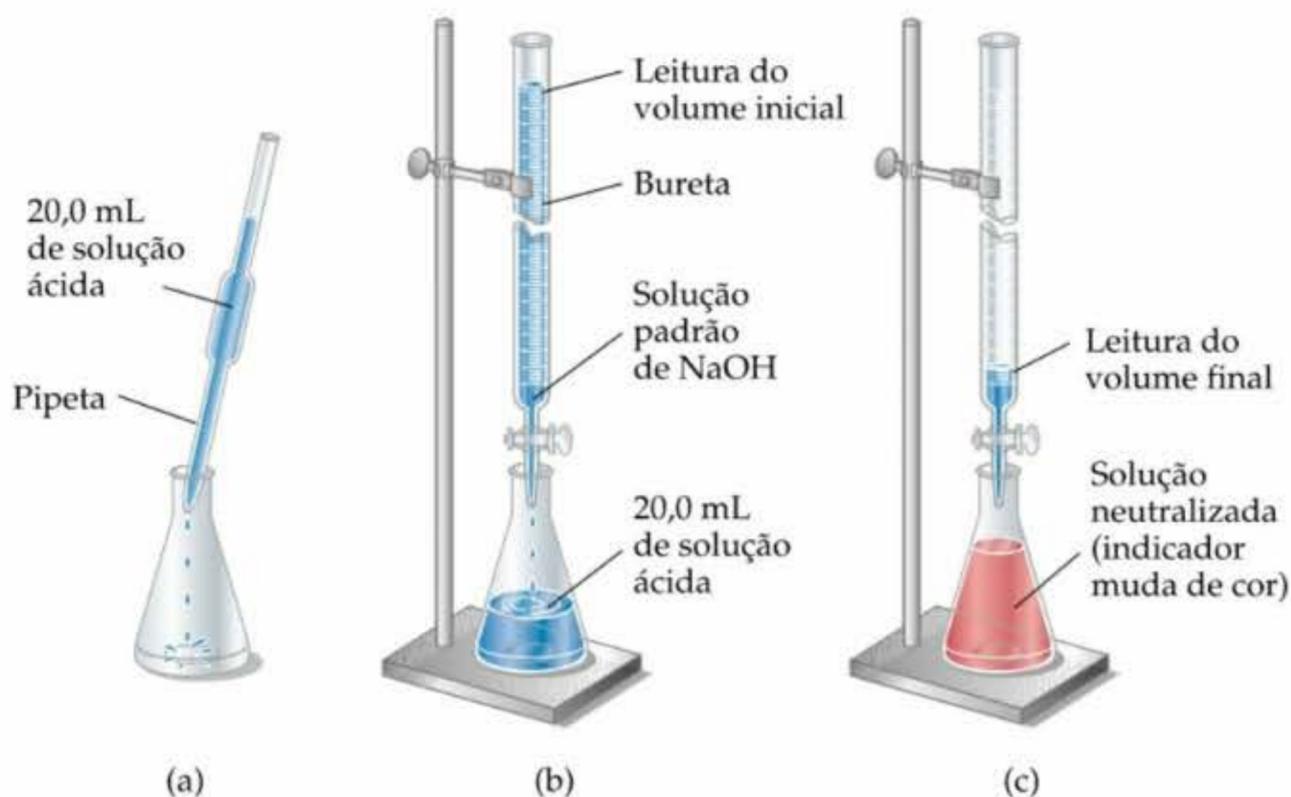
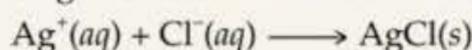


Figura 4.20 Procedimento para a titulação de ácido com uma solução padronizada de NaOH. (a) Uma quantidade conhecida de ácido é adicionada ao erlenmeyer. (b) Um indicador ácido-base é adicionado, e o NaOH padronizado é adicionado a partir de uma bureta. (c) O ponto de equivalência é sinalizado pela mudança de cor do indicador.

Para que se faça a titulação de uma solução desconhecida com uma solução padrão, é necessário encontrar alguma maneira de se determinar quando o ponto de equivalência da titulação foi atingido. Em uma titulação ácido-base, a tintura conhecida como fenolftaleína é incolor em soluções ácidas, mas rosa em soluções básicas. Se adicionamos fenolftaleína a uma solução desconhecida de ácido, a solução ficará incolor, como visto na Figura 4.19 (a). Podemos, então, adicionar base a partir de uma bureta até a solução praticamente de incolor tonar-se rosa, como visto na Figura 4.19(b). Essa mudança de cor indica que o ácido foi completamente neutralizado e que não existe mais ácido para reagir com a gota de base que fez com que a solução ficasse colorida. A solução, conseqüentemente, torna-se básica, e a tintura, rosa. A mudança de cor sinaliza o *ponto final* da titulação, que geralmente é muito próximo do ponto de equivalência. Deve-se ser cuidadoso ao escolher os indicadores cujos pontos finais correspondam ao ponto de equivalência da titulação. Abordaremos esse problema no Capítulo 17. O procedimento de titulação está resumido na Figura 4.20.

COMO FAZER 4.16

A quantidade de Cl^- em um reservatório de água é determinada titulando-se a amostra com Ag^+ .



(a) Quantos gramas de íon cloreto existem em uma amostra de água se são necessários 20,2 mL de 0,100 mol/L de Ag^+ para reagir com todo o cloreto na amostra? (b) Se a amostra tem uma massa de 10,0 g, qual a porcentagem de Cl^- presente?

Solução

Análise: dados o volume (20,2 mL) e a concentração em quantidade de matéria (0,100 mol/L) de uma solução de Ag^+ e a equação química para a reação desse íon com o Cl^- na amostra, pede-se primeiro calcular o número de gramas de Cl^- na amostra e, em segundo, calcular a massa percentual de Cl^- na amostra.

(a) **Planejamento:** começamos usando o volume e a concentração em quantidade de matéria de Ag^+ para calcular a quantidade de matéria usada na titulação. Podemos usar a equação balanceada para determinar a quantidade de matéria de Cl^- e, a partir dela, as gramas de Cl^- .

Resolução:

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de matéria de } \text{Ag}^+ &= (20,2 \text{ mL de solução}) \left(\frac{1 \text{ L de solução}}{1.000 \text{ mL de solução}} \right) \left(0,100 \frac{\text{mol de } \text{Ag}^+}{\text{L de solução}} \right) \\ &= 2,02 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{Ag}^+ \end{aligned}$$

A partir da equação balanceada vemos que 1 mol de $\text{Ag}^+ \cong 1$ mol de Cl^- . Usando essa informação e a massa molar do Cl, temos

$$\text{Gramas de } \text{Cl}^- = (2,02 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{Ag}^+) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{Cl}^-}{1 \text{ mol de } \text{Ag}^+} \right) \left(\frac{35,5 \text{ g de } \text{Cl}^-}{1 \text{ mol de } \text{Cl}^-} \right) = 7,17 \times 10^{-2} \text{ g de } \text{Cl}^-$$

(b) **Planejamento:** para calcular a porcentagem de Cl^- na amostra, comparamos o número de gramas de Cl^- nela, $7,17 \times 10^{-2}$ g, com a massa original da amostra, 10,0 g.

Resolução:

$$\% \text{Cl}^- = \frac{7,17 \times 10^{-2} \text{ g}}{10,0 \text{ g}} \times 100\% = 0,717\% \text{ de } \text{Cl}^-$$

Comentário: o íon cloreto é um dos íons mais comuns na água e no esgoto. A água do oceano contém 1,92% de Cl^- . Se ela terá um gosto salgado vai depender dos outros íons presentes. Se os únicos contra-íons são Na^+ , o gosto salgado será detectado com uma concentração tão baixa quanto 0,03% de Cl^- .

PRATIQUE

Uma amostra de minério de ferro é dissolvida em ácido e o ferro é convertido a Fe^{2+} . A amostra é titulada com 47,20 mL de uma solução de 0,02240 mol/L de MnO_4^- . A reação de oxirredução que ocorre durante a titulação é a seguinte: $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. (a) Qual foi a quantidade de matéria de MnO_4^- adicionada à amostra? (b) Qual é a quantidade de matéria de Fe^{2+} existente na amostra? (c) Quantos gramas de ferro há na amostra? (d) Se a amostra tinha uma massa de 0,8890 g, qual é a porcentagem de ferro na amostra?

Respostas: (a) $1,057 \times 10^{-3}$ mol de MnO_4^- ; (b) $5,286 \times 10^{-3}$ mol de Fe^{2+} ; (c) 0,2952 g; (d) 33,21%.

COMO FAZER 4.17

Um método comercial usado para descascar batatas é afundá-las em uma solução de NaOH por curto período, removê-las da solução e retirar a casca com jatos de água. A concentração do NaOH fica normalmente na faixa entre 3 e 6 mol/L. NaOH é analisado periodicamente. Em uma dessas análises, foram necessários 45,7 mL de 0,500 mol/L de H_2SO_4 para neutralizar 20,0 mL de uma amostra de solução de NaOH. Qual é a concentração da solução de NaOH?

Solução

Análise: dados o volume (45,7 mL) e a concentração em quantidade de matéria (0,500 mol/L) de uma solução de H_2SO_4 que reage por completo com 20,0 mL de uma amostra de NaOH, pede-se calcular a concentração em quantidade de matéria da solução de NaOH.

Planejamento: podemos usar o volume e a concentração em quantidade de matéria de H_2SO_4 para calcular a quantidade de matéria dessa substância. Usaremos essa quantidade e a equação balanceada para a reação para calcular a quantidade de matéria de NaOH. Finalmente, podemos usar a quantidade de matéria de NaOH e o volume dessa solução para calcular a concentração em quantidade de matéria.

Resolução: a quantidade de matéria de H_2SO_4 é dada pelo produto do volume pela concentração em quantidade de matéria dessa solução:

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de matéria de } \text{H}_2\text{SO}_4 &= (45,7 \text{ mL de solução}) \left(\frac{1 \text{ L de solução}}{1.000 \text{ mL de solução}} \right) \left(0,500 \frac{\text{mol de } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{L de solução}} \right) \\ &= 2,28 \times 10^{-2} \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Os ácidos reagem com hidróxidos metálicos formando água e um sal. Portanto, a equação balanceada para a reação de neutralização é:



De acordo com a equação balanceada, 1 mol de $\text{H}_2\text{SO}_4 \simeq 2$ mol de NaOH. Conseqüentemente,

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de matéria de NaOH} &= (2,28 \times 10^{-2} \text{ mols de } \text{H}_2\text{SO}_4) \left(\frac{2 \text{ mols de NaOH}}{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4} \right) \\ &= 4,56 \times 10^{-2} \text{ mol de NaOH} \end{aligned}$$

Sabendo-se a quantidade de matéria de NaOH presente em 20,0 mL de solução, podemos calcular a concentração em quantidade de matéria:

Concentração em quantidade de matéria de NaOH =

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{quantidade de matéria de NaOH}}{\text{L de solução}} = \left(\frac{4,56 \times 10^{-2} \text{ mol de NaOH}}{20,0 \text{ mL de solução}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL de solução}}{1 \text{ L de solução}} \right) \\ &= 2,28 \frac{\text{mol de NaOH}}{\text{L de solução}} = 2,28 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

PRATIQUE

Qual é a concentração em quantidade de matéria de uma solução de NaOH se são necessários 48,0 mL dela para neutralizar 35,0 mL de 0,144 mol/L de H_2SO_4 ?

Respostas: 0,210 mol/L

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

Nota: os exercícios cumulativos exigem experiência dos capítulos anteriores bem como experiência do presente capítulo.

Uma amostra de 70,5 mg de fosfato de potássio é adicionada a 15,0 mL de 0,050 mol/L de nitrato de prata, resultando na formação de um precipitado. (a) Escreva a equação molecular para essa reação. (b) Qual é o reagente limitante na reação? (c) Calcule o rendimento teórico, em gramas, do precipitado formado.

Solução (a) Tanto o fosfato de potássio quanto o nitrato de prata são compostos iônicos. O fosfato de potássio contém os íons K^+ e PO_4^{3-} ; logo, sua fórmula química é K_3PO_4 . O nitrato de prata contém íons Ag^+ e NO_3^- ; logo, sua fórmula química é AgNO_3 . Uma vez que ambos os reagentes são eletrólitos fortes, a solução contém íons K^+ , PO_4^{3-} , Ag^+ e NO_3^- antes de a reação acontecer. De acordo com as regras de solubilidade na Tabela 4.1, Ag^+ e PO_4^{3-} formam um composto insolúvel; logo, Ag_3PO_4 precipitará da solução. Contrariamente, K^+ e NO_3^- permanecerão em solução porque KNO_3 é solúvel em água. Assim, a equação molecular balanceada para a reação é:



(b) Para determinar o reagente limitante, devemos examinar a quantidade de matéria de cada reagente. (Seção 3.7) A quantidade de matéria de K_3PO_4 é calculada a partir da massa da amostra usando a massa molar como um fator de conversão. (Seção 3.4) A massa molar do K_3PO_4 é $3(39,1) + 31,0 + 4(16,0) = 212,3 \text{ g/mol}$. Convertendo miligramas para gramas e, a seguir, para quantidade de matéria, temos:

$$70,5 \text{ mg de } \text{K}_3\text{PO}_4 \left(\frac{10^{-3} \text{ g de } \text{K}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mg de } \text{K}_3\text{PO}_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{K}_3\text{PO}_4}{212,3 \text{ g de } \text{K}_3\text{PO}_4} \right) = 3,32 \times 10^{-4} \text{ mol de } \text{K}_3\text{PO}_4$$

Determinamos a quantidade de matéria de AgNO_3 a partir do volume e da concentração em quantidade de matéria da solução. (Seção 4.5) Convertendo mililitros para litros e, daí, para quantidade de matéria, temos:

$$(15,0 \text{ mL}) \left(\frac{10^{-3} \text{ L}}{1 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0,050 \text{ mol de } \text{AgNO}_3}{\text{L}} \right) = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol de } \text{AgNO}_3$$

Comparando as quantidades dos dois reagentes, descobrimos que existem $(7,5 \times 10^{-4}) / (3,32 \times 10^{-4}) = 2,3$ vezes mais quantidade de matéria de AgNO_3 que de K_3PO_4 . Entretanto, de acordo com a equação balanceada, 1 mol de K_3PO_4 requer 3 mols de AgNO_3 . Portanto, a quantidade de AgNO_3 é insuficiente para consumir o K_3PO_4 , e o AgNO_3 é o reagente limitante.

(c) O precipitado é Ag_3PO_4 , cuja massa molar é $3(107,9) + 31,0 + 4(16,0) = 418,7 \text{ g/mol}$. Para calcular o número de gramas de Ag_3PO_4 que poderia ser produzido nessa reação (o rendimento teórico), usamos a quantidade de matéria do reagente limitante, convertendo mol de $\text{AgNO}_3 \Rightarrow \text{mol de } \text{Ag}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \text{g de } \text{Ag}_3\text{PO}_4$. Usamos os coeficientes da equação balanceada para converter mols de AgNO_3 para mols de Ag_3PO_4 , e usamos a massa molar de Ag_3PO_4 para converter a quantidade de matéria dessa substância para gramas.

$$(7,5 \times 10^{-4} \text{ mol de } \text{AgNO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{Ag}_3\text{PO}_4}{3 \text{ mols de } \text{AgNO}_3} \right) \left(\frac{418,7 \text{ g de } \text{Ag}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol de } \text{Ag}_3\text{PO}_4} \right) = 0,10 \text{ g de } \text{Ag}_3\text{PO}_4$$

A resposta tem apenas dois algarismos significativos porque a quantidade de AgNO_3 é dada com dois algarismos significativos.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 4.1 As soluções nas quais a água é o meio dissolvente são chamadas **soluções aquosas**. O componente da solução que está em maior quantidade é o **solvente**. Os outros componentes são **solutos**.

Qualquer substância cuja solução aquosa contém íons é chamada **eletrólito**. Qualquer substância que forma uma solução que não contém íons é um **não-eletrólito**. Os eletrólitos que estão presentes em solução unicamente como íons são **eletrólitos fortes**, enquanto os que estão presentes parcialmente como íons e parcialmente como moléculas são **eletrólitos fracos**. Os compostos iônicos dissociam-se em íons quando dissolvidos e são eletrólitos fortes. A maioria dos compostos moleculares é não-eletrólita, apesar de alguns eletrólitos serem fracos, e poucos, eletrólitos fortes. Quando representamos a ionização de um eletrólito fraco em solução, usamos seta dupla, indicando que as reações direta e inversa podem atingir um balanço chamado de **equilíbrio químico**.

Seção 4.2 **Reações de precipitação** são aquelas nas quais se forma um produto insolúvel, chamado **precipitado**. As regras de solubilidade ajudam a determinar se um composto iônico será ou não solúvel em água. (A **solubilidade** de uma substância é a quantidade que se dissolve em certa quantidade de solvente.) As reações, como as de precipitação, nas quais os cátions e ânions parecem

trocar de contra-íons, são chamadas **reações de dupla troca** ou **reações de metátese**.

As equações químicas podem ser escritas para mostrar se as substâncias em solução estão predominantemente na forma de íons ou moléculas. Quando as fórmulas químicas completas de todos os reagentes e produtos são usadas, a equação é chamada **equação molecular**. Uma **equação iônica completa** mostra todos os eletrólitos fortes dissolvidos na forma de seus íons componentes. Em uma **equação iônica simplificada**, íons que não se modificam durante a reação (**íons espectadores**) são omitidos.

Seção 4.3 Ácidos e bases são importantes eletrólitos. Os **ácidos** são doadores de prótons; eles aumentam a concentração de $\text{H}^+(\text{aq})$ em soluções aquosas às quais são adicionados. As **bases** são receptoras de prótons; elas aumentam a concentração de $\text{OH}^-(\text{aq})$ em soluções aquosas. Ácidos e bases que são eletrólitos fortes são chamados **ácidos fortes** e **bases fortes**, respectivamente. Os que são eletrólitos fracos são **ácidos fracos** e **bases fracas**. Quando soluções de ácidos e bases são misturadas, resultam em uma **reação de neutralização**. A reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz água e um **sal**. Gases também podem ser formados como resultado de reações ácido-base. A reação de um sulfeto com um ácido forma $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$; a reação entre um carbonato e um ácido forma $\text{CO}_2(\text{g})$.

Seção 4.4 Oxidação é a perda de elétrons por uma substância, enquanto **redução** é o ganho de elétrons por uma substância. Os **números de oxidação** nos mantêm informados sobre os elétrons durante as reações químicas e são assinalados aos átomos pelo uso de regras específicas. A oxidação de um elemento resulta em aumento no número de oxidação, enquanto a redução é acompanhada por diminuição no número de oxidação. A oxidação é sempre acompanhada pela redução, produzindo **reações de oxirredução**, ou redox.

Muitos metais são oxidados pelo O_2 , por ácidos e por sais. As reações redox entre metais e ácidos e entre metais e sais são chamadas **reações de deslocamento**. Os produtos dessas reações de deslocamento são sempre um elemento (H_2 ou metal) e um sal. A comparação entre tais reações permite-nos colocar os metais em ordem de facilidade de oxidação. A lista dos metais em ordem decrescente de facilidade de oxidação é chamada **série de atividade**. Qualquer metal na lista pode ser oxidado pelos íons metais (ou H^+) abaixo deles na série.

Seção 4.5 A composição de uma solução expressa as quantidades relativas de solvente e solutos que ela contém. Um das maneiras mais comuns de expressar a **concentração** de um soluto em uma solução é em termos de

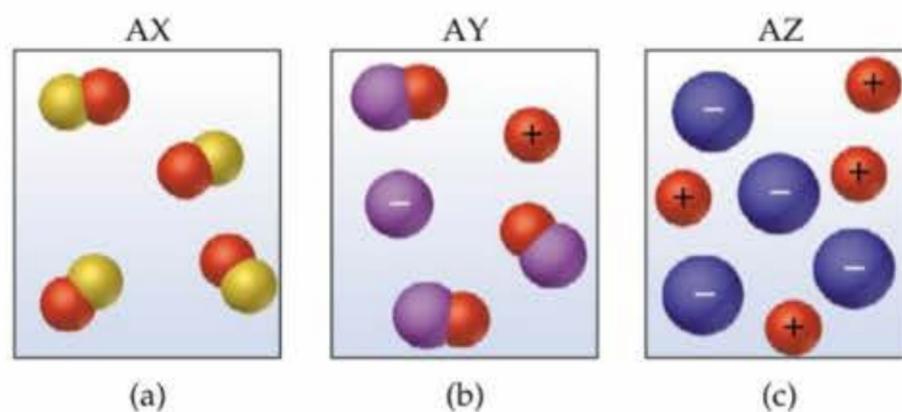
concentração em quantidade de matéria. A **concentração em quantidade de matéria** de uma solução é a quantidade de matéria do soluto por litros de solução. Ela torna possível a interconversão do volume de solução em quantidade de matéria do soluto. As soluções de concentração em quantidade de matéria conhecidas podem ser preparadas pesando-se o soluto e diluindo-o para um volume conhecido, ou por **diluição** de uma solução mais concentrada de concentração conhecida (como solução estoque. Adicionando-se solvente à solução de concentração conhecida (processo de diluição) diminui-se a concentração do soluto sem alterar sua quantidade de matéria na solução ($c_{conc} \times V_{conc} = c_{dil} \times V_{dil}$).

Seção 4.6 Nos processos chamados **titulação**, combinamos uma solução de concentração conhecida (uma **solução padrão**) com uma solução de concentração desconhecida no intuito de determinar a concentração desconhecida ou a quantidade de soluto na solução desconhecida. O ponto na titulação no qual quantidades estequimetricamente equivalentes são conciliadas é chamado de **ponto de equivalência**. Um **indicador** pode ser usado para mostrar o ponto final da titulação, que é muito próximo do ponto de equivalência.

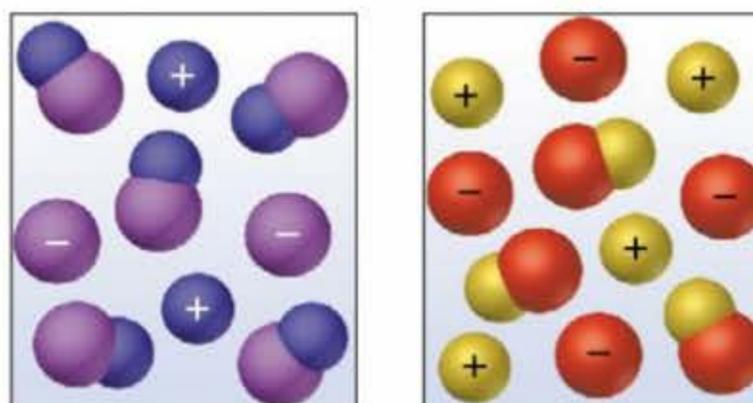
Exercícios

Eletrólitos

- 4.1 Apesar de a água pura ser mau condutor de eletricidade, é aconselhável não se operar aparelhos elétricos perto dela. Por quê?
- 4.2 Quando perguntaram a um estudante qual a razão de uma solução de eletrólitos conduzir eletricidade, ele respondeu que é por causa do movimento de elétrons pela solução. O estudante está correto? Se não, qual a resposta correta?
- 4.3 Quando o metanol, CH_3OH , é dissolvido em água, obtém-se uma solução não-condutora. Quando o ácido acético, $HC_2H_3O_2$, dissolve-se em água, a solução é má condutora e de natureza ácida. Descreva o que acontece na dissolução nos dois casos e julgue as diferenças.
- 4.4 Aprendemos neste capítulo que muitos sólidos iônicos dissolvem-se em água como um eletrólito forte, isto é, como íons separados em solução. Quais as propriedades da água que facilitam esse processo?
- 4.5 Descreva como cada um dos seguintes eletrólitos fortes ionizam-se ou dissociam-se em íons na dissolução em água: (a) $ZnCl_2$; (b) HNO_3 ; (c) K_2SO_4 ; (d) $Ca(OH)_2$.
- 4.6 Descreva como cada um dos seguintes eletrólitos fortes ionizam-se ou dissociam-se em íons na dissolução em água: (a) MgI_2 ; (b) $Al(NO_3)_3$; (c) $HClO_4$; (d) $(NH_4)_2SO_4$.
- 4.7 As soluções aquosas de três substâncias diferentes, AX, AY e AZ, estão representadas pelos três diagramas a seguir. Identifique cada substância como um eletrólito forte, eletrólito fraco ou não-eletrólito.



- 4.8 Os dois diagramas representam soluções aquosas de duas substâncias diferentes, AX e BY. Essas duas substâncias são eletrólitos fortes, eletrólitos fracos ou não-eletrólitos? Qual você espera ser a melhor condutora de eletricidade? Explique.



- 4.9 O ácido fórmico, HCHO_2 , é um eletrólito fraco. Quais partículas do soluto estão presentes na solução aquosa desse composto? Escreva a equação química para a ionização do HCHO_2 .
- 4.10 A acetona, CH_3COCH_3 , é um não-eletrólito; o ácido hipocloroso, HClO , é um eletrólito fraco e o cloreto de

amônio, um eletrólito forte. (a) Quais são as partículas do soluto presentes em soluções aquosas de cada composto? (b) Se 0,1 mol de cada composto está dissolvido em solução, qual contém 0,2 mol de partículas de soluto, qual contém 0,1 mol de partículas de soluto e qual contém algo entre 0,1 e 0,2 mol de partículas de soluto?

Reações de precipitação e equações iônicas simplificadas

- 4.11 Usando as regras de solubilidade, diga se cada um dos seguintes compostos é solúvel ou insolúvel em água: (a) NiCl_2 ; (b) Ag_2S ; (c) Cs_3PO_4 ; (d) SrCO_3 ; (e) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 4.12 Usando as regras de solubilidade, diga se cada um dos seguintes compostos é solúvel ou insolúvel em água: (a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$; (b) PbSO_4 ; (c) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; (d) AlPO_4 ; (e) $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.
- 4.13 Ocorre precipitação quando soluções a seguir são misturadas? Caso ocorra, escreva a equação química balanceada para a reação. (a) Na_2CO_3 e AgNO_3 ; (b) NaNO_3 e NiSO_4 ; (c) FeSO_4 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- 4.14 Identifique o precipitado (caso haja) formado quando as seguintes soluções são misturadas e escreva a equação balanceada para cada reação. (a) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ e NaOH ; (b) NaOH e K_2SO_4 ; (c) Na_2S e $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.
- 4.15 Escreva as equações iônica completa e iônica simplificada para as reações que ocorrem quando cada uma das seguintes soluções são misturadas.
(a) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ e $\text{MgSO}_4(\text{aq})$
(b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ e $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$
(c) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq})$ e $\text{CaCl}_2(\text{aq})$
- 4.16 Escreva as equações iônicas simplificadas para as reações que ocorrem em cada um dos seguintes casos. Identifique o íon espectador em cada reação.
- (a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{aq}) \longrightarrow$
(b) $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow$
(c) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) \longrightarrow$
- 4.17 Amostras separadas de uma solução de um sal desconhecido são tratadas com soluções diluídas de HBr , H_2SO_4 e NaOH . Forma-se precipitado apenas com H_2SO_4 . Qual dos seguintes cátions a solução poderia conter: K^+ , Pb^{2+} ou Ba^{2+} ?
- 4.18 Amostras separadas de uma solução de certo composto iônico desconhecido são tratadas com soluções diluídas de AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e BaCl_2 . Forma-se precipitado nos três casos. Qual dos seguintes poderia ser o ânion do sal desconhecido: Br^- ; CO_3^{2-} ; NO_3^- ?
- 4.19 Caíram os rótulos de duas garrafas, uma contendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e a outra contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Você dispõe de uma garrafa de H_2SO_4 diluído. Como você a usaria para testar uma alíquota de cada solução a fim de identificá-las?
- 4.20 Você sabe que uma garrafa sem rótulo contém: AgNO_3 , CaCl_2 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Um amigo sugere que você teste uma alíquota da garrafa com $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e depois com NaCl . Qual o comportamento esperado quando cada um deles é adicionado à garrafa sem rótulo?

Reações ácido-base

- 4.21 Qual é a diferença entre: (a) ácido monoprótico e ácido diprótico; (b) ácido fraco e forte; (c) ácido e base?
- 4.22 Explique as seguintes observações: (a) NH_3 não contém íons OH^- e mesmo assim suas soluções aquosas são básicas; (b) HF é chamado de ácido fraco, mas mesmo assim é muito reativo; (c) apesar de o ácido sulfúrico ser um eletrólito forte, uma solução aquosa de H_2SO_4 contém mais íons HSO_4^- do que íons SO_4^{2-} . Explique.
- 4.23 Classifique cada um dos seguintes itens como ácido forte, fraco ou base: (a) HClO_4 ; (b) HClO_2 ; (c) NH_3 ; (d) $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- 4.24 Classifique cada um dos seguintes itens como ácido forte, fraco ou base: (a) CsOH ; (b) H_3PO_4 ; (c) $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$; (d) H_2SO_4 .
- 4.25 Classifique cada uma das substâncias como um ácido, uma base, um sal ou nenhum desses. Indique se a substância existe em solução aquosa unicamente na sua forma molecular, só como íons ou como uma mistura de moléculas e íons. (a) HF ; (b) acetonitrila, CH_3CN ; (c) NaClO_4 ; (d) $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
- 4.26 Uma solução aquosa de um soluto desconhecido é testada com papel tornassol e descobre-se ser ácida. A solução é um condutor fraco comparado com uma solução de NaCl de mesma concentração. Qual das seguintes substâncias poderia ser o soluto desconhecido: KOH , NH_3 , HNO_3 , KClO_2 , H_3PO_3 , CH_3COCH_3 (acetona)?
- 4.27 Classifique cada uma das substâncias como um não-eletrólito, eletrólito fraco ou eletrólito forte em água: (a) H_2SO_3 ; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol); (c) NH_3 ; (d) KClO_3 ; (e) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- 4.28 Classifique cada uma das substâncias como não-eletrólito, eletrólito fraco ou eletrólito forte em água: (a) HBrO ; (b) HNO_3 ; (c) KOH ; (d) CH_3COCH_3 (acetona); (e) CoSO_4 ; (f) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacarose).
- 4.29 Complete e faça o balanceamento das seguintes equações moleculares e a seguir escreva a equação iônica simplificada para cada uma:
(a) $\text{HBr}(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) \longrightarrow$
(b) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{HClO}_4(\text{aq}) \longrightarrow$
(c) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow$

- 4.30 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para cada uma das seguintes reações de neutralização:
- (a) Ácido acético aquoso é neutralizado por hidróxido de potássio aquoso.
- (b) Hidróxido de cromo(III) sólido reage com ácido nítrico.
- (c) Ácido hipocloroso aquoso reage com hidróxido de cálcio aquoso.
- 4.31 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para as seguintes reações e identifique o gás formado em cada uma: (a) sulfeto de cádmio sólido reage com uma solução aquosa de ácido sulfúrico; (b) carbonato de magnésio sólido reage com uma solução aquosa de ácido perclórico.
- 4.32 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para a reação que ocorre quando: (a) CaCO_3 sólido reage com uma solução aquosa de ácido nítrico; (b) sulfeto de ferro(II) reage com uma solução aquosa de ácido bromídrico.
- 4.33 Uma vez que o íon óxido é básico, óxidos metálicos reagem facilmente com ácidos. (a) Escreva a equação iônica simplificada para a seguinte reação: $\text{FeO}(s) + 2\text{HClO}_4(aq) \longrightarrow \text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l)$. (b) Baseado no exemplo do item (a) escreva a equação iônica simplificada para a reação que ocorre entre o $\text{NiO}(s)$ e uma solução aquosa de ácido nítrico.
- 4.34 À medida que K_2O dissolve-se em água, o óxido reage com as moléculas de água para formar íons hidróxido. Escreva as equações molecular e iônica simplificadas para essa reação. Baseado nas definições de ácido e base, qual íon é a base nessa reação? Qual é o íon espectador na reação?

Reações de oxirredução

- 4.35 Defina oxidação e redução em termos de (a) transferência de elétrons e (b) números de oxidação.
- 4.36 Pode ocorrer oxidação sem redução? Explique
- 4.37 Em geral, onde estão localizados na tabela periódica os metais que sofrem oxidação com maior facilidade? Onde estão na tabela periódica os metais que têm menos facilidade de sofrer oxidação?
- 4.38 Por que platina e ouro são chamados metais nobres? Por que os metais alcalinos e alcalinos terrosos são chamados metais ativos?
- 4.39 Determine o número de oxidação para os elementos indicados em cada uma das seguintes substâncias: (a) S em SO_3 ; (b) C em COCl_2 ; (c) Mn em MnO_4^- ; (d) Br em HBrO ; (e) As em As_4 ; (f) O em K_2O_2 .
- 4.40 Determine o número de oxidação para os elementos indicados em cada um dos seguintes compostos: (a) Ti em TiO_2 ; (b) Sn em SnCl_4 ; (c) C em $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; (d) N em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (e) N em HNO_2 ; (f) Cr em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- 4.41 Qual elemento é oxidado e qual é reduzido nas seguintes reações?
- (a) $\text{Ni}(s) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{NiCl}_2(s)$
- (b) $3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2\text{Al}(s) \longrightarrow 3\text{Fe}(s) + 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3(aq)$
- (c) $\text{Cl}_2(aq) + 2\text{NaI}(aq) \longrightarrow \text{I}_2(aq) + 2\text{NaCl}(aq)$
- (d) $\text{PbS}(s) + 4\text{H}_2\text{O}_2(aq) \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$
- 4.42 Quais das seguintes reações são redox? Para as que são, indique qual elemento é oxidado e qual é reduzido. Para as que não são, indique se são reações de precipitação ou ácido-base.
- (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2(s) + 2\text{HNO}_3(aq) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
- (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 3\text{CO}(g) \longrightarrow 2\text{Fe}(s) + 3\text{CO}_2(g)$
- (c) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) \longrightarrow \text{SrSO}_4(s) + 2\text{HNO}_3(aq)$
- (d) $4\text{Zn}(s) + 10\text{H}^+(aq) + 2\text{NO}_3^-(aq) \longrightarrow 4\text{Zn}^{2+}(aq) + \text{N}_2\text{O}(g) + 5\text{H}_2\text{O}(l)$
- 4.43 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para as reações de: (a) manganês com ácido sulfúrico; (b) cromo com ácido bromídrico; (c) estanho com ácido clorídrico; (d) alumínio com ácido fórmico, HCHO_2 .
- 4.44 Escreva a equação molecular e a equação iônica simplificada (ambas balanceadas) para as reações de: (a) ácido clorídrico com níquel; (b) ácido sulfúrico com ferro; (c) ácido bromídrico com magnésio; (d) ácido acético, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, com zinco.
- 4.45 Baseado na série de atividade (Tabela 4.5), qual é o resultado de cada uma das seguintes reações?
- (a) $\text{Al}(s) + \text{NiCl}_2(aq) \longrightarrow$
- (b) $\text{Ag}(s) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(aq) \longrightarrow$
- (c) $\text{Cr}(s) + \text{NiSO}_4(aq) \longrightarrow$
- (d) $\text{Mn}(s) + \text{HBr}(aq) \longrightarrow$
- (e) $\text{H}_2(g) + \text{CuCl}_2(aq) \longrightarrow$
- 4.46 Usando a série de atividade (Tabela 4.5), escreva equações químicas balanceadas para as seguintes reações. Se a reação não ocorre, simplesmente escreva NR. (a) Ferro metálico é adicionado a uma solução de nitrato de cobre(II); (b) zinco metálico é adicionado a uma solução de sulfato de magnésio; (c) ácido bromídrico é adicionado a estanho metálico; (d) gás hidrogênio é borbulhado em uma solução aquosa de cloreto de níquel(II); (e) alumínio metálico é adicionado a uma solução de sulfato de cobalto(II).
- 4.47 O cádmio metálico tende a formar íons Cd^{2+} . As seguintes observações foram feitas: (i) Quando uma fita de zinco metálico é colocada em $\text{CdCl}_2(aq)$, o cádmio metálico deposita-se na fita. (ii) Quando uma fita de cádmio metálico é colocada em $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(aq)$, o níquel metálico deposita-se na fita. (a) Escreva as equações iônicas simplificadas para explicar cada uma das observações feitas anteriormente. (b) O que você pode concluir sobre a posição do cádmio na série de atividade? (c) Que experimentos você precisaria realizar para localizar precisamente a posição do cádmio na série de atividade?
- 4.48 (a) Use as seguintes reações para preparar uma série de atividade para os halogênios: $\text{Br}_2(aq) + 2\text{NaI}(aq) \longrightarrow 2\text{NaBr}(aq) + \text{I}_2(aq)$; $\text{Cl}_2(aq) + 2\text{NaBr}(aq) \longrightarrow 2\text{NaCl}(aq) + \text{Br}_2(aq)$. (b) Relacione as posições dos halogênios na tabela periódica com suas localizações na série de atividade. (c) Determine se ocorre reação quando os seguintes reagentes são misturados: $\text{Cl}_2(aq)$ e $\text{KI}(aq)$; $\text{Br}_2(aq)$ e $\text{LiCl}(aq)$.

Composição de soluções; concentração em quantidade de matéria

- 4.49** (a) A concentração de uma solução é propriedade intensiva ou extensiva? (b) Qual é a diferença entre 0,50 mol de HCl e 0,50 mol/L de HCl?
- 4.50** (a) Suponha que você prepare 500 mL de uma solução de 0,10 mol/L de um sal e o derrame. O que acontecerá com a concentração da solução que ficou no recipiente? (b) Um determinado volume de uma solução de 0,50 mol/L contém 4,5 g de um sal. Qual a massa desse sal presente no mesmo volume de uma solução de 2,50 mol/L?
- 4.51** (a) Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução que contém 0,0345 mol de NH_4Cl em exatos 400 mL de solução. (b) Qual é a quantidade de matéria de HNO_3 presente em 35,0 mL de uma solução de 2,20 mol/L de ácido nítrico? (c) Quantos mililitros de uma solução de 1,50 mol/L de KOH são necessários para fornecer 0,125 mol de KOH?
- 4.52** (a) Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução preparada pela dissolução de 0,145 mol de Na_2SO_4 em água suficiente para perfazer um volume exato de 750 mL de solução. (b) Qual a quantidade de matéria de KMnO_4 presente em 125 mL de uma solução de 0,0850 mol/L? (c) Quantos mililitros de uma solução 11,6 mol/L de HCl são necessários para obter 0,255 mol de HCl?
- 4.53** Calcule: (a) o número de gramas de soluto em 0,250 L de 0,150 mol/L; (b) a concentração em quantidade de matéria de uma solução contendo 4,75 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ em 0,200 L; (c) o volume em mililitros de Na_3PO_4 que contém 5,00 g do soluto.
- 4.54** (a) Quantos gramas de soluto estão presentes em 50,0 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,850 mol/L? (b) Se 2,50 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ são dissolvidos em água suficiente para perfazer 250 mL de solução, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução? (c) Quantos mililitros de CuSO_4 0,387 mol/L contém 1,00 g de soluto?
- 4.55** (a) O que terá a maior concentração de íon potássio: 0,20 mol/L de KCl, 0,15 mol/L de K_2CrO_4 ou 0,080 mol/L de K_3PO_4 ? (b) O que contém a maior quantidade de matéria de íons potássio: 30,0 mL de 0,15 mol/L de K_2CrO_4 ou 25,0 mL de 0,080 mol/L de K_3PO_4 ?
- 4.56** (a) Sem fazer cálculos detalhados, coloque as seguintes soluções em ordem crescente de concentração de íons Cl^- : 0,10 mol/L de CaCl, 0,15 mol/L de KCl, uma solução formada pela dissolução de 0,10 mol de NaCl em quantidade suficiente de água para perfazer 250 mL de solução. (b) O que contém a maior quantidade de matéria de íon cloreto: 40,0 mL de 0,35 mol/L de NaCl ou 25,0 mL de 0,25 mol/L de CaCl_2 ?
- 4.57** Indique a concentração de cada íon ou molécula presente nas seguintes soluções: (a) 0,14 mol/L de NaOH; (b) 0,25 mol/L de CaBr_2 ; (c) 0,25 mol/L de CH_3OH ; (d) uma mistura de 50,0 mL de 0,10 mol/L de KClO_3 e 25,0 mL de 0,20 mol/L de Na_2SO_4 . Suponha que os volumes sejam cumulativos.
- 4.58** Indique a concentração de cada íon presente na solução formada misturando-se: (a) 20 mL de 0,100 mol/L de HCl e 10,0 mL de 0,500 mol/L de HCl; (b) 15,0 mL de Na_2SO_4 0,300 mol/L e 10,0 mL de KCl 0,200 mol/L; (c) 3,50 g de NaCl em 50,0 mL de solução de 0,500 mol/L de CaCl_2 (Suponha que os volumes sejam cumulativos.)
- 4.59** (a) Você tem uma solução estoque 14,8 mol/L de NH_3 . Quantos mililitros dessa solução você diluiria para preparar 100,0 mL de uma solução de 0,250 mol/L de NH_3 ? (b) Se você tomar uma alíquota de 10,0 mL da solução estoque e diluir para um volume total de 0,250 L, qual será a concentração final da solução?
- 4.60** (a) Quantos mililitros de uma solução estoque de 12,0 mol/L de HNO_3 você terá de usar para preparar 0,500 L de 0,500 mol/L de HNO_3 ? (b) Se você diluir 25,0 mL da solução estoque para um volume final de 0,500 L, qual será a concentração da solução diluída?
- 4.61** (a) Começando com sacarose sólida, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, descreva como você prepararia 125 mL de uma solução de 0,150 mol/L de sacarose. (b) Descreva como você prepararia 400,0 mL de 0,100 mol/L de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, começando com 2,00 L de 1,50 mol/L de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- 4.62** (a) Como você prepararia 100,0 mL de uma solução 0,200 mol/L de AgNO_3 , começando com o soluto puro? (b) Um experimento pede que você use 250 mL de uma solução 1,0 mol/L de HNO_3 . Tudo que você tem disponível é uma garrafa de HNO_3 6,0 mol/L. Como você prepararia a solução desejada?
- [4.63]** O ácido acético puro, conhecido como ácido acético glacial, é um líquido com densidade de 1,049 g/mL a 25 °C. Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução de ácido acético preparada pela dissolução de 20,0 mL de ácido acético glacial a 25 °C em quantidade suficiente de água para perfazer um volume de 250,0 mL de solução.
- [4.64]** Glicerol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, é uma substância muito usada na fabricação de cosméticos, alimentos, anticongelantes e plásticos. O glicerol é um líquido solúvel em água com densidade de 1,2656 g/mL a 15 °C. Calcule a concentração em quantidade de matéria de uma solução de glicerol preparada pela dissolução de 50,00 mL de glicerol a 15 °C em água suficiente para perfazer 250,00 mL de solução.

Estequiometria de soluções; titulações

- 4.65** Qual a massa de NaCl necessária para precipitar todos os íons prata presentes em 20,0 mL de solução de 0,100 mol/L de AgNO_3 ?
- 4.66** Qual é a massa de NaOH necessária para precipitar todos os íons Fe^{2+} de 25,0 mL de uma solução de 0,500 mol/L de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$?
- 4.67** (a) Qual é o volume de uma solução de 0,115 mol/L de HClO_4 necessário para neutralizar 50,0 mL de 0,0875 mol/L de NaOH? (b) Qual o volume de 0,128 mol/L de HCl necessários para neutralizar 2,87 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$? (c) Se 25,8 mL de AgNO_3 são necessários para precipitar todos os íons Cl^- em 785 mg de uma amostra de KCl (formando AgCl), qual é a concentração em quantidade de matéria da solução de AgNO_3 ? (d) Se são necessários 45,3 mL de uma solução de 0,108 mol de HCl para neutralizar uma solução de KOH, quantos gramas de KOH devem estar presentes na solução?

- 4.68 (a) Quantos mililitros de 0,120 mol/L de HCl são necessários para neutralizar completamente 50,0 mL de uma solução de 0,101 mol/L de Ba(OH)₂? (b) Quantos mililitros de 0,125 mol/L de H₂SO₄ são necessários para neutralizar 0,200 g de NaOH? (c) Se são necessários 55,8 mL de uma solução de BaCl₂ para precipitar todo o íon sulfato presente em 752 mg de uma amostra de Na₂SO₄, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução? (d) Se 42,7 mL de uma solução de 0,208 mol/L são necessários para neutralizar uma solução de Ca(OH)₂, quantos gramas de Ca(OH)₂ devem estar presentes na solução?
- 4.69 Derrama-se um pouco de ácido sulfúrico em uma bancada do laboratório. Pode-se neutralizá-lo espalhando bicarbonato de sódio sobre ele e, em seguida, enxugando a solução resultante. O bicarbonato de sódio reage com o ácido sulfúrico da seguinte maneira:
- $$2\text{NaHCO}_3(s) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{CO}_2(g)$$
- O bicarbonato de sódio é adicionado até que a efervescência causada pela formação de CO₂(g) pare. Se 27 mL de 6,0 mol/L de H₂SO₄ foi derramado, qual massa mínima de NaHCO₃ deve ser adicionada ao derramamento para neutralizar o ácido?
- 4.70 O odor característico do vinagre deve-se ao ácido acético, HC₂H₃O₂. O ácido acético reage com o hidróxido de sódio da seguinte maneira:
- $$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(aq)$$
- Se 2,50 mL de vinagre necessitam de 35,5 mL de 0,102 mol/L de NaOH para atingir o ponto de equivalência em uma titulação, quantos gramas de ácido acético estão presentes em uma amostra de 1,00 qt de vinagre?
- 4.71 Uma amostra de Ca(OH)₂ sólido é agitada em água a 30 °C até que a solução contenha o máximo possível de Ca(OH)₂ dissolvido. Retirou-se uma amostra de 100 mL dessa solução e titulou-se com HBr 5,00 × 10⁻² mol/L. São necessários 48,8 mL da solução ácida para a neutralização. Qual é a concentração em quantidade de matéria da solução de Ca(OH)₂? Qual é a solubilidade do Ca(OH)₂ em água, a 30 °C, em gramas de Ca(OH)₂ por 100 mL de solução?
- 4.72 No laboratório dissolve-se 7,52 g de Sr(NO₃)₂ em água suficiente para perfazer 0,750 mL. Uma alíquota de 0,100 L é retirada dessa solução estoque e titulada com uma solução 0,0425 mol/L de Na₂CrO₄. Qual o volume da solução de Na₂CrO₄ necessário para precipitar todo o íon Sr²⁺(aq) como SrCrO₄?
- 4.73 100,0 mL de uma solução de 0,200 mol/L de KOH é misturado com 200,0 mL de 0,150 mol/L de NiSO₄. (a) Escreva a equação química balanceada para a reação que ocorre. (b) Qual o precipitado formado? (c) Qual é o reagente limitante? (d) Quantos gramas de precipitado são formados? (e) Qual é a concentração de cada íon que continua em solução?
- 4.74 Prepara-se uma solução misturando-se 12,0 g de NaOH e 75,0 mL de 0,200 mol/L de HNO₃. (a) Escreva a equação balanceada para a reação que ocorre entre os solutos. (b) Calcule a concentração de cada íon que permanece em solução. (c) A solução resultante é ácida ou básica?
- [4.75] Uma amostra de 0,5895 g de hidróxido de magnésio impuro é dissolvida em 100,0 mL de uma solução de 0,205 mol/L de HCl. Necessita-se então de 19,85 mL de 0,102 mol/L de NaOH para neutralizar o excesso de ácido. Calcule a porcentagem em massa de hidróxido de magnésio na amostra, supondo que ele é a única substância que reage com a solução de HCl.
- [4.76] Uma amostra de 1,452 g de pedra de calcário é pulverizada para ser tratada com 25,00 mL de uma solução de 1,035 mol/L de HCl. Necessita-se de 15,25 mL de NaOH 0,1010 mol/L para neutralizar o excesso de ácido. Calcule a porcentagem em massa de carbonato e cálcio na pedra, supondo que ele é a única substância que reage com a solução de HCl.

Exercícios adicionais

- 4.77 A foto a seguir mostra a reação entre uma solução de Cd(NO₃)₂ e uma solução de Na₂S. Qual é o precipitado formado? Quais íons permanecem em solução? Escreva a equação iônica simplificada para a reação.



- 4.78 Vamos supor que você tenha uma solução que contém alguns ou todos os seguintes cátions: Ni²⁺, Ag⁺, Sr²⁺ e Mn²⁺. A adição de solução de HCl provoca a formação de um precipitado. Após filtrá-lo, uma solução de

H₂SO₄ é adicionada à solução resultante e outro precipitado se forma. Ele é filtrado, e uma solução de NaOH é adicionada à solução resultante. Não se observa nenhum precipitado. Quais íons estão presentes em cada um dos precipitados? Qual dos íons listados antes deve estar ausente da solução original?

- 4.79 Você decide investigar algumas das regras de solubilidade de dois íons que não estão relacionados na Tabela 4.1, o íon cromato (CrO₄²⁻) e o íon oxalato (C₂O₄²⁻). São dadas as soluções (A, B, C, D) de quatro sais solúveis:

Solução	Soluto	Cor da solução
A	Na ₂ CrO ₄	Amarela
B	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Incolor
C	AgNO ₃	Incolor
D	CaCl ₂	Incolor

Quando essas soluções são misturadas, observa-se o seguinte:

Número do experimento	Soluções misturadas	Resultado
1	A + B	Não forma precipitado, solução amarela
2	A + C	Forma precipitado vermelho
3	A + D	Não forma precipitado, solução amarela
4	B + C	Forma precipitado branco
5	B + D	Forma precipitado branco
6	C + D	Forma precipitado branco

- (a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação que ocorre em cada um dos experimentos. (b) Identifique o precipitado formado, quando ocorre, em cada um dos experimentos. (c) Baseado nessas informações limitadas, qual íon tende a formar os sais mais solúveis, cromato ou oxalato?
- 4.80 Os antiácidos são muito usados para aliviar a dor e promover a cura no tratamento de úlceras. Escreva as equações iônicas simplificadas e balanceadas para as reações entre o $\text{HCl}(aq)$ no estômago e cada uma das seguintes substâncias usadas nos vários antiácidos: (a) $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$; (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2(s)$; (c) $\text{MgCO}_3(s)$; (d) $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2(s)$; (e) CaCO_3 .
- [4.81] Sais de íons sulfito, SO_3^{2-} , reagem de maneira similar aos carbonatos. (a) Determine a fórmula química e o nome do ácido fraco que se forma quando o íon sulfito reage com ácidos. (b) O ácido formado no item (a) decompõe-se para formar água e gás insolúvel. Determine a fórmula molecular e o nome do gás formado. (c) Use um livro de dados tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para confirmar que a substância do item (b) é um gás nas condições normais de temperatura ambiente. (d) Escreva equações iônicas simplificadas e balanceadas da reação de $\text{HCl}(aq)$ com (i) $\text{Na}_2\text{SO}_3(aq)$, (ii) $\text{Ag}_2\text{SO}_3(s)$, (iii) $\text{KHSO}_3(s)$ e (iv) $\text{ZnSO}_3(aq)$.
- 4.82 A produção comercial de ácido nítrico envolve as seguintes reações químicas:

$$4\text{NH}_3(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 4\text{NO}(g) + 6\text{H}_2\text{O}(g)$$

$$2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$$

$$3\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 2\text{HNO}_3(aq) + \text{NO}(g)$$
 (a) Quais dessas reações são redox? (b) Em cada reação redox, identifique o elemento que sofre oxidação e o elemento que sofre redução.
- 4.83 Use a Tabela 4.5 para determinar qual dos seguintes íons pode ser reduzido para a forma metálica reagindo com o zinco:
 (a) $\text{Na}^+(aq)$; (b) $\text{Pb}^{2+}(aq)$; (c) $\text{Mg}^{2+}(aq)$; (d) $\text{Fe}^{2+}(aq)$; (e) $\text{Cu}^{2+}(aq)$; (f) $\text{Al}^{3+}(aq)$. Escreva a equação iônica balanceada para cada reação que ocorra.
- 4.84 O íon titânio(IV), Ti^{4+} , pode ser reduzido a Ti^{3+} por adição cuidadosa de zinco metálico. (a) Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para esse processo. (b) Seria apropriado usar essa reação como uma maneira

- de incluir o titânio na série de atividade da Tabela 4.5? Justifique sua resposta.
- [4.85] O lantânio metálico forma cátions com carga 3+. Considere as seguintes observações sobre a química do lantânio: quando o lantânio metálico é exposto ao ar, forma-se um sólido branco (composto A) que contém lantânio e um outro elemento. Quando o lantânio metálico é adicionado à água, observam-se bolhas de gás e um sólido branco (composto B) diferente é formado. Tanto A quanto B dissolvem-se em ácido clorídrico para resultar em solução límpida. Quando a solução de A ou de B é evaporada, obtém-se um sólido branco (composto C). Se o composto C é dissolvido em água e ácido sulfúrico é adicionado, um precipitado branco (composto D) é formado. (a) Proponha a identidade para as substâncias A, B, C e D. (b) Escreva as equações iônicas simplificadas para todas as reações descritas. (c) Baseado nas observações apresentadas, o que pode ser dito sobre a posição do lantânio na série de atividade (Tabela 4.5)?
- 4.86 Uma amostra de 25,0 mL de 1,00 mol/L de KBr e uma amostra de 75,0 mL de 0,800 mol/L de KBr são misturadas. A solução é aquecida para evaporar a água até o volume total de 50,0 mL. Qual é a concentração em quantidade de matéria de KBr na solução final?
- 4.87 Calcule a concentração em quantidade de matéria da solução preparada misturando-se: (a) 50,0 mL de 0,200 mol/L de NaCl e 75,0 mL de 0,100 mol/L de NaCl; (b) 24,5 mL de 1,50 mol/L de NaOH e 25,5 mL de 0,750 mol/L de NaOH. (suponha que os volumes sejam cumulativos.)
- 4.88 Usando técnicas de química analítica moderna, é possível detectar íons sódio em concentrações tão baixas quanto 50 pg/mL. Qual é esse limite de detecção expresso em: (a) concentração em quantidade de matéria de Na^+ ; (b) íons Na^+ por centímetro cúbico?
- 4.89 A água dura contém Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , os quais interferem com a ação do sabão e deixam uma cobertura insolúvel no interior de recipientes e canos quando aquecidos. Amaciantes de água substituem esses íons por Na^+ . Se $1,0 \times 10^3$ L de água dura contém 0,010 mol/L de Ca^{2+} e 0,0050 mol/L de Mg^{2+} , qual a quantidade de matéria de Na^+ necessária para substituir esses íons?
- 4.90 O ácido tartárico, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, tem dois hidrogênios ácidos. O ácido está normalmente presente em vinhos e precipita da solução à medida que o vinho envelhece. Uma solução contendo uma concentração desconhecida de ácido tartárico é titulada com NaOH. São necessários 22,62 mL de uma solução de 0,2000 mol/L de NaOH para titular os dois prótons ácidos em 40,0 mL de uma solução de ácido tartárico. Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para a reação de neutralização e calcule a concentração em quantidade de matéria da solução de ácido tartárico.
- 4.91 A concentração de peróxido de hidrogênio em uma solução é determinada titulando-se uma amostra de 10,0 mL de uma solução de íons permanganato.

$$2\text{MnO}_4^-(aq) + 5\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 6\text{H}^+(aq) \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+}(aq) + 5\text{O}_2(g) + 8\text{H}_2\text{O}(l)$$
 Se são necessários 13,5 mL de uma solução de 0,109 mol/L de MnO_4^- para se atingir o ponto de equivalência, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução de peróxido de hidrogênio?

[4.92] Uma amostra sólida de Zn(OH)_2 é adicionada a 0,400 L de solução aquosa de HBr. A solução que sobra ainda é ácida. Ela é titulada com uma solução de NaOH 0,500

mol/L e necessita de 98,5 mL da solução de NaOH para atingir o ponto de equivalência. Qual a massa de Zn(OH)_2 que foi adicionada à solução de HBr?

Exercícios cumulativos

4.93 Calcule o número de íons sódio em 1,00 mL de uma solução de 0,0100 mol/L de fosfato de sódio.

4.94 (a) Por titulação, 15,0 mL de 0,1008 mol/L de hidróxido de sódio são necessários para neutralizar uma amostra de 0,2053 g de um ácido orgânico. Qual será a massa molar do ácido se ele for monoprótico? (b) Uma análise elementar do ácido indica que ele é composto de 5,89% de H, 70,6% de C e 23,5% de O em massa. Qual é a fórmula molecular?

4.95 Uma amostra de 6,977 g de certa mistura foi analisada para íon bário pela adição de um pequeno excesso de ácido sulfúrico a uma solução aquosa da amostra. A reação resultante produziu um precipitado de sulfato de bário, que foi coletado por filtração, lavado, secado e pesado. Se 0,4123 g de sulfato de bário foi obtido, qual era a porcentagem em massa de bário na amostra?

[4.96] Um caminhão tanque carregando $5,0 \times 10^3$ kg de solução de ácido sulfúrico concentrado tomba e derrama sua carga. Se o ácido sulfúrico é 95,0% de H_2SO_4 em massa e tem densidade de 1,84 g/mL, quantos quilogramas de carbonato de sódio devem ser adicionados para neutralizar o ácido?

4.97 Uma amostra de 5,53 g de Mg(OH)_2 é adicionada a 25,0 mL de 0,200 mol/L de HNO_3 . (a) Escreva a equação química para a reação que ocorre. (b) Qual é o reagente limitante na reação? (c) Qual a quantidade de matéria de Mg(OH)_2 , HNO_3 e $\text{Mg(NO}_3)_2$ presente após o término da reação?

4.98 Uma amostra de 1,50 g de nitrato de chumbo(II) é misturada com 125 mL de uma solução de 0,100 mol/L de sulfato de sódio. (a) Escreva a equação química para a reação que ocorre. (b) Qual é o reagente limitante na reação? (c) Quais são as concentrações de todos os íons que permanecem em solução depois que a reação termina?

4.99 Uma mistura contém 89,0% de NaCl, 1,5% de MgCl_2 e 8,5% de Na_2SO_4 em massa. Qual é a concentração em quantidade de matéria de íons Cl^- na solução formada pela dissolução de 7,50 g da mistura em quantidade suficiente de água para perfazer um volume de 500,0 mL de solução?

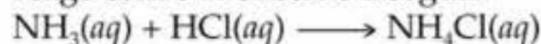
[4.100] A concentração média de íon brometo na água do mar é 65 mg de íon brometo por kg de água do mar. Qual será a concentração em quantidade de matéria de íon brometo se a densidade da água do mar for 1,025 g/mL?

[4.101] A porcentagem em massa de íon cloreto em uma amostra de água do mar foi determinada por titulação com nitrato de prata, precipitando cloreto de prata. Foram necessários 42,58 mL de uma solução de 0,2997 mol/L de nitrato de prata para atingir o ponto de equivalência na titulação. Qual será a porcentagem em massa de íon cloreto na água do mar se sua densidade for 1,025 g/mL?

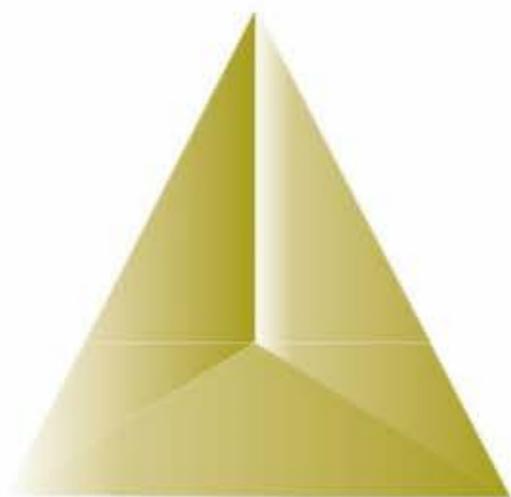
4.102 O arsênio presente em 1,22 g de uma amostra de pesticida foi convertido para AsO_4^{3-} através de tratamento químico apropriado. Ele foi então titulado usando Ag^+ para formar Ag_3AsO_4 como um precipitado. (a) Qual é o estado de oxidação do As em AsO_4^{3-} ? (b) Dê o nome a Ag_3AsO_4 por analogia ao composto correspondente contendo fósforo no lugar do arsênio. (c) Se foram necessários 25,0 mL de 0,102 mol/L de Ag^+ para atingir o ponto de equivalência nessa titulação, qual é a massa percentual de arsênio no pesticida?

[4.103] Um comprimido de 500 mg de um antiácido contendo Mg(OH)_2 , Al(OH)_3 e um 'veículo' inerte foi dissolvido em 50,0 mL de 0,500 mol/L de HCl. A solução resultante, que é ácida, precisou de 30,9 mL de 0,255 mol/L de NaOH para ser neutralizada. (a) Calcule a quantidade de matéria de íons OH^- no comprimido. (b) Se o comprimido contém 5,0% de 'veículo', quantos miligramas de Mg(OH)_2 e quantos miligramas de Al(OH)_3 o comprimido contém?

[4.104] Leis federais norte-americanas colocam um limite máximo de 50 partes por milhão (ppm) de NH_3 no ar de um ambiente de trabalho (isto é, 50 moléculas de $\text{NH}_3(\text{g})$ para cada milhão de moléculas de ar). O ar de uma indústria foi borbulhado em uma solução contendo $1,00 \times 10^2$ mL de 0,0105 mol/L de HCl. O NH_3 reage com o HCl como a seguir:



Depois de borbulhar o ar na solução ácida por 10,0 min a uma vazão de 10,0 L/min, o ácido foi titulado. O ácido restante precisou de 13,1 mL de NaOH 0,0588 mol/L para atingir o ponto de equivalência. (a) Quantos gramas de NH_3 foram borbulhados na solução ácida? (b) Qual a concentração, em ppm, de NH_3 presente no ar? (O ar tem densidade de 1,20 g/L e massa molar média de 29,0 g/mol nas condições do experimento.) (c) Essa indústria está em conformidade com a legislação?



Capítulo 5

Termoquímica

A **sociedade moderna** depende de energia para sua existência. Quaisquer sinais de falta de energia — cortes repetitivos de energia elétrica, falta de gasolina ou grandes aumentos no custo de gás natural — são suficientes para fragilizar a confiança das pessoas e perturbar os mercados. A energia é um importante tópico químico. Quase toda a energia de que dependemos é derivada de reações químicas, como a queima de combustíveis fósseis, as reações químicas ocorridas em baterias ou a formação de biomassa pela fotossíntese. Pense por um momento sobre alguns dos processos químicos com que deparamos no decorrer de um dia normal: nos alimentamos para produzir a energia necessária para a manutenção de nossas funções biológicas. Queimamos combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás natural) para produzir a maior parte da energia que mantém nossas casas e escritórios e que nos transporta de um lugar para outro, de automóvel, avião ou trem. Ouvimos músicas no formato MP3 em aparelhos movidos a bateria.

A relação entre mudança química e energia se mostra de diversas formas. As reações químicas que envolvem alimentos e combustíveis liberam energia. Em contrapartida, a quebra da água em hidrogênio e oxigênio, ilustrada na Figura 1.7, demanda absorção de energia elétrica. Do mesmo modo, o processo químico o qual denominamos fotossíntese, que ocorre em folhas de plantas, converte uma forma de energia, a energia radiante do Sol, em energia química. Os processos químicos podem fazer mais do que simplesmente gerar calor; eles podem realizar trabalho, como acionar a ignição de um automóvel, fazer uma semeadeira funcionar etc. O que se pode concluir de tudo isso é que a mudança química geralmente envolve energia. Se queremos compreender a química de forma adequada, temos também que entender as variações energéticas que acompanham a mudança química.

O estudo da energia e suas transformações é conhecido como **termodinâmica** (em grego, *thérme-*, calor; *dy' namis*, energia). Essa área de estudo teve seu início durante a Revolução Industrial quando as relações entre calor, trabalho e conteúdo energético de combustíveis foram estudados no esforço de se maximizar o desempenho de motores a vapor. Hoje a termodinâmica é extremamente importante em todas as áreas da ciência e da engenharia, como veremos neste texto. Nos últimos dois capítulos examinamos as reações químicas e sua estequiometria. Aqui, examinaremos as relações entre reações químicas e variações de energia envolvendo calor. Esse aspecto da termodinâmica é chamado **termoquímica**. Abordaremos detalhadamente outros aspectos da termodinâmica no Capítulo 19.

► O que está por vir ◀

- Abordaremos a natureza da *energia* e as formas que ela toma, particularmente a *energia cinética*, a *potencial*, a *térmica* e a *química*.
- No sistema SI, a unidade de energia é o *joule*, mas usamos também uma unidade mais antiga e mais familiar, a *caloria*.
- A energia é convertida de uma forma para outra, apesar de existirem limitações e regras para essas conversões. A energia pode ser empregada para realizar *trabalho*.
- Estudaremos a *primeira lei da termodinâmica*: a energia não pode ser criada ou destruída. A energia pode ser transformada de uma forma para outra ou de uma parte da matéria para outra, mas a energia total do universo permanece constante.
- Para explorar as variações de energia, focalizaremos um tipo de universo específico, que chamamos de *sistema*. Todo o resto é chamado de *vizinhança*. O sistema possui certa quantidade de energia que expressamos como a *energia interna*, E . E é chamada *função de estado* porque seu valor depende apenas do estado de um sistema no momento, e não de como ele chegou a esse estado.
- Uma função de estado análoga — *entalpia*, H — é útil porque a variação da entalpia, ΔH , mede a quantidade de energia de calor obtida ou perdida por um sistema em certo processo.
- Consideraremos também como medir as variações de calor em um processo químico (*calorimetria*), como estabelecer valores-padrão para as variações de entalpia em reações químicas e como usá-las para calcular valores de ΔH para reações que não podemos estudar experimentalmente.
- Examinaremos os alimentos e combustíveis como fontes de energia e abordaremos algumas questões sociais e de saúde relacionadas.



(a)

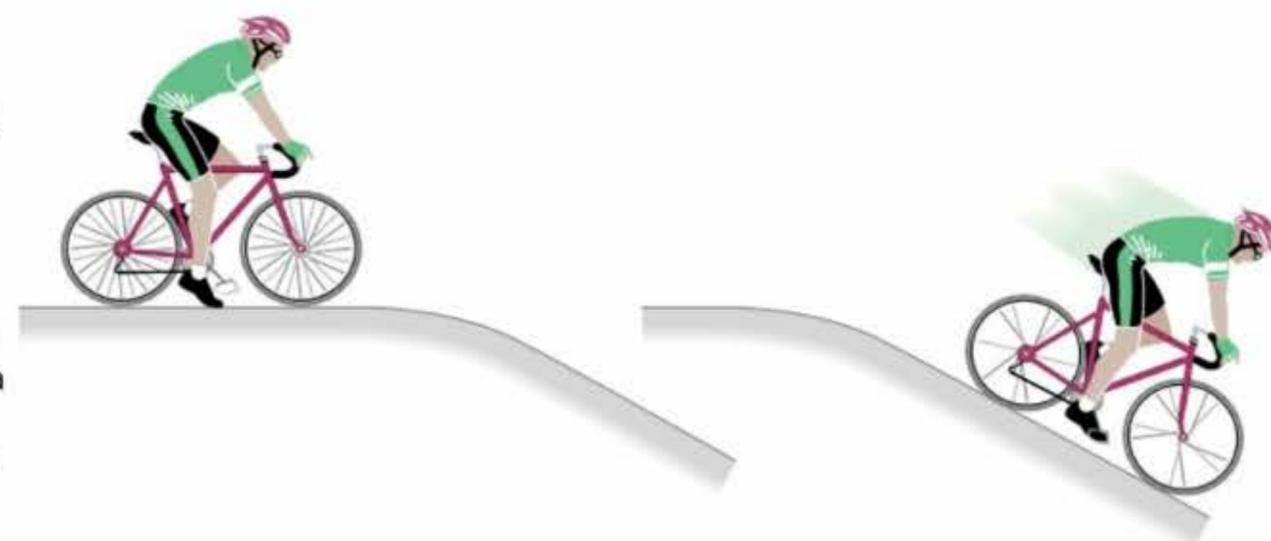


(b)

Figura 5.1 A energia pode ser usada para atingir dois tipos básicos de objetivos: (a) trabalho é a energia usada para fazer com que um objeto se mova. (b) Calor é a energia usada para fazer com que a temperatura de um objeto aumente.

ganha velocidade enquanto a bicicleta desce a colina. Sua energia potencial diminui à medida que ela desce, mas a energia não desaparece simplesmente. É convertida em outras formas de energia, principalmente em energia cinética, a energia do movimento. Além disso, existe atrito entre os pneus da bicicleta e o solo, e atrito durante o movimento através do ar, o que gera uma quantidade de calor. Esse exemplo ilustra que as formas de energia são convertíveis. Teremos mais a falar sobre convertibilidade de energia e natureza do calor mais adiante.

Figura 5.2 Uma bicicleta no topo de uma colina (*esquerda*) tem uma energia potencial alta. Sua energia potencial em relação à base da colina é mgh , onde m é a massa da ciclista e sua bicicleta, h é sua altura em relação à base da colina e g é a constante gravitacional, $9,8 \text{ m/s}^2$. À medida que a bicicleta desce a colina (*direita*), a energia potencial é convertida em energia cinética, portanto a energia potencial é mais baixa na base da colina do que no topo.



5.1 A natureza da energia

Nossa abordagem sobre termodinâmica utilizará os conceitos de *energia*, *trabalho* e *calor*. Apesar de esses termos serem familiares para nós (Figura 5.1), precisaremos desenvolver algumas definições precisas para nossa abordagem. Em particular, precisamos examinar as formas em que a matéria pode possuir energia e como esta pode ser transferida de uma parte da matéria para outra.

Energia cinética e energia potencial

Objetos, sejam eles bolas de tênis ou moléculas, podem possuir **energia cinética**, a energia de movimento. A magnitude da energia cinética, E_c , de um objeto depende de sua massa, m , e de sua velocidade, v :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad [5.1]$$

A Equação 5.1 mostra que a energia cinética de um objeto aumenta com o aumento da velocidade. Por exemplo, um carro se deslocando com velocidade igual a 80 quilômetros por hora (km/h) tem energia cinética maior do que quando se move a 64 km/h. Além disso, para certa velocidade, a energia cinética aumenta com o aumento da massa. Por exemplo, uma caminhonete grande viajando com uma velocidade de 88 km/h tem energia cinética maior do que a de um carro pequeno viajando com a mesma velocidade, porque a caminhonete tem maior massa que o carro. Os átomos e moléculas têm massa e estão em movimento. Portanto, eles têm energia cinética, apesar de ela não ser tão aparente quanto a energia cinética de objetos maiores.

Um objeto pode, também, possuir outra forma de energia, chamada **energia potencial**, em virtude de sua posição em relação a outros objetos. A energia potencial surge quando há uma força operando no objeto. A força desse tipo mais conhecida é a gravidade. Imagine uma ciclista no alto de uma colina, como ilustrado na Figura 5.2. A gravidade atua sobre ela e sua bicicleta, exercendo uma força direcionada para o centro da Terra. No topo da colina, a ciclista e sua bicicleta possuem certa energia potencial devido à sua elevação. A energia potencial é dada pela expressão mgh , onde m é a massa do objeto em questão (nesse caso, a ciclista e sua bicicleta), h é a altura relativa do objeto a uma altura de referência qualquer e g é a aceleração da gravidade, $9,8 \text{ m/s}^2$. Uma vez em movimento, sem nenhum outro esforço de sua parte, a ciclista

A gravidade é um tipo de força importante para objetos grandes, como a ciclista e a Terra. A química, no entanto, trata principalmente de objetos extremamente pequenos — átomos e moléculas —, de forma que as forças gravitacionais têm papel desprezível na maneira como esses objetos microscópicos interagem. Mais importantes são as forças que surgem com as variações elétricas. Uma das mais importantes formas de energia potencial para os propósitos da química é a *energia eletrostática*, que surge das interações entre partículas carregadas. A energia potencial eletrostática, $E_{\text{elétr}}$, é proporcional às cargas elétricas dos dois objetos que estão interagindo, Q_1 e Q_2 , e inversamente proporcional à distância que os separa:

$$E_{\text{elétr}} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \quad [5.2]$$

Aqui k é simplesmente uma constante de proporcionalidade, $8,99 \times 10^9 \text{ J m/C}^2$ (C é o Coulomb, uma unidade de carga elétrica. [☞ \(Seção 2.2\)](#)). Quando Q_1 e Q_2 têm o mesmo sinal (por exemplo, os dois são positivos), as duas cargas se repelem, e $E_{\text{elétr}}$ é positiva. Quando eles têm sinais contrários, eles se atraem, e $E_{\text{elétr}}$ é negativa. Veremos, à medida que progredirmos, que as energias mais estáveis são representadas por valores mais baixos ou negativos. Ao lidar com objetos em nível molecular, as cargas elétricas Q_1 e Q_2 possuem geralmente a mesma ordem de grandeza da carga do elétron ($1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$).

Um de nossos objetivos na química é relacionar as variações de energia que vemos no mundo macroscópico com a energia cinética ou potencial das substâncias em nível atômico ou molecular. Muitas substâncias, por exemplo, combustíveis, liberam energia quando reagem. A *energia química* dessas substâncias deve-se à energia potencial acumulada nos arranjos dos átomos da substância. Da mesma forma, veremos que a energia que uma substância possui por causa de sua temperatura (sua *energia térmica*) é associada à energia cinética das moléculas na substância. Em breve abordaremos as transferências de energia química e térmica de uma substância reagente à sua vizinhança, mas, antes, vamos revisar as unidades utilizadas para medir energia.

Unidades de energia

A unidade SI para energia é o **joule**, **J**, em homenagem a James Joule (1818–1889), um cientista britânico que investigou trabalho e calor: $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$. Uma massa de 2 kg movendo-se à velocidade de 1 m/s possui energia cinética de 1 J:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(2 \text{ kg})(1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$$

Um joule não é uma quantidade grande de energia. Normalmente usaremos *quilojoules* (kJ) ao abordarmos as energias associadas com as reações químicas.

Tradicionalmente, as variações de energia que acompanham reações químicas têm sido expressas em calorias, uma unidade fora dos padrões do SI que ainda é amplamente utilizada em química, biologia e bioquímica. Uma **caloria** (cal) foi originalmente definida como a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1 g de água de 14,5 °C para 15,5 °C. Atualmente a definimos em termos de joule:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J (exatos)}$$

A unidade de energia relacionada utilizada em nutrição é a *Caloria* nutricional (note que essa unidade começa com letra maiúscula): $1 \text{ Cal} = 1.000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal}$.

Sistema e vizinhanças

Quando utilizamos a termodinâmica para analisar mudanças de energia, focalizamos nossa atenção em uma parte do universo limitada e bem-definida. A parte que selecionamos para estudar é chamada **sistema**; todo o resto é chamado **vizinhança**. Quando estudamos a variação de energia que acompanha uma reação química em laboratório, os químicos normalmente constroem um sistema. O recipiente e tudo além dele são considerados vizinhança. Os sistemas que podemos estudar mais facilmente são chamados *sistemas fechados*. Um sistema fechado pode trocar energia sem se importar com suas vizinhanças. Por exemplo, considere uma mistura de gás hidrogênio, H_2 , e gás oxigênio, O_2 , em um cilindro, como ilustrado na Figura 5.3. O sistema nesse caso é apenas o hidrogênio e o oxigênio; o cilindro, o êmbolo, e tudo além deles (incluindo nós) são as vizinhanças. Se o hidrogênio e o oxigênio reagem para formar água, libera-se energia:



Figura 5.3 Os gases hidrogênio e oxigênio em um cilindro. Se estivermos interessados apenas em suas propriedades, os gases são o sistema, e o cilindro e o êmbolo, partes da vizinhança.



Apesar da forma química dos átomos de hidrogênio e oxigênio no sistema ser alterada por essa reação, o sistema não perdeu ou ganhou massa; ele não troca matéria com sua vizinhança. Entretanto, ele troca energia com ela na forma de trabalho e calor. Essas são grandezas que podemos medir, como veremos a seguir.

A transferência de energia: trabalho e calor

A Figura 5.1 ilustra duas das maneiras mais comuns em que experimentamos variações de energia no dia-a-dia. Na Figura 5.1 (a) a energia é transferida da raquete de tênis para a bola, mudando a direção e a velocidade do movimento da bola. Na Figura 5.1 (b) a energia é transferida na forma de calor. Assim, a energia é transferida de duas maneiras gerais: para causar o movimento de um objeto contra uma força ou para causar uma mudança de temperatura.

Força é qualquer tipo de tração ou compressão exercida em um objeto. Como vimos na Figura 5.2, a força da gravidade “puxa” uma bicicleta do topo da colina para sua base. A força eletrostática “puxa” cargas contrárias umas contra as outras ou “empurra” cargas iguais para longe umas das outras. A energia utilizada para fazer um objeto se mover contra uma força é chamada **trabalho**. O trabalho, w , que realizamos ao mover objetos contra uma força se iguala ao produto da força, F , e à distância, d , pela qual o objeto é movido:

$$w = F \times d \quad [5.3]$$

Dessa forma, realizamos trabalho quando levantamos um objeto contra a força da gravidade ou quando aproximamos duas cargas iguais. Se definirmos o objeto como o sistema, nós — como parte do sistema — estamos realizando trabalho naquele sistema, transferindo energia para ele.

A outra forma em que a energia é transferida é na forma de calor. **Calor** é a energia transferida de um objeto mais quente para um objeto mais frio. Uma reação de combustão, como a queima de gás natural ilustrada na Figura 5.1 (b), libera a energia química acumulada nas moléculas do combustível na forma de calor. (Seção 3.2) O calor eleva a temperatura dos objetos vizinhos. Se definirmos a reação como o sistema e todo o resto como a vizinhança, a energia em forma de calor será transferida do sistema para a vizinhança.



Figura 5.4 A água move-se do solo para as partes mais altas.

COMO FAZER 5.1

O movimento da água do solo através do tronco para os galhos mais altos de uma árvore, como ilustrado na Figura 5.4, é um importante processo biológico. **(a)** Que parte do sistema, se houver, sofre uma variação na energia potencial? **(b)** Há trabalho realizado no processo?

Solução

Análise: o objetivo aqui é associar movimentos de matéria com variações na energia potencial e realização de trabalho.

Planejamento: precisamos identificar as partes da Figura 5.4 que mudam de lugar ou que parecem ter causado uma variação na energia de alguma outra parte. Em segundo lugar, temos de perguntar se a mudança de lugar envolve mudança em energia potencial. Finalmente, essa mudança em energia potencial significa que um trabalho foi realizado?

Resolução: **(a)** A água muda de lugar quando se move do solo para a parte mais alta da árvore. Ela subiu contra a força da gravidade. Isso quer dizer que a energia potencial da água mudou.

(b) Lembre-se de que trabalho é o movimento de uma massa através de uma distância contra uma força oposta. Ao levar a água do solo para seus galhos mais altos, a planta realiza trabalho, do mesmo modo que você o estaria realizando se erguesse uma quantidade equivalente de água em um recipiente do chão a uma altura qualquer. Como a planta realiza esse trabalho é um assunto interessante por si só.

Conferência: identificamos uma mudança positiva na energia potencial da água como trabalho realizado, o que é a correta relação.

PRATIQUE

Qual dos seguintes itens envolve maior variação na energia potencial? **(a)** Um objeto de 50 kg é jogado ao chão de uma altura de 8 m. **(b)** Um objeto de 20 kg é elevado do chão a uma altura de 20 m.

Respostas: A magnitude da variação na energia potencial é a mesma em cada caso, $mg\Delta h$.¹ No entanto, o sinal dessa variação é negativo em **(a)** e positivo em **(b)**.

Podemos agora fornecer uma definição mais precisa para energia: **energia é a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor**. Terminaremos esta seção com mais um exemplo que ilustra alguns dos conceitos de energia que abordamos até aqui. Imagine uma bola de argila de modelar, que definiremos como o sistema. Se a levantarmos até o topo de um muro, como mostrado na Figura 5.5 (a), estaremos realizando trabalho contra a força da gravidade. A energia que transferimos para a bola ao realizarmos o trabalho aumenta sua energia potencial porque a bola está agora a uma altura maior. Se a bola cair do muro, como na Figura 5.5 (b), sua velocidade para baixo aumenta à medida que sua energia potencial é convertida em energia cinética. Quando a bola de argila toca o chão (Figura 5.5 (c)), ela pára de se movimentar e sua energia cinética vai a zero. Parte da energia cinética é utilizada para realizar o trabalho de esmagar a bola; o resto é dissipado para a vizinhança como calor durante a colisão com o solo. A contabilidade das diversas transferências de energia entre o sistema e a vizinhança como trabalho e calor é o foco da Seção 5.2.

COMO FAZER 5.2

Um jogador de boliche levanta uma bola de boliche de 5,4 kg do solo a uma altura de 1,6 m (5,2 pés) e a joga de volta ao chão. **(a)** O que acontece com a energia potencial da bola de boliche ao ser levantada do solo? **(b)** Qual a quantidade de trabalho, em J, usada para levantar a bola? **(c)** Depois que a bola é jogada de volta ao chão, ela ganha energia cinética. Se imaginarmos que todo o trabalho do item (b) é convertido em energia cinética no momento do impacto com o solo, qual é a velocidade da bola no momento do impacto? (Nota: força relativa à gravidade é $F = m \times g$, onde m é a massa do objeto e g , a constante gravitacional; $g = 9,8 \text{ m/s}^2$.)

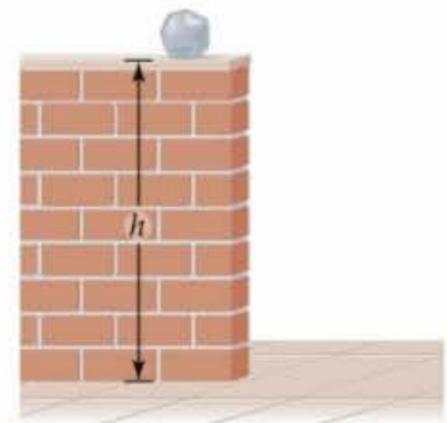
Solução

Análise: precisamos relacionar a energia potencial da bola de boliche à sua posição relativa ao solo. Em seguida, precisamos estabelecer a relação entre trabalho e variação na energia potencial da bola. Finalmente, precisamos relacionar a variação na energia potencial quando a bola é jogada com a energia cinética obtida pela bola.

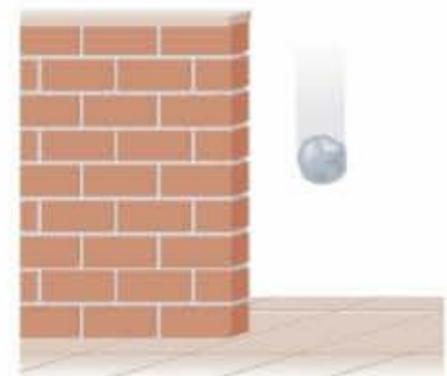
Planejamento: podemos calcular o trabalho realizado ao se levantar a bola utilizando a relação $w = F \times d$. Podemos empregar a Equação 5.1 para calcularmos a energia cinética da bola no momento do impacto e, a partir dela, a velocidade v .

Resolução: **(a)** Como a bola de boliche é elevada a uma altura maior acima do solo, sua energia potencial aumenta. Há mais energia acumulada na bola a uma altura maior do que a uma altura menor. **(b)** A bola tem massa de 5,4 kg e é elevada a uma distância de 1,6 m. Para calcular o trabalho realizado para se elevar a bola, utilizamos a Equação 5.3 e $F = m \times g$ para a força devida à gravidade:

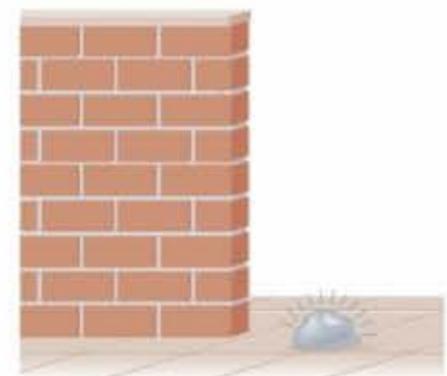
$$w = F \times d = m \times g \times d = (5,4 \text{ kg})(9,8 \text{ m/s}^2)(1,6 \text{ m}) = 85 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 85 \text{ J}$$



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5 Uma bola de argila pode ser usada para mostrar as interconversões energéticas. **(a)** Em cima do muro, a bola tem energia potencial relacionada à gravidade. **(b)** À medida que a bola cai, sua energia potencial é convertida em energia cinética. **(c)** Quando a bola toca o chão, parte da energia cinética é usada para realizar trabalho amassando a bola; o resto é liberado como calor.

¹ O símbolo Δ é normalmente usado para denotar *variação*. Por exemplo, uma variação da altura pode ser representada por Δh .

Desse modo, o jogador de boliche realizou um trabalho de 85 J para elevar a bola a uma altura de 1,6 m. (c) Quando a bola é jogada ao solo, sua energia potencial é convertida em energia cinética. No momento do impacto, suponhamos que a energia cinética seja igual ao trabalho realizado no item (b), 85 J. Assim, a velocidade v no impacto tem de ter o valor de tal forma que:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = 85 \text{ J} = 85 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$$

Podemos agora resolver essa equação para v :

$$v^2 = \left(\frac{2E_c}{m}\right) = \left(\frac{2(85 \text{ kg m}^2/\text{s}^2)}{5,4 \text{ kg}}\right) = 31,5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$v = \sqrt{31,5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 5,6 \text{ m/s}$$

Conferência: deve ser realizado trabalho no item (b) para aumentar a energia potencial da bola, o que está de acordo com nossas experiências. As unidades resolvem-se como deveriam também, nos cálculos tanto do item (b) quanto do item (c). O trabalho está em unidades de J e a velocidade de m/s. No item (c) usamos um dígito adicional no cálculo intermediário envolvendo a raiz quadrada, mas fornecemos o valor final com apenas dois algarismos significativos, como apropriado. Uma velocidade de 1 m/s é aproximadamente 2 mph; logo, a bola de boliche tem uma velocidade maior do que 10 mph no momento do impacto.

PRATIQUE

Qual é a energia cinética, em J, de (a) um átomo de ar movendo-se a uma velocidade de 650 m/s; (b) um mol de átomos de ar movendo-se a uma velocidade de 650 m/s?

Respostas: (a) $1,4 \times 10^{-20}$ J; (b) $8,4 \times 10^3$ J.

5.2 A primeira lei da termodinâmica

Verificamos que a energia potencial de um sistema pode ser convertida em energia cinética, e vice-versa. Vimos também que a energia pode ser transferida do sistema para sua vizinhança e da vizinhança de volta ao sistema nas formas de trabalho e de calor. Em geral, a energia pode ser convertida de uma forma para outra, podendo ser transferida de uma parte do universo para outra. Nossa tarefa é compreender como as variações de energia de calor ou de trabalho podem ocorrer entre um sistema e sua vizinhança. Começamos com uma das mais importantes observações da ciência: energia não pode ser criada nem destruída. Essa verdade universal, conhecida como a **primeira lei da termodinâmica**, pode ser resumida pela simples afirmativa: *A energia é conservada*. Qualquer energia perdida pelo sistema tem de ser aproveitada pela vizinhança, e vice-versa. Para aplicarmos a primeira lei quantitativamente, devemos primeiro definir mais precisamente a energia de um sistema.

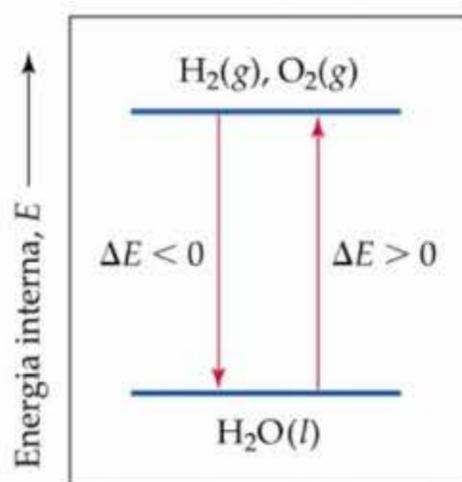


Figura 5.6 Um sistema composto de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ tem mais energia interna que um sistema composto de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. O sistema perde energia ($\Delta E < 0$) quando H_2 e O_2 são convertidos em H_2O . Ele ganha energia ($\Delta E > 0$) quando H_2O se decompõe em H_2 e O_2 .

Energia interna

Utilizaremos a primeira lei da termodinâmica para analisarmos variações de energia de sistemas químicos. Para tanto, devemos considerar todas as fontes de energia cinética e potencial no sistema. A **energia interna** do sistema é a soma de *toda* a energia cinética e potencial de todos os componentes do sistema. Para o sistema da Figura 5.3, por exemplo, a energia interna inclui os deslocamentos das moléculas de H_2 e O_2 pelo espaço, suas rotações e vibrações internas. Também inclui as energias do núcleo de cada átomo e dos elétrons constituintes. Representamos a energia interna com o símbolo E . Geralmente não sabemos o valor numérico real de E . O que esperamos saber, no entanto, é ΔE (lê-se: 'delta E'), a variação em E que acompanha uma mudança no sistema.

Imagine que iniciamos um sistema com uma energia interna inicial, E_{inicial} . O sistema sofre uma mudança, que pode envolver trabalho sendo realizado ou calor sendo transferido. Após a mudança, a energia interna final do sistema é E_{final} . Definimos a *variação* na energia interna, ΔE , como a diferença entre E_{final} e E_{inicial} .

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \quad [5.4]$$

Não precisamos necessariamente saber os valores reais de E_{final} ou E_{inicial} para o sistema. Para aplicarmos a primeira lei da termodinâmica, precisamos apenas do valor de ΔE .

Grandezas termodinâmicas como ΔE têm três partes: um número e uma unidade que juntas informam a magnitude da mudança, e um sinal que informa o sentido. Um valor *positivo* para ΔE ocorre quando $E_{\text{final}} > E_{\text{inicial}}$, indicando que o sistema ganhou energia de sua vizinhança. Um valor *negativo* para ΔE é obtido quando $E_{\text{final}} < E_{\text{inicial}}$, indicando que o sistema perdeu energia para sua vizinhança.

Em uma reação química, o estado inicial do sistema refere-se aos reagentes, e o estado final refere-se aos produtos. Quando o hidrogênio e o oxigênio formam a água, o sistema perde energia para a vizinhança na forma de calor. Em razão de o calor ser dispendido do sistema, a energia interna dos produtos é menor que a dos reagentes, e o ΔE para o processo é negativo. Assim, o *diagrama de energia* na Figura 5.6 mostra que a energia interna da mistura de H_2 e O_2 é maior do que a de H_2O .

A relação de ΔE a calor e a trabalho

Como vimos na Seção 5.1, qualquer sistema pode trocar energia com sua vizinhança na forma de calor ou na forma de trabalho. A energia interna de uma sistema muda em magnitude quando calor é adicionado ou removido do sistema ou quando trabalho é realizado nele ou por ele. Podemos utilizar essas idéias para escrever uma expressão algébrica útil da primeira lei da termodinâmica. Quando um sistema sofre qualquer mudança química ou física, a variação obtida em sua energia interna, ΔE , é dada pelo calor adicionado ou liberado do sistema, q , mais o trabalho realizado pelo ou no sistema, w :

$$\Delta E = q + w \quad [5.5]$$

Nossas experiências cotidianas nos mostram que quando calor é adicionado ao sistema ou trabalho é realizado por ele, sua energia interna aumenta. Quando calor é transferido da vizinhança para o sistema, q tem valor positivo. Do mesmo modo, quando trabalho é realizado no sistema pela vizinhança, w tem valor positivo (Figura 5.7). Antagonicamente, tanto o calor dispendido pelo sistema para a vizinhança como o calor realizado pelo sistema na vizinhança têm valores negativos, quer dizer, eles diminuem a energia interna do sistema. A relação entre os sinais de q e w e o sinal de ΔE são apresentados na Tabela 5.1.²

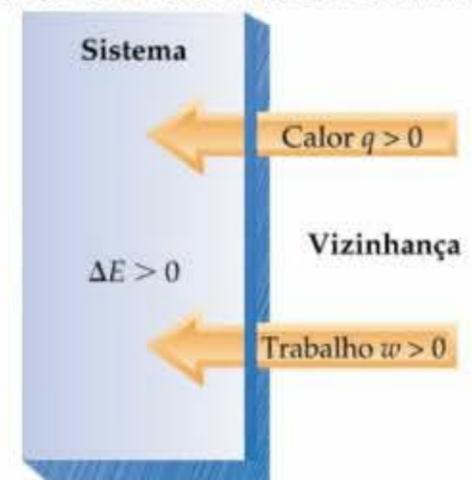


Figura 5.7 O calor, q , absorvido pelo sistema e o trabalho, w , realizado no sistema são grandezas positivas. Ambos servem para aumentar a energia interna, E , do sistema: $\Delta E = q + w$.

TABELA 5.1 Convenções de sinais utilizados e a relação entre q, w e ΔE

Convenção de sinal para q	Sinal de $\Delta E = q + w$
$q > 0$: o calor é transferido da vizinhança para o sistema	$q > 0$ e $w > 0$: $\Delta E > 0$
$q < 0$: o calor é transferido do sistema para a vizinhança	
Convenção de sinal para w	Sinal de $\Delta E = q + w$
$w > 0$: o trabalho é realizado pela vizinhança no sistema	$q > 0$ e $w < 0$: o sinal de ΔE depende dos valores absolutos de q e de w
$w < 0$: o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança	$q < 0$ e $w > 0$: o sinal de ΔE depende dos valores absolutos de q e de w
	$q < 0$ e $w < 0$: $\Delta E < 0$

COMO FAZER 5.3

Os gases hidrogênio e oxigênio, no cilindro ilustrado na Figura 5.3, são queimados. Enquanto a reação ocorre, o sistema perde 1.150 J de calor para a vizinhança. A reação faz também com que o êmbolo suba à medida que os gases quentes se expandem. O gás em expansão realiza 480 J de trabalho na vizinhança à medida que pressiona a atmosfera. Qual é a mudança na energia interna do sistema?

Solução O calor é transferido do sistema para a vizinhança, e trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança. A partir das convenções de sinal para q e w (Tabela 5.1), vemos que tanto q quanto w são negativos: $q = -1.150$ J e $w = -480$ J. Podemos calcular a mudança na energia interna, ΔE , utilizando a Equação 5.5:



FILME
Formação da água

² A Equação 5.5 é, às vezes, escrita $\Delta E = q - w$. Quando escrita de outro modo, o trabalho feito pelo sistema na vizinhança é definido como positivo. Esta convenção é usada em partículas, em muitas aplicações de engenharia, que foca o trabalho realizado pela máquina nas vizinhanças.

$$\Delta E = q + w = (-1.150 \text{ J}) + (-480 \text{ J}) = -1.630 \text{ J}$$

Vemos que 1.630 J de energia foram transferidos do sistema para a vizinhança, parte em forma de calor e parte em forma de trabalho realizado na vizinhança.

PRATIQUE

Calcule a variação da energia interna do sistema para um processo no qual ele absorve 140 J de calor da vizinhança e realiza 85 J de trabalho na vizinhança.

Resposta: +55 J

Processos endotérmicos e exotérmicos

Processos que ocorrem com absorção de calor pelo sistema são chamados **endotérmicos**. (*Endo-* é um prefixo que significa 'para dentro'.) Durante um processo endotérmico, como a fusão do gelo, o calor flui da vizinhança *para dentro* do sistema. Se nós, como partes da vizinhança, tocarmos o recipiente no qual o gelo está derretendo, ele nos passa a sensação de frio porque o calor passou de nossas mãos para o recipiente.

Um processo no qual o sistema emite calor é chamado **exotérmico**. (*Exo-* é um prefixo que significa 'para fora'.) Durante um processo exotérmico, como a combustão da gasolina, o calor flui *para fora* do sistema em direção à sua vizinhança. A Figura 5.8 mostra dois outros exemplos de reações químicas, uma endotérmica e a outra altamente exotérmica. Note que no processo endotérmico mostrado na Figura 5.8 (a) a temperatura no béquer diminui. Nesse caso, o 'sistema' são os reagentes químicos. A solução na qual eles estão dissolvidos é parte da vizinhança. O calor flui da solução, como parte da vizinhança, para os reagentes à medida que os produtos são formados, fazendo a temperatura da solução cair.



FILME

Reação da termita



ATIVIDADE

Dissolução do nitrato de amônio

Funções de estado

Apesar de normalmente não haver um meio de saber o valor preciso da energia interna de um sistema, há um valor fixo para certo quadro de condições. As condições que influenciam a energia interna incluem a temperatura e a pressão. Além disso, a energia interna total de um sistema é proporcional à quantidade total de matéria no sistema, uma vez que a energia é uma propriedade extensiva. (Seção 1.3)

Suponha que definimos nosso sistema com 50 g de água a 25 °C, como na Figura 5.9. O sistema poderia ter chegado a esse estado através do resfriamento de 50 g de água à 100 °C ou pela fusão de 50 g de gelo e, subsequentemente, o aquecimento da água a 25 °C. A energia interna da água a 25 °C é a mesma em ambos os casos. A energia interna é um exemplo da **função de estado**, uma propriedade de um sistema determinada pela especificação de sua condição ou seu estado (em termos de temperatura, pressão, localização etc.). *O valor da função de estado depende unicamente de sua atual condição, e não do histórico específico da amostra.* Uma vez que E é uma função de estado, ΔE depende tão-somente dos estados inicial e final do sistema, e não de como a mudança ocorre.

Uma analogia pode explicar a diferença entre grandezas que são funções de estado e as que não são. Imagine que você está fazendo uma viagem de Chicago para Denver. Chicago está a 596 pés acima do nível do mar; Denver está a 5.280 pés acima do nível do mar. Não importa o caminho que você escolha, a mudança na altitude será de

Figura 5.8 (a) Quando tiocianato de amônio hidróxido de bário octahidratado são misturados à temperatura ambiente, ocorre uma reação endotérmica: $2\text{NH}_4\text{SCN}(s) + \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2(aq) + 2\text{NH}_3(aq) + 10\text{H}_2\text{O}(l)$. Como resultado, a temperatura do sistema cai de aproximadamente 20 °C para -9 °C. (b) A reação de alumínio em pó com Fe_2O_3 (a reação da termita) é altamente exotérmica. A reação ocorre violentamente para formar Al_2O_3 e ferro fundido: $2\text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2\text{Fe}(l)$.



(a)



(b)

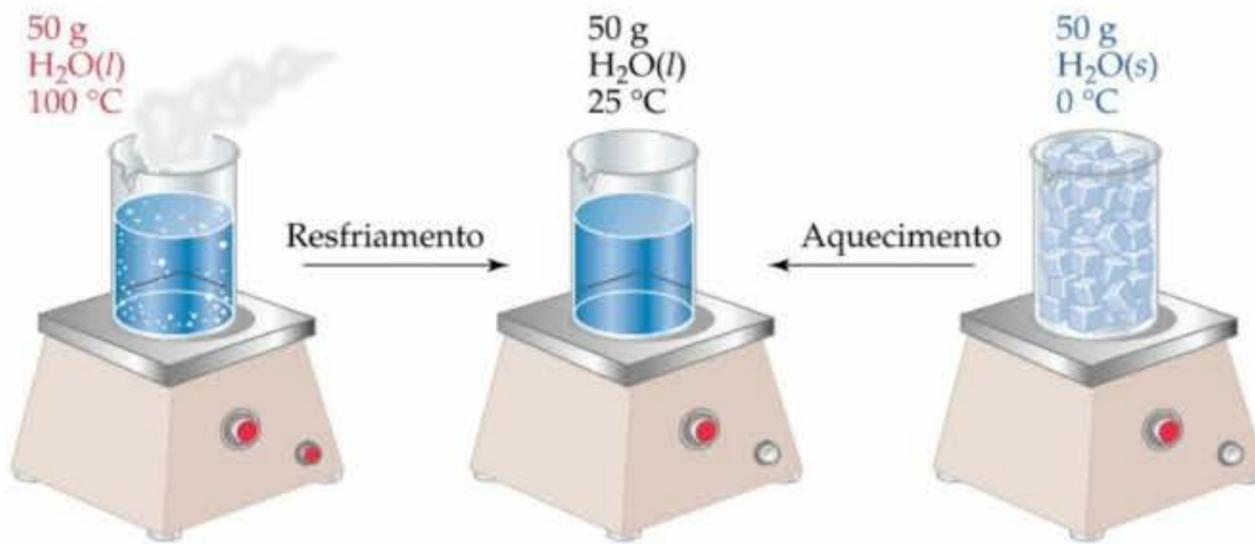


Figura 5.9 A energia interna, uma função de estado, depende apenas do estado atual do sistema, e não do caminho pelo qual o sistema chegou àquele estado. A energia interna de 50 g de água a 25 °C é a mesma do que se a água fosse resfriada de uma temperatura mais alta para 25 °C ou se fosse obtida fundindo-se 50 g de gelo e em seguida esquentando-a a 25°C.

4.684 pés. A distância que você viaja, no entanto, dependerá da rota que escolheu. A altitude é análoga a uma função de estado porque a mudança na altitude é independente do caminho trilhado. A distância viajada não é uma função de estado.

Algumas grandezas termodinâmicas, como ΔE , são funções de estado. Outras, como q e w , não são. Apesar de $\Delta E = q + w$ ser uma função de estado, as quantidades específicas de calor e trabalho produzidas durante certa mudança do estado do sistema depende da forma pela qual a mudança é efetuada, do mesmo modo que a escolha da rota entre Chicago e Denver. Mesmo que os valores individuais de q e w não sejam funções de estado, sua soma é; se a mudança do curso de um estado inicial para um final aumenta o valor de q , ela também diminuirá o valor de w exatamente na quantidade, e assim por diante.

Podemos ilustrar esse princípio com o exemplo mostrado na Figura 5.10, na qual consideramos duas formas possíveis de descarregar uma pilha de lanterna à temperatura constante. Se a pilha entra em curto-circuito através de uma bobina de fios, nenhum trabalho é executado porque nada é movido contra uma força. Toda a energia da pilha é perdida na forma de calor. (A bobina de fios se aquecerá e liberará calor para o ar da vizinhança.) Por outro lado, se a bateria é utilizada para fazer um pequeno motor girar, a descarga da pilha produz calor. Parte do calor também será liberada, apesar de não ser em tanta quantidade como no caso da pilha ao entrar em curto-circuito. As magnitudes de q e w são diferentes para esses dois casos. Se os estados inicial e final da bateria forem idênticos em ambos os casos, no entanto, $\Delta E = q + w$ deve ser o mesmo nos dois casos porque ΔE é uma função de estado.



ANIMAÇÃO

Trabalho de expansão de um gás

5.3 Entalpia

As mudanças químicas podem resultar na liberação ou absorção de calor, como ilustrado na Figura 5.8. Elas também podem provocar a realização de trabalho, tanto no próprio sistema como no sistema na vizinhança. A relação entre mudança química e trabalho elétrico é importante; vamos abordá-la com detalhes no Capítulo 20 —

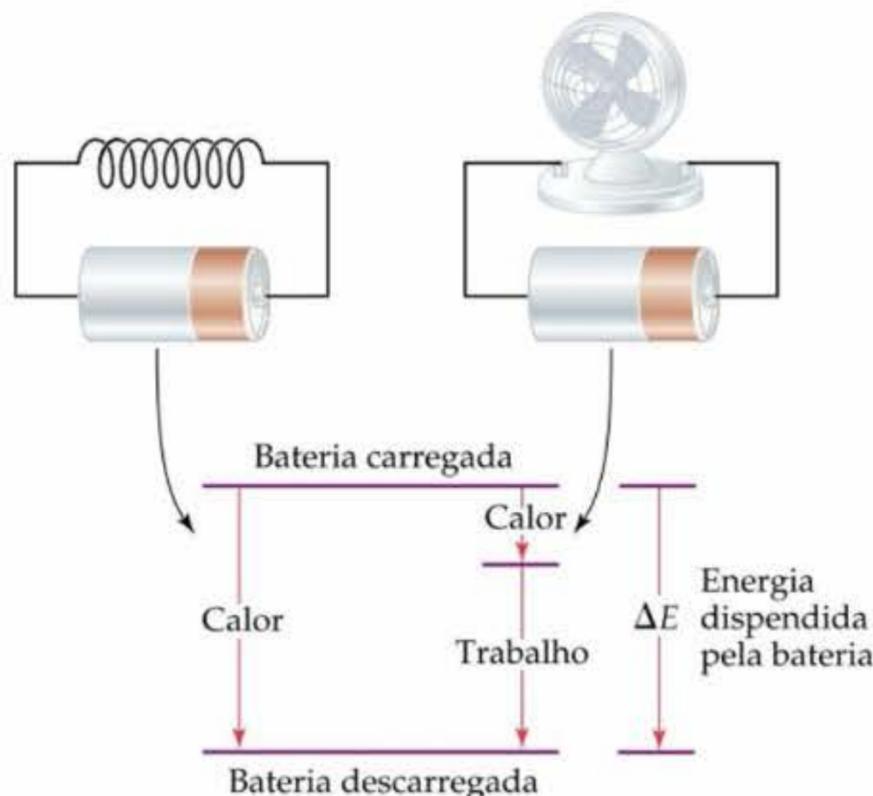
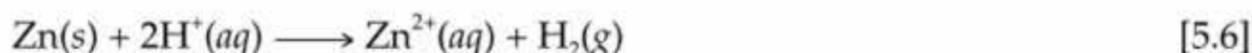


Figura 5.10 A quantidade de calor e trabalho transferidos entre o sistema e a vizinhança depende do modo pelo qual o sistema vai de um estado a outro. (a) Uma pilha conectada por um fio perde energia para a vizinhança na forma de calor; nenhum trabalho é realizado. (b) A pilha descarregada através de um motor dispende energia na forma de trabalho (para fazer o ventilador rodar) bem como na forma de calor. O valor de ΔE é o mesmo para ambos os processos, mas o valor de q e de w são diferentes.

Eletroquímica. Mais comumente, no entanto, a única forma de trabalho produzido pela mudança química é o trabalho mecânico. Normalmente realizamos reações no laboratório à pressão (atmosférica) constante. Sob essas circunstâncias o trabalho mecânico ocorre quando um gás é produzido ou consumido na reação. Considere, por exemplo, a reação do zinco metálico com uma solução de ácido clorídrico:



Se realizarmos essa reação na capela de gases em uma proveta aberta, podemos ver a evolução do gás hidrogênio, mas pode não ser óbvio que seja realizado trabalho. Todavia, o gás hidrogênio produzido tem de se expandir contra a atmosfera existente. Podemos ver isso com mais clareza ao conduzirmos a reação em um recipiente fechado à pressão constante, como ilustrado na Figura 5.11. Neste aparelho, o êmbolo sobe ou desce para manter uma pressão constante no recipiente da reação. Se assumirmos, para simplificação, que o êmbolo não tem peso, a pressão no aparelho é a mesma do exterior, ou seja, pressão atmosférica normal. À medida que a reação ocorre, forma-se gás H_2 e o êmbolo sobe. O gás dentro do balão está dessa forma, realizando trabalho na vizinhança ao levantar o êmbolo contra a força da pressão atmosférica que o pressiona para baixo. Este tipo de trabalho é chamado **trabalho de pressão** \times **volume** (ou trabalho PV). Quando a pressão é constante, como em nosso exemplo, o trabalho de pressão \times volume é dado por:

$$w = -P \Delta V \quad [5.7]$$

onde ΔV representa a variação no volume. Quando a mudança no volume é positiva, como em nosso exemplo, o trabalho realizado pelo sistema é negativo. Isto é, o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança. O quadro "Um olhar mais atento" abordará o trabalho de pressão \times volume mais detalhadamente, mas tudo o que você precisa saber agora é a Equação 5.7, que se aplica a processos que ocorrem à pressão constante. Abordaremos de maneira mais abrangente as propriedades dos gases no Capítulo 10.

A função termodinâmica chamada **entalpia** (da palavra grega *enthalpein*, que significa 'aquecer') responde pelo fluxo de calor nas mudanças químicas que ocorrem à pressão constante quando nenhuma forma de trabalho é realizada a não ser trabalho PV .

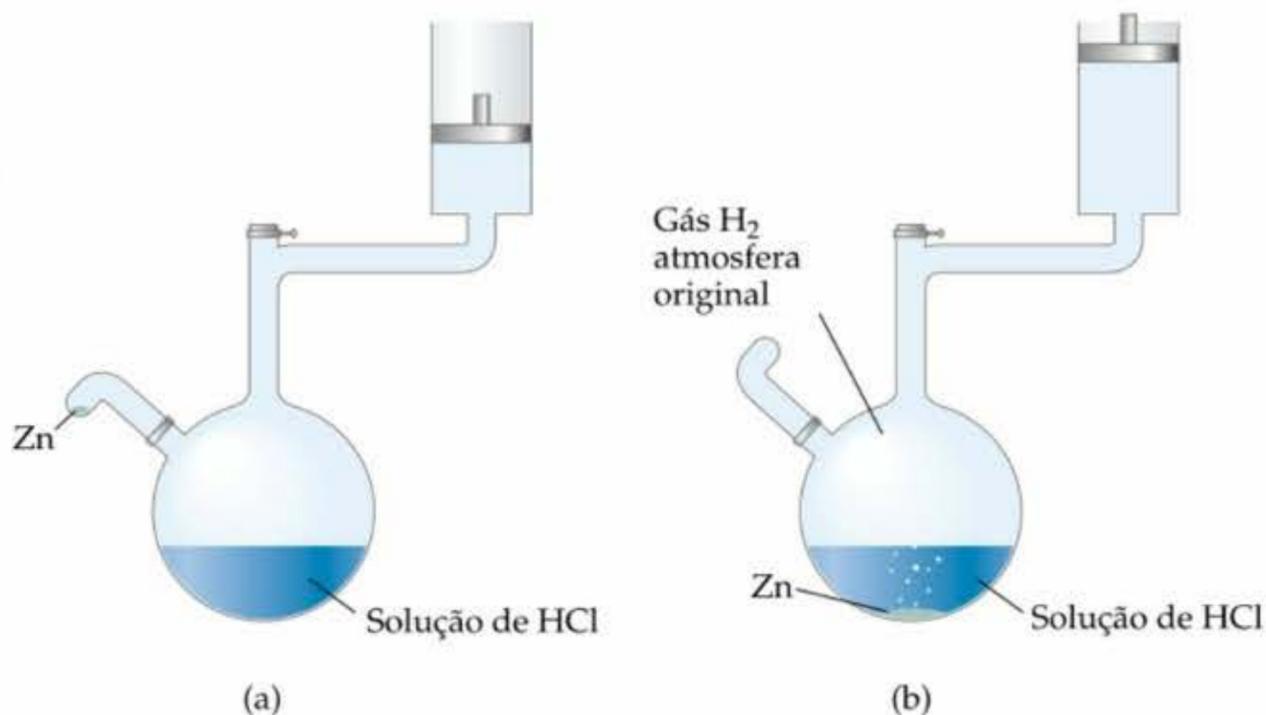
A entalpia, que representamos pelo símbolo H , é igual à energia interna mais o produto da pressão pelo volume do sistema:

$$H = E + PV \quad [5.8]$$

A entalpia é uma função de estado porque a energia interna, a pressão e o volume o são também. Agora suponha que uma mudança ocorra à pressão constante. Então:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P \Delta V \end{aligned} \quad [5.9]$$

Figura 5.11 (a) A reação de zinco metálico com ácido clorídrico é conduzida à pressão constante. A pressão no frasco de reação é igual à pressão atmosférica. (b) Quando o zinco é adicionado à solução ácida, o gás hidrogênio é liberado. Ele realiza trabalho na vizinhança, levantando o êmbolo contra a pressão atmosférica para manter a pressão constante dentro do frasco de reação.



Isto é, a variação na entalpia é dada pela variação da energia interna mais o produto da pressão constante pela variação de volume. O trabalho de expansão de um gás é dado por $w = -P \Delta V$, logo podemos substituir $-w$ por $P \Delta V$ na Equação 5.9. Além disso, a partir da Equação 5.5 podemos substituir $q + w$ por ΔE , fornecendo para ΔH

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = q_p + w - w = q_p \quad [5.10]$$

onde o subscrito P no calor, q , enfatiza variações à pressão constante. A variação de entalpia, portanto, é igual ao calor obtido ou dispendido à pressão constante. Como q_p é algo que podemos medir ou calcular rapidamente e uma vez que muitas das mudanças químicas de nosso interesse ocorrem à pressão constante, a entalpia é uma função mais útil do que a energia interna. Para a maioria das reações, a diferença entre o ΔH e o ΔE é pequena porque $P \Delta V$ é pequeno.

Quando ΔH é positivo (ou seja, quando q_p é positivo), o sistema ganhou calor da vizinhança (Tabela 5.1), caracterizando-se um processo endotérmico. Quando ΔH é negativo, o sistema liberou calor para a vizinhança, caracterizando-se um processo exotérmico. Esses casos estão representados na Figura 5.12. Uma vez que H é uma função de estado, ΔH (que é igual a q_p) depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não de como a variação ocorre. À primeira vista essa afirmativa pode parecer contradizer nossa abordagem na Seção 5.2, onde dissemos que q não é uma função de estado. Entretanto, não há contradição porque a relação entre ΔH e calor têm a limitação peculiar da pressão constante.

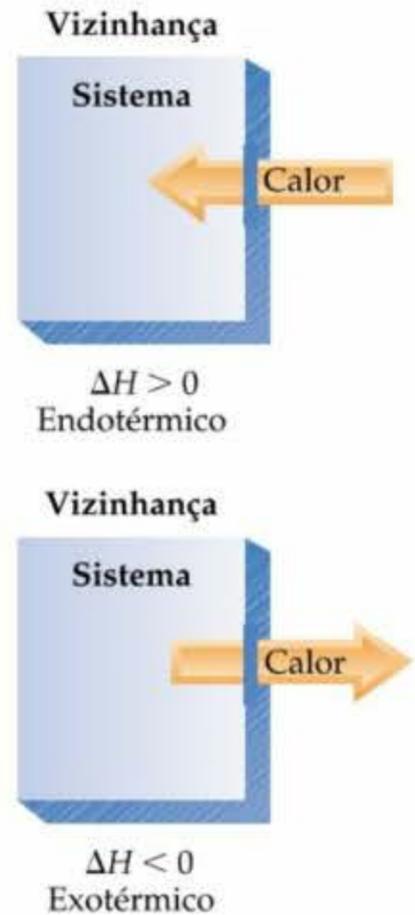


Figura 5.12 (a) Se o sistema absorve calor, ΔH será positivo ($\Delta H > 0$). (b) Se o sistema perde calor, ΔH será negativo ($\Delta H < 0$).



Um olhar mais de perto Energia, entalpia e trabalho PV

Em química estamos interessados principalmente em dois tipos de trabalho: o elétrico e o mecânico, realizados pela expansão de gases. Focalizaremos aqui apenas o último, chamado pressão — volume, ou trabalho PV . Os gases em expansão no cilindro de um motor de automóvel realizam trabalho PV no pistão; esse trabalho eventualmente movimentará as rodas. Os gases em expansão em um frasco de reação aberto realizam trabalho PV na atmosfera. Esse trabalho não realiza nada no sentido prático, mas temos de nos manter informados de todo trabalho, útil ou não, ao monitorarmos as variações de energia de um sistema.

Imagine um gás confinado em um cilindro com um pistão móvel com área da seção transversal A (Figura 5.13). Uma força para baixo, F , age sobre o pistão. A pressão, P , no gás é a força por área: $P = F/A$. Suponhamos que o pistão tenha peso desprezível e que a única pressão atuando sobre ele seja a pressão atmosférica relativa ao peso da atmosfera da Terra, a qual admitiremos ser constante.

Considere que o gás no cilindro expanda-se, e o pistão desloque uma distância, Δh . Da Equação 5.3, a quantidade de trabalho realizada pelo sistema é igual à distância deslocada multiplicada pela força que atua sobre o pistão:

$$\text{Quantidade de trabalho} = \text{força} \times \text{distância} = F \times \Delta h \quad [5.11]$$

Podemos reorganizar a definição de pressão, $P = F/A$, para $F = P \times A$. Além disso, a variação de volume, ΔV , resultante do movimento do pistão, é o produto da área da seção transversal do pistão pela distância em que ele se movimenta: $\Delta V = A \times \Delta h$. Substituindo a Equação 5.11, temos:

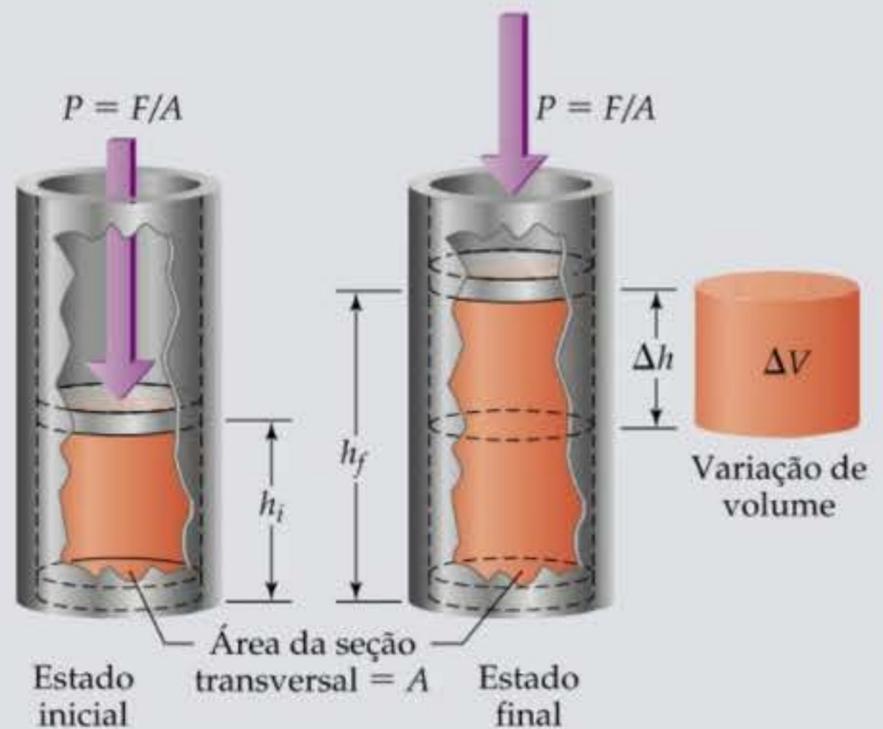


Figura 5.13 Um pistão em movimento realiza trabalho na vizinhança. A quantidade de trabalho realizada é $w = -P \Delta V$.

$$\begin{aligned} \text{Quantidade de trabalho} &= F \times \Delta h = P \times A \times \Delta h \\ &= P \times \Delta V \end{aligned}$$

Como o sistema (gás confinado) está realizando trabalho na vizinhança, o sinal do trabalho é negativo:

$$w = -P \Delta V \quad [5.12]$$

Se o trabalho PV é o único que pode ser realizado, podemos substituir a Equação 5.12 na Equação 5.5 para fornecer:

$$\Delta E = q + w = q - P \Delta V \quad [5.13]$$

Quando a reação é realizada em um recipiente de volume constante ($\Delta V = 0$), o calor transferido é igual à variação da energia interna:

$$\Delta E = q_V \text{ (volume constante)} \quad [5.14]$$

O índice inferior V indica que o volume é constante.

A maioria das reações é realizada sob condições de pressão constante. Nesse caso, a Equação 5.13 torna-se:

$$\begin{aligned} \Delta E &= q_p - P \Delta V \text{ ou} \\ q_p &= \Delta E + P \Delta V \text{ (pressão constante)} \end{aligned} \quad [5.15]$$

Mas vemos, a partir da Equação 5.9, que o lado direito da Equação 5.15 é justamente a variação de entalpia sob condições de pressão constante.

Resumindo, a variação na energia interna mede o calor obtido ou dispendido a volume constante; a variação de entalpia mede o calor dispendido ou obtido à pressão constante. A diferença entre ΔE e ΔH é a quantidade de trabalho PV realizado pelo sistema quando o processo ocorre à pressão constante, $-P \Delta V$. A variação de volume acompanhando muitas reações é próxima de zero, o que faz $P \Delta V$ e, conseqüentemente, a diferença entre ΔE e ΔH ser pequena. Geralmente, é satisfatório usar ΔH como uma medida de variação de energia durante a maioria dos processos químicos.

COMO FAZER 5.4

Indique o sinal da variação de entalpia, ΔH , em cada um dos seguintes processos realizados sob pressão atmosférica e informe se o processo é endotérmico ou exotérmico: **(a)** um cubo de gelo se derrete; **(b)** 1 g de butano (C_4H_{10}) é queimado em oxigênio suficiente para a completa combustão em CO_2 e H_2O ; **(c)** uma bola de boliche cai de uma altura de 2,4 metros em um balde de areia.

Solução

Análise: nosso objetivo é determinar se ΔH em cada caso é positivo ou negativo. Para tal, temos de identificar o sistema corretamente.

Planejamento: devemos supor que em cada caso o processo ocorra à pressão constante. A variação de entalpia, assim, é igual à quantidade de calor absorvido ou liberado em cada processo. Os processos nos quais o calor é absorvido são endotérmicos; os que liberam calor são exotérmicos.

Resolução: no item (a) a água que produz o cubo de gelo é o sistema. O cubo de gelo absorve calor da vizinhança ao derreter, então q_p é positivo e o processo, endotérmico. Em (b) o sistema é 1 g de butano e o oxigênio necessário para a sua combustão. A combustão de butano em oxigênio libera calor, de forma que q_p é negativo e o processo é exotérmico. No item (c) a bola de boliche é o sistema. Ela perde energia potencial quando cai de uma altura de 2,4 m em um balde de areia. Para onde foi a energia potencial? Primeiro ela se transformou em energia cinética de movimento, mas, ao entrar em repouso na areia, a energia cinética de movimento da bola é convertida em calor, que é absorvido pela vizinhança da bola de boliche. Assim, q_p é negativo, e o processo, exotérmico.

PRATIQUE

Suponha que confinamos 1 g de butano e oxigênio suficiente para sua completa combustão em um cilindro como o da Figura 5.13. O cilindro é perfeitamente isolado, de modo que nenhum calor possa escapar para a vizinhança. Uma faísca inicia a combustão do butano, que forma dióxido de carbono e vapor de água. Se utilizássemos esse instrumento para medir a variação de entalpia da reação, o êmbolo subiria, cairia ou permaneceria imóvel?

Resposta: O êmbolo deve mover-se para manter uma pressão constante no cilindro. Uma vez que os produtos contêm mais moléculas de gás do que os reagentes, como mostrado pela equação balanceada:



o êmbolo subiria para dar espaço às moléculas adicionais de gás. Além disso, o calor é despreendido, fazendo com que o êmbolo suba para permitir a expansão dos gases em razão do aumento da temperatura.

5.4 Entalpias de reação

Como $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$, a variação de entalpia de uma reação química é dada pela entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes:

$$\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes}) \quad [5.16]$$



ATIVIDADE
Entalpia de soluções

A variação de entalpia que acompanha uma reação é chamada **entalpia de reação** ou simplesmente *calor de reação*, sendo algumas vezes escrita como ΔH_r , onde 'r' é uma abreviatura normalmente utilizada para 'reação'.

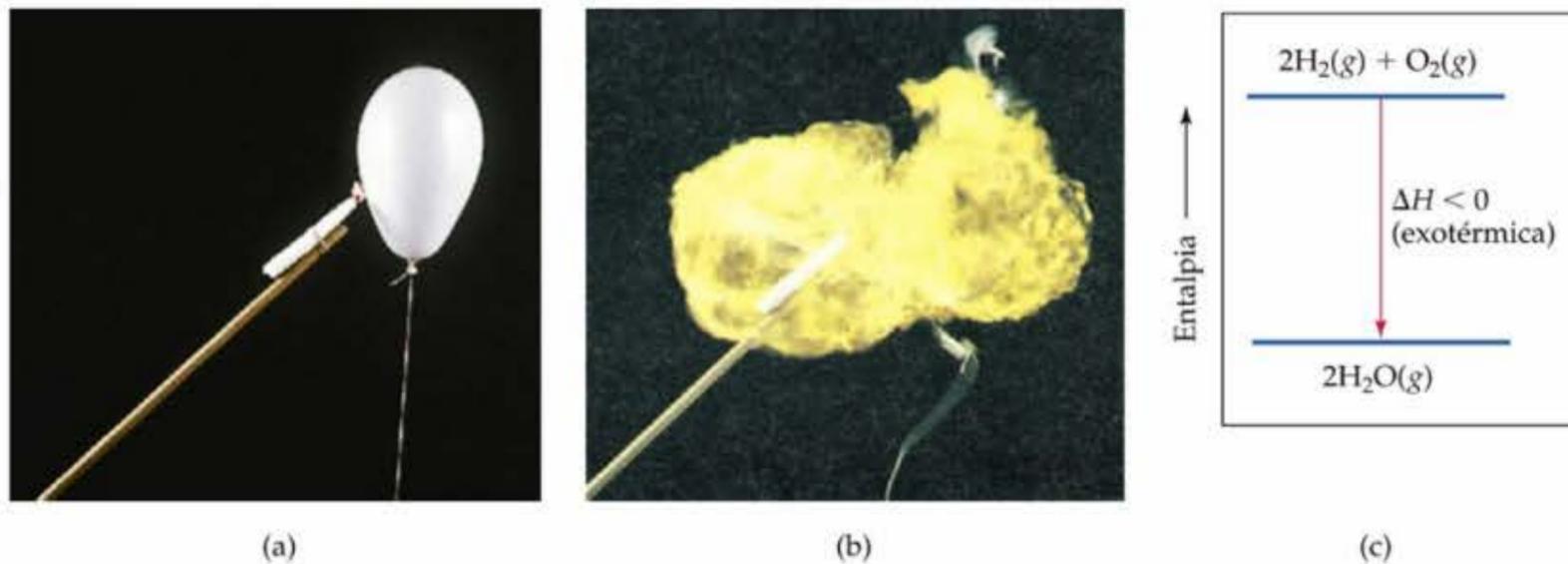
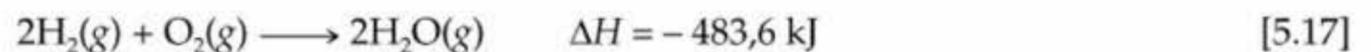


Figura 5.14 (a) Uma vela é mantida próxima a um balão cheio com gás hidrogênio e gás oxigênio. (b) O $\text{H}_2(\text{g})$ incendeia-se, reagindo com $\text{O}_2(\text{g})$ para formar $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. A explosão resultante produz uma bola de chama amarela. O sistema fornece calor para a vizinhança. (c) O diagrama de entalpia para a reação.

A combustão do hidrogênio é mostrada na Figura 5.14. Quando a reação é controlada para que 2 mols de $\text{H}_2(\text{g})$ se queimem para formar 2 mols de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à pressão constante, o sistema libera 483,6 kJ de calor. Podemos resumir essa informação como:



O ΔH é negativo, formando a reação exotérmica. Note que ΔH é indicado ao final da equação balanceada, sem mencionar explicitamente as quantidades de produtos químicos envolvidos. Em tais casos, os coeficientes na equação balanceada representam a quantidade de matéria de reagentes e produtos produzindo a variação de entalpia associada. As equações químicas balanceadas que mostram a variação de entalpia associada dessa forma são chamadas *equações termoquímicas*.

A variação de entalpia que acompanha uma reação pode também ser representada em um *diagrama de entalpia* como o mostrado na Figura 5.14 (c). Como a combustão de $\text{H}_2(\text{g})$ é exotérmica, a entalpia dos produtos na reação é mais baixa que a entalpia dos reagentes. A entalpia do sistema é mais baixa após a reação porque a energia foi dispendida na forma de calor liberado para a vizinhança.

A reação de hidrogênio com oxigênio é altamente exotérmica (ΔH é negativo e tem um valor absoluto grande) e ocorre rapidamente depois de iniciada. Também pode ocorrer com violência explosiva, como demonstrado pelas desastrosas explosões do dirigível alemão *Hindenburg*, em 1937 (Figura 5.15), e do ônibus espacial *Challenger*, em 1986.

As diretrizes a seguir são úteis quando são usados equações termoquímicas e diagramas de entalpia:

1. *A entalpia é uma propriedade extensiva*. Portanto, a magnitude do ΔH é diretamente proporcional à quantidade de reagente consumida no processo. Para a combustão do metano a formar dióxido de carbono e água líquida,

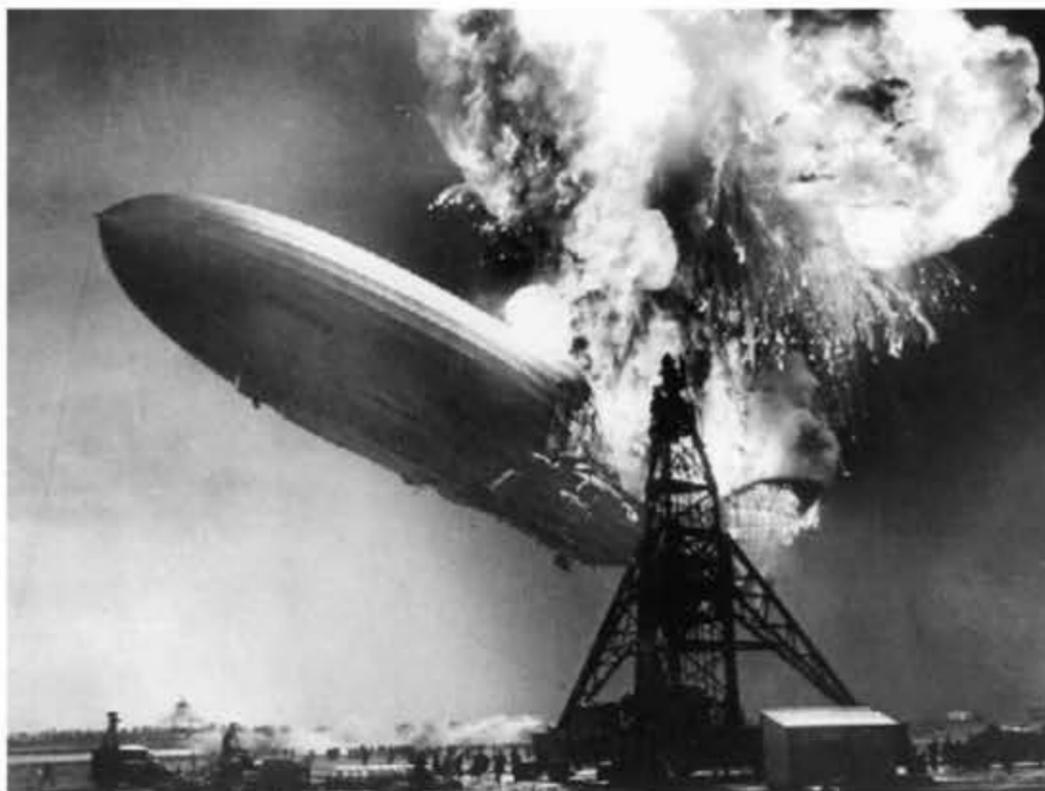


Figura 5.15 A queima do dirigível *Hindenburg*, cujo interior continha hidrogênio, em Lakehurst, Nova Jersey, em maio de 1937. Esta foto foi tirada apenas 22 segundos depois que a primeira explosão ocorreu. Essa tragédia levou à interrupção do uso do hidrogênio como gás flutuante em tais embarcações. Os pequenos dirigíveis da atualidade contêm hélio, que não é tão flutuante quanto o hidrogênio, porém não é inflamável.

por exemplo, são produzidos 890 kJ de calor quando 1 mol de CH_4 sofre combustão em um sistema à pressão constante:



Como a combustão de 1 mol de CH_4 com 2 mols de O_2 libera 890 kJ de calor, a combustão de 2 mols de CH_4 com 4 mol de O_2 libera duas vezes mais calor, 1.780 kJ.

COMO FAZER 5.5

Qual quantidade de calor é liberada quando 4,50 g de gás metano são queimados em um sistema à pressão constante? (Use a informação fornecida na Equação 5.18.)

Solução

Análise: o objetivo é calcular o calor produzido quando uma quantidade específica de gás metano sofre combustão.

Planejamento: de acordo com a Equação 5.18, 890 kJ são produzidos quando 1 mol de CH_4 é queimado à pressão constante ($\Delta H = -890 \text{ kJ}$). Podemos tratar essa informação como uma relação estequiométrica: 1 mol de $\text{CH}_4 \cong -890 \text{ kJ}$. Para utilizar essa relação, no entanto, temos de converter gramas de CH_4 em quantidade de matéria de CH_4 .

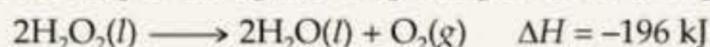
Resolução: somando-se os pesos atômicos do C e de 4H, temos que 1 mol de $\text{CH}_4 = 16,0 \text{ g}$ de CH_4 . Desse modo, podemos utilizar os fatores de conversão apropriados para converter gramas de CH_4 em quantidade de matéria de CH_4 para quilojoules:

$$\text{Calor} = (4,50 \text{ g CH}_4) \left(\frac{1 \text{ mols de CH}_4}{16,0 \text{ g CH}_4} \right) \left(\frac{-890 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de CH}_4} \right) = -250 \text{ kJ}$$

Conferência: o sinal negativo indica que 250 kJ são liberados pelo sistema para a vizinhança.

PRATIQUE

O peróxido de hidrogênio pode se decompor em água e oxigênio por meio da seguinte reação:



Calcule o valor de q quando 5,00 g de $\text{H}_2\text{O}_2(l)$ se decompõem à pressão constante.

Resposta: - 14,4 kJ

2. A variação de entalpia para uma reação é igual em valores absolutos, mas oposta em sinais para o ΔH da reação inversa. Por exemplo, quando a Equação 5.18 é invertida, o ΔH para o processo é +890 kJ:

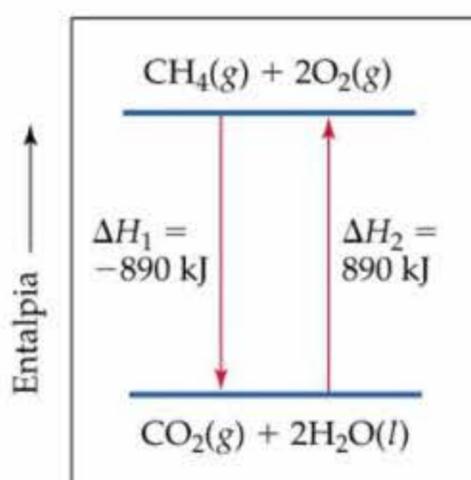
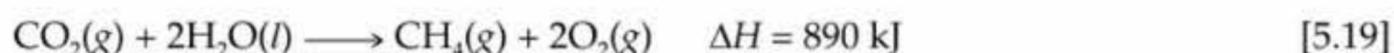


Figura 5.16 Inverter uma reação muda o sinal, mas não muda a magnitude da variação de entalpia: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.

Ao invertermos uma reação, invertemos os papéis dos produtos e dos reagentes; desse modo, os reagentes em uma reação se tornam os produtos da reação inversa, e assim por diante. Tomando como base a Equação 5.16, podemos ver que a inversão dos produtos e reagentes leva ao mesmo valor absoluto, mas a uma inversão no sinal de ΔH . Essa relação é representada para as equações 5.18 e 5.19 na Figura 5.16.

3. A variação de entalpia para uma reação depende do estado dos reagentes e dos produtos. Se o produto da combustão do metano (Equação 5.18) fosse H_2O gasoso em vez de H_2O líquido, o ΔH seria -802 kJ no lugar de -890 kJ. Menos calor estaria disponível para ser transferido para a vizinhança porque a entalpia de $\text{H}_2\text{O}(g)$ é maior que a de $\text{H}_2\text{O}(l)$. Uma forma de se verificar isso é imaginar que o produto é inicialmente água líquida. A água líquida deve ser convertida em vapor de água, e a conversão de 2 mols de $\text{H}_2\text{O}(l)$ para 2 mols de $\text{H}_2\text{O}(g)$ é um processo endotérmico que absorve 88 kJ:



É importante especificar os estados dos reagentes e produtos em equações termoquímicas. Além disso, geralmente admitiremos que reagentes e produtos estão à mesma temperatura, 25 °C, a não ser que indicado de outra forma.

Há várias situações em que é importante conhecer a variação de entalpia associada a um dado processo químico. Como veremos nas seções seguintes, ΔH_r pode ser determinado diretamente pelo experimento ou calculado a partir das variações de entalpia conhecidas de outras reações, invocando a primeira lei da termodinâmica.



Estratégias na química Usando a entalpia como um guia

Se você segura um tijolo no ar e o larga, ele cairá à medida que a força da gravidade o puxar em direção à Terra. Um processo termodinamicamente favorável de acontecer, como a queda de um tijolo, é chamado processo *espontâneo*.

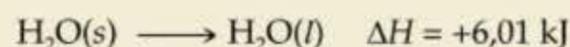
Muitos processos químicos também são termodinamicamente favoráveis, ou espontâneos. Por 'espontâneo' não queremos dizer que a reação formará produtos sem intervenção. Esse pode ser o caso, mas geralmente alguma energia tem de ser fornecida para se conseguir que o processo se inicie. A variação de energia em uma reação fornece uma indicação da probabilidade de a reação ser espontânea. A combustão de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$, por exemplo, é um processo altamente exotérmico:



O gás hidrogênio e o gás oxigênio podem coexistir indefinidamente em um volume sem ocorrer reação perceptível, como na Figura 5.14 (a). Entretanto, uma vez iniciada, a energia é rapidamente transferida do sistema (os reagentes) para a vizinhança. À medida que a reação prossegue, grandes quantidades de calor são liberadas, o que aumenta muito a temperatura dos reagentes e dos produtos. Assim, o sistema perde entalpia transferindo o calor para a vizinhança. (Lembre-se da primeira lei da termodinâmica: a energia total do sistema mais a da vizinhança não mudarão; a energia é conservada.)

Entretanto, a variação de entalpia não é o único fato a ser levado em consideração na espontaneidade das reações,

nem é um guia perfeitamente seguro. Por exemplo, a fusão do gelo é um processo endotérmico:



Mesmo esse processo sendo endotérmico, é espontâneo a temperaturas acima do ponto de congelamento da água (0 °C). O processo reverso, o congelamento da água, é espontâneo a temperaturas abaixo de 0 °C. Portanto, sabemos que o gelo à temperatura ambiente se fundirá e a água colocada em um congelador a -20 °C virará gelo; ambos os processos são espontâneos, mesmo um sendo o inverso do outro. No Capítulo 19 abordaremos a espontaneidade dos processos de maneira mais completa. Veremos por que um processo pode ser espontâneo a certa temperatura, mas não em outra, como, nesse caso, para a transformação da água em gelo.

Entretanto, apesar desses fatores complicadores, você deve prestar atenção às variações de entalpia nas reações. Como observação geral, quando a variação de energia é grande, ela é o fator predominante na determinação da espontaneidade. Portanto, reações para as quais o ΔH é *grande e negativo* tendem a ser espontâneas. Reações para as quais o ΔH é *grande e positivo* tendem a ser espontâneas no sentido inverso. Existem inúmeras maneiras pelas quais a entalpia de uma reação pode ser estimada; a partir dessas estimativas, a possibilidade de a reação ser termodinamicamente favorável pode ser prevista.

5.5 Calorimetria

O valor de ΔH pode ser determinado experimentalmente pela medida do fluxo de calor que acompanha uma reação à pressão constante. Quando o calor flui para dentro ou para fora de uma substância, a temperatura da substância varia. Experimentalmente, podemos determinar o fluxo de calor associado a uma reação química medindo a variação de temperatura produzida. A medição do fluxo de calor é a **calorimetria**; o aparelho utilizado para medir o fluxo de calor chama-se **calorímetro**.

Capacidade calorífica e calor específico

Os objetos podem emitir ou absorver calor: o carvão incandescente emite calor na forma de energia radiante; uma bolsa de gelo absorve calor quando é colocada sobre um tornozelo inchado. A emissão ou absorção de calor faz com que um objeto varie sua temperatura. A variação de temperatura ocorrida em um objeto quando ele absorve certa quantidade de energia é determinada por sua **capacidade calorífica**. A capacidade calorífica de um objeto é a quantidade de calor necessária para aumentar sua temperatura em 1 K (ou 1 °C). Quanto maior a capacidade calorífica, maior o calor necessário para produzir determinado aumento de temperatura.

Para substâncias puras, a capacidade calorífica é geralmente dada para uma quantidade específica de substância. A capacidade calorífica de 1 mol de substância é chamada sua **capacidade calorífica molar**. A capacidade calo-

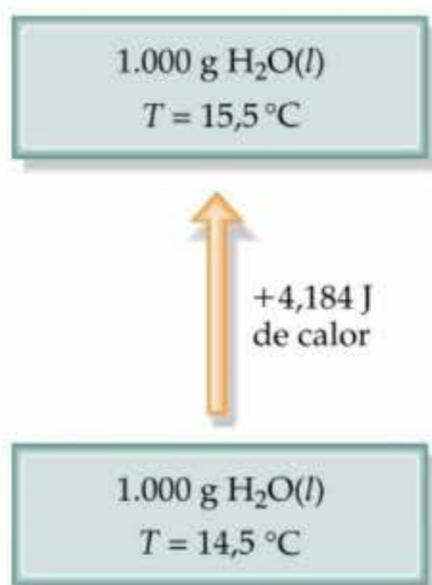


Figura 5.17 O calor específico indica a quantidade de calor que deve ser fornecida a 1 g de certa substância para aumentar sua temperatura em 1 K (ou °C). Os calores específicos podem variar ligeiramente com a temperatura, de forma que, para medidas exatas, a temperatura é especificada. Por exemplo, o calor específico da $\text{H}_2\text{O}(l)$ a $14,5^\circ\text{C}$ é $4,184 \text{ J/g K}$; o fornecimento de $4,184 \text{ J}$ de calor aumenta a temperatura da água para $15,5^\circ\text{C}$. Essa quantidade de energia define a caloria: $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

rífica de 1 g de substância é chamada *capacidade calorífica específica*, ou simplesmente **calor específico** (Figura 5.17). O calor específico de uma substância pode ser determinado experimentalmente medindo-se a variação de temperatura, ΔT , que uma massa conhecida, m , da substância sofre ao ganhar ou perder certa quantidade específica de calor, q :

$$\begin{aligned} \text{Calor específico} &= \frac{\text{(quantidade de calor transferido)}}{\text{(gramas da substância)} \times \text{(variação da temperatura)}} \\ &= \frac{q}{m \times \Delta T} \end{aligned} \quad [5.21]$$

Por exemplo, são necessários 209 J para aumentar a temperatura de $50,0 \text{ g}$ de água em $1,00 \text{ K}$. Logo, o calor específico da água é:

$$\text{Calor específico} = \frac{209 \text{ J}}{(50,0 \text{ g})(1,00 \text{ K})} = 4,18 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Uma variação de temperatura em kelvins é igual em valor à variação de temperatura em graus Celsius: ΔT em K = ΔT em °C. (Seção 1.4) Quando a amostra ganha calor (q positivo), a temperatura da amostra aumenta (ΔT positivo).

Os calores específicos de várias substâncias são indicados na Tabela 5.2. Observe que o calor específico da água líquida é maior do que o das outras substâncias relacionadas.

TABELA 5.2 Calores específicos de algumas substâncias a 298 K

Elementos		Compostos	
Substância	Calor específico (J/g K)	Substância	Calor específico (J/g K)
$\text{N}_2(g)$	1,04	$\text{H}_2\text{O}(l)$	4,18
$\text{Al}(s)$	0,90	$\text{CH}_4(g)$	2,20
$\text{Fe}(s)$	0,45	$\text{CO}_2(g)$	0,84
$\text{Hg}(l)$	0,14	$\text{CaCO}_3(s)$	0,82

Por exemplo, ele é aproximadamente cinco vezes maior que o do alumínio metálico. O alto calor específico da água afeta o clima da Terra porque ele mantém as temperaturas dos oceanos relativamente resistentes às variações. É também muito importante para a manutenção de temperatura constante em nossos corpos, como será discutido no quadro “A química e a vida”, mais ao final deste capítulo.

Podemos calcular a quantidade de calor que uma substância ganhou ou perdeu utilizando seu calor específico junto com sua massa medida e a variação de temperatura. Ao reordenarmos a Equação 5.21, temos:

$$q = (\text{calor específico}) \times (\text{gramas da substância}) \times \Delta T \quad [5.22]$$

COMO FAZER 5.6

(a) Qual a quantidade de calor necessária para aquecer 250 g de água (aproximadamente um copo) de 22°C (mais ou menos a temperatura ambiente) até aproximadamente seu ponto de ebulição, 98°C ? O calor específico da água é $4,18 \text{ J/g K}$. (b) Qual é a capacidade calorífica molar da água?

Solução

Análise: no item (a) temos de encontrar a quantidade total de calor necessária para aquecer a amostra de água. No item (b) temos de calcular a capacidade calorífica molar da água.

Planejamento: sabemos a quantidade total de água e o calor específico (isto é, a capacidade calorífica por grama) de água. Com isso e a variação total de temperatura envolvida, podemos calcular a quantidade de calor.

Resolução: a água sofre uma variação de temperatura de $\Delta T = 98^\circ\text{C} - 22^\circ\text{C} = 76^\circ\text{C} = 76\text{ K}$. Usando a Equação 5.22, temos

$$q = (\text{calor específico da H}_2\text{O}) \times (\text{gramas de H}_2\text{O}) \times \Delta T \\ = (4,18\text{ J/g K})(250\text{ g})(76\text{ K}) = 7,9 \times 10^4\text{ J}$$

(b) A capacidade calorífica molar é a capacidade calorífica de 1 mol de substância. Utilizando os pesos atômicos do hidrogênio e do oxigênio, temos que 1 mol de $\text{H}_2\text{O} = 18,0\text{ g}$ de H_2O . A partir do calor específico dado no item (a), temos:

$$\text{Capacidade calorífica molar} = 4,18\text{ J/g K} \left(\frac{18,0\text{ g}}{1\text{ mol}} \right) = 75,2\text{ J/mol K}$$

PRATIQUE

(a) Grandes camadas de pedras são utilizadas em algumas residências com aquecimento solar para armazenar calor. Suponha que o calor específico das pedras seja $0,82\text{ J/g K}$. Calcule a quantidade de calor absorvido por $50,0\text{ kg}$ de pedras se sua temperatura aumentar 12°C . (b) Qual variação de temperatura essas pedras sofreriam se elas emitissem 450 kJ de calor?

Respostas: (a) $4,9 \times 10^5\text{ J}$; (b) $11\text{ K} = 11^\circ\text{C}$ de redução.



Figura 5.18 Calorímetro de copo de café, no qual as reações ocorrem a pressão constante.

Calorimetria a pressão constante

As técnicas e os equipamentos aplicados em calorimetria dependem da natureza do processo estudado. Para muitas reações, como as que ocorrem em solução, é fácil controlar a pressão para que ΔH seja medido diretamente. (Lembre-se de que $\Delta H = q_p$.) Apesar de os calorímetros utilizados para trabalhos altamente acurados serem instrumentos de precisão, um calorímetro bem simples, do tipo 'copo de isopor', como mostrado na Figura 5.18, é muito utilizado em laboratórios de química geral para ilustrar os princípios da calorimetria. Uma vez que o calorímetro não é lacrado, a reação ocorre essencialmente sob a pressão constante da atmosfera.

Se supusermos que o calorímetro evita perfeitamente o ganho ou a perda de calor da solução para sua vizinhança, o calor obtido pela solução tem de ser produzido pela reação química sob estudo. Em outras palavras, o calor produzido pela reação, q_r , é inteiramente absorvido pela solução; ele não escapa do calorímetro. (Supomos também que o próprio calorímetro não absorva calor. No caso do calorímetro de copo de isopor, essa é uma aproximação razoável porque o calorímetro tem condutividade térmica e capacidade calorífica muito baixas.) Para uma reação exotérmica, o calor é 'dispendido' pela reação e 'obtido' pela solução, portanto, a temperatura da solução sobe. O contrário ocorre para uma reação endotérmica. O calor absorvido pela solução, $q_{\text{solução}}$, é conseqüentemente igual em valor absoluto e de sinal contrário a partir de $q_r: q_{\text{solução}} = -q_r$. O valor de $q_{\text{solução}}$ é facilmente calculado a partir da massa da solução, de seu calor específico e da variação de temperatura:

$$q_{\text{solução}} = (\text{calor específico da solução}) \times (\text{gramas de solução}) \times \Delta T = -q_r \quad [5.23]$$

Para soluções aquosas diluídas, o calor específico da solução será aproximadamente o mesmo da água, $4,18\text{ J/g K}$.

A Equação 5.23 possibilita o cálculo de q_r a partir da variação de temperatura da solução na qual a reação ocorre. Um aumento de temperatura ($\Delta T > 0$) significa que a reação é exotérmica ($q_r < 0$).

COMO FAZER 5.7

Quando um aluno mistura 50 mL de $1,0\text{ mol/L}$ de HCl e 50 mL de $1,0\text{ mol/L}$ de NaOH em um calorímetro de copo de isopor, a temperatura da solução resultante aumenta de $21,0^\circ\text{C}$ para $27,5^\circ\text{C}$. Calcule a variação de entalpia para a reação, supondo que o calorímetro perde apenas uma quantidade desprezível de calor, que o volume total da solução é 100 mL , que sua densidade é $1,0\text{ g/mL}$ e que seu calor específico é $4,18\text{ J/g K}$.

Solução

Análise: precisamos calcular um calor de reação por mol, tendo sido dados aumento de temperatura, quantidade de matéria envolvida e informações suficientes para calcular a capacidade calorífica do sistema.

Planejamento: o calor total liberado pode ser calculado a partir da variação de temperatura, do volume da solução, de sua densidade e do calor específico.

Resolução: como o volume total da solução é 100 mL, sua massa é $(100 \text{ mL})(1,0 \text{ g/mL}) = 100 \text{ g}$

A variação de temperatura é:

$$27,5 \text{ }^\circ\text{C} - 21,0 \text{ }^\circ\text{C} = 6,5 \text{ }^\circ\text{C} = 6,5 \text{ K}$$

Uma vez que a temperatura aumenta, a reação tem de ser exotérmica:

$$q_r = - (\text{calor específico da solução}) \times (\text{gramas da solução}) \times \Delta T \\ = (4,18 \text{ J/g K})(100 \text{ g})(6,5 \text{ K}) = -2,7 \times 10^3 \text{ J} = -2,7 \text{ kJ}$$

Como o processo ocorre a pressão constante,

$$\Delta H = q_p = -2,7 \text{ kJ}$$

Para expressar a variação de entalpia em termos de quantidade de matéria, utilizamos o fato de que a quantidade de matéria de HCl e NaOH são dadas pelo produto dos respectivos volumes de solução ($50 \text{ mL} = 0,050 \text{ L}$) pelas concentrações:

$$(0,050 \text{ L})(1,0 \text{ mol/L}) = 0,050 \text{ mol}$$

Assim, a variação de entalpia por mol de HCl (ou NaOH) é:

$$\Delta H = -2,7 \text{ kJ}/0,050 \text{ mol} = -54 \text{ kJ/mol}$$

Conferência: ΔH é negativo (exotérmico), o que é esperado para a reação de um ácido com uma base. A magnitude molar do calor liberado parece razoável.

PRATIQUE

Quando 50,0 mL de 0,100 mol/L de AgNO_3 e 50,0 mL de 0,100 mol/L de HCl são misturados em um calorímetro à pressão constante, a temperatura da mistura aumenta de $22,30 \text{ }^\circ\text{C}$ para $23,11 \text{ }^\circ\text{C}$. O aumento de temperatura é provocado pela seguinte reação:



Calcule ΔH para essa reação, supondo que a solução combinada tenha massa de 100,0 g e calor específico de $4,18 \text{ J/g }^\circ\text{C}$.

Resposta: $-68.000 \text{ J/mol} = -68 \text{ kJ/mol}$

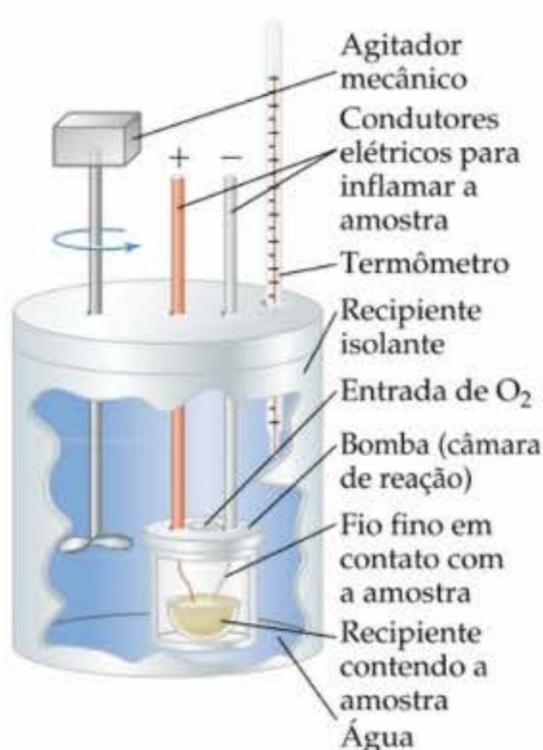


Figura 5.19 Vista em corte de uma bomba calorimétrica, na qual as reações ocorrem a volume constante.

Bomba calorimétrica (calorimetria de volume constante)

A calorimetria pode ser utilizada para estudar a energia química potencial acumulada nas substâncias. Um dos tipos de reações mais importantes estudado com a utilização da calorimetria é a combustão, em que um composto (normalmente composto orgânico) reage completamente com o oxigênio em excesso. (Seção 3.2) As reações de combustão são mais convenientemente estudadas utilizando-se **bomba calorimétrica**, aparelho representado esquematicamente na Figura 5.19. A substância a ser estudada é colocada em um cadinho dentro de um recipiente lacrado chamado *bomba*. A bomba, desenvolvida para resistir a altas temperaturas, tem uma válvula de entrada por onde são adicionados oxigênio e contatos elétricos para dar início à combustão. Após a amostra ter sido colocada na bomba, ela é lacrada e pressurizada com oxigênio. Em seguida é colocada no calorímetro, que é basicamente um recipiente isolado, e coberto com uma quantidade de água medida de maneira precisa. Assim que todos os componentes dentro do calorímetro alcançarem a mesma temperatura, a reação de combustão é iniciada com a passagem de uma corrente elétrica através de um fio fino em contato com a amostra. Quando o fio esquenta o suficiente, a amostra pega fogo.

É liberado calor quando ocorre combustão. Esse calor é absorvido pelo conteúdo do calorímetro, causando aumento na temperatura da água. A temperatura da água é medida cuidadosamente antes e depois da reação, quando o conteúdo do calorímetro tiver uma vez mais alcançado temperatura normal. O calor liberado na combustão da amostra é absorvido por sua vizinhança (o conteúdo do calorímetro).



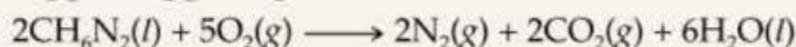
ATIVIDADE
Calorimetria

Para calcular o calor de combustão a partir do aumento de temperatura medido na bomba calorimétrica, temos de saber a capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal} . Essa quantidade é determinada pela combustão de uma amostra que libera certa quantidade conhecida de calor e pela medida da variação de temperatura resultante. Por exemplo, a combustão de exatamente 1 g de ácido benzóico, $C_7H_6O_2$, em uma bomba calorimétrica produz 26,38 kJ de calor. Suponha que 1,000 g de ácido benzóico sofre combustão em um calorímetro e tem sua temperatura aumentada em 4,857 °C. A capacidade calorífica do calorímetro é dada por $C_{\text{calor}} = 26,38 \text{ kJ}/4,857 \text{ °C}$. Por conhecer o valor de C_{cal} , podemos medir as variações de temperatura produzidas por outras reações, a partir delas podendo calcular o calor liberado na reação, q_r :

$$q_r = -C_{\text{cal}} \times \Delta T \quad [5.24]$$

COMO FAZER 5.8

Metilhidrazina (CH_6N_2) é comumente utilizado como um combustível líquido de foguete. A combustão da metilhidrazina com o oxigênio produz $N_2(g)$, $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$:



Quando 4,00 g de metilhidrazina sofrem combustão em uma bomba calorimétrica, a temperatura do calorímetro aumenta de 25,00 °C para 39,50 °C. Em um experimento separado, a capacidade calorífica do calorímetro é medida, encontrando-se o valor de 7,794 kJ/°C. Qual é o calor de reação para a combustão de um mol de CH_6N_2 nesse calorímetro?

Solução

Análise: temos a variação de temperatura e a capacidade calorífica total do calorímetro. Também nos é fornecida a quantidade de reagente que sofre combustão. O objetivo é calcular a variação de entalpia por mol para a combustão do reagente.

Planejamento: primeiro calcularemos o calor liberado pela combustão da amostra de 4,00 g. Depois calcularemos o calor liberado por mol de composto.

Resolução: para a combustão da amostra de 4,00 g de metilhidrazina, a variação de temperatura do calorímetro é

$$\Delta T = (39,50 \text{ °C} - 25,00 \text{ °C}) = 14,50 \text{ °C}$$

Podemos utilizar esse valor e o valor para C_{cal} ao calcular o calor de reação (Equação 5.24):

$$q_r = -C_{\text{cal}} \times \Delta T = -(7,794 \text{ kJ/°C})(14,50 \text{ °C}) = -113,0 \text{ kJ}$$

Podemos facilmente converter esse valor de calor de reação para um mol de CH_6N_2 :

$$\left(\frac{-113,0 \text{ kJ}}{4,00 \text{ g de } CH_6N_2} \right) \times \left(\frac{46,1 \text{ g de } CH_6N_2}{1 \text{ mol de } CH_6N_2} \right) = -1,30 \times 10^3 \text{ kJ/mol de } CH_6N_2$$

Conferência: as unidades se cancelam adequadamente e o sinal da resposta é negativo, como deveria ser para uma reação exotérmica.

PRATIQUE

Uma amostra de 0,5865 g de ácido láctico ($HC_3H_5O_3$) é queimada em um calorímetro cuja capacidade calorífica é de 4,812 kJ/°C. A temperatura aumenta de 23,10 °C para 24,95 °C. Calcule o calor de combustão de (a) ácido láctico por grama e (b) por mol.

Respostas: (a) -15,2 kJ/g; (b) -1370 kJ/mol

Como as reações em uma bomba calorimétrica são realizadas sob condições de volume constante, o calor transferido corresponde mais propriamente à variação da energia interna, ΔE , do que à variação de entalpia, ΔH (Equação 5.14). Para a maioria das reações, no entanto, a diferença entre ΔE e ΔH é muito pequena. Para a reação constante em "Como fazer 5.8", por exemplo, a diferença entre ΔE e ΔH é de aproximadamente apenas 1 kJ/mol – uma diferença menor que 0,1%. É possível se corrigir as variações de calor medidas para obtenção de valores de ΔH ; elas formam a base das tabelas de variação de entalpia que veremos nas seções seguintes. No entanto, não precisamos nos preocupar com a maneira como essas pequenas correções são feitas.



A química e a vida Regulagem da temperatura corporal

Para a maioria de nós, a pergunta “Você está com febre?” foi uma das nossas primeiras introduções ao diagnóstico médico. De fato, um desvio na temperatura corporal de apenas alguns graus indica que alguma coisa está errada. No laboratório você já deve ter tentado manter uma solução ou banho de água a uma temperatura constante, descobrindo quanto pode ser difícil manter a solução em uma faixa de temperatura muito estreita. No entanto, nosso organismo consegue manter uma temperatura quase constante apesar de variações bruscas no tempo, níveis de atividade física e períodos de alta atividade metabólica (como após as refeições). Como o corpo humano consegue administrar essa tarefa e como esta se relaciona com alguns dos tópicos que abordamos nesse capítulo?

Manter uma temperatura próxima à constante é uma das funções fisiológicas primárias do corpo humano. A temperatura corporal normal geralmente varia de 35,8 a 37,2 °C (96,5 a 99°F). Essa faixa muito estreita de temperatura é essencial para o funcionamento apropriado dos músculos e para o controle das velocidades das reações bioquímicas no organismo. Aprenderemos mais sobre os efeitos da temperatura nas velocidades das reações no Capítulo 14. A temperatura é regulada por uma parte da base do cérebro humano chamada de *hipotálamo*. O hipotálamo age como um termostato da temperatura corporal. Quando a temperatura ultrapassa o limite superior da faixa normal, o hipotálamo aciona mecanismos para baixar a temperatura. Analogamente, ele aciona mecanismos para aumentar a temperatura se a temperatura corporal abaixa muito.

Para entender qualitativamente como os mecanismos de aquecimento e resfriamento do corpo funcionam, podemos ver o corpo como um sistema termodinâmico. O corpo aumenta seu conteúdo energético interno pela ingestão de alimentos da vizinhança. Os alimentos, como a glicose (C₆H₁₂O₆), são metabolizados — processo que é basicamente uma oxidação controlada em CO₂ e H₂O:



Aproximadamente 40% da energia produzida é utilizada para realizar trabalho na forma de contrações musculares e nervosas. O restante da energia é liberada como calor, parte da qual é usada para manter a temperatura corporal. Quando o organismo produz muito calor, como durante esforço físico pesado, ele dissipa o excesso para a vizinhança.

O calor é transferido do corpo para a vizinhança primariamente por *radiação*, *convecção* e *evaporação*. A radiação é a perda direta de calor do corpo para vizinhanças mais frias, quase como uma trempe de fogão irradia calor para sua vizinhança. A convecção é a perda de calor pelo efeito do aquecimento do ar que está em contato com o corpo. O ar aquecido sobe e é substituído pelo ar mais frio, e o processo continua. As roupas mais quentes, que geralmente se compõem de camadas isolantes de material com ‘ar morto’ entre elas, diminuem a perda de calor por convecção em climas mais frios. O resfriamento evaporativo ocorre quando a transpiração é gerada na superfície da pele pelas glândulas sudoríferas. O calor é removido do corpo à medida que o suor evapora para a vizinhança. O suor é predominantemente água, logo o pro-

cesso envolvido é uma conversão endotérmica de água líquida em vapor de água:



A velocidade com que o resfriamento evaporativo ocorre diminui à medida que a umidade atmosférica aumenta, e essa é a razão pela qual as pessoas se sentem mais suadas e desconfortáveis em dias quentes e úmidos.

Quando o hipotálamo percebe que a temperatura corporal aumentou muito, ele aumenta a perda de calor pelo corpo de duas formas principais. Primeiramente, ele eleva o fluxo de sangue próximo à superfície da pele, o que permite um resfriamento por radiação e convecção. A aparência ‘ruborizada’ de um indivíduo é resultado desse aumento do fluxo subcutâneo de sangue. Em segundo lugar, o hipotálamo estimula a secreção de suor pelas glândulas sudoríferas, o que aumenta o resfriamento por evaporação. Durante períodos de atividade extrema, a quantidade de líquido secretado como suor pode ser tão alta quanto 2 a 4 litros por hora. Como resultado, a água deve ser repostada no corpo durante esses períodos (Figura 5.20). Se o corpo perde muito fluido através da transpiração, ele não será mais capaz de resfriar-se e o volume de sangue diminui, o que pode levar a *exaustão por calor* ou ao mais sério e potencialmente fatal *ataque cardíaco*, durante o qual a temperatura do corpo pode subir tão alto quanto 41 a 45°C (106 a 113°F).

Quando a temperatura corporal abaixa muito, o hipotálamo diminui o fluxo sanguíneo na superfície da pele, com isso diminuindo a perda de calor. Ele também inicia pequenas contrações involuntárias dos músculos; as reações bioquímicas que geram a energia para realizar esse trabalho também geram mais calor para o corpo. Quando as contrações musculares são muito intensas, a pessoa sente um *calafrio*. Se o corpo é incapaz de manter a temperatura acima de 35° (95°F), pode ocorrer condição muito grave de *hipotermia*.

A capacidade de o corpo humano manter sua temperatura ‘ajustando’ a quantidade de calor gerada e transferida para sua vizinhança é verdadeiramente notável. Se você fizer cursos de anatomia e psicologia, será possível ver muitas outras aplicações de termoquímica e termodinâmica para se compreender como o corpo humano funciona.

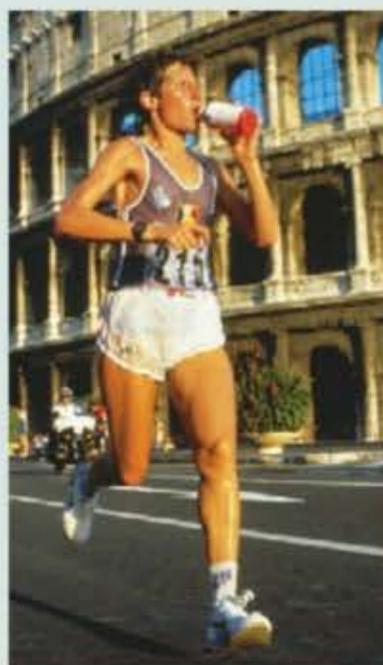
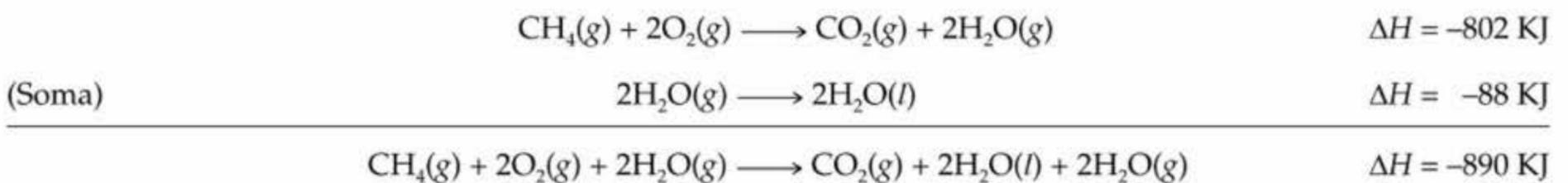


Figura 5.20
O corredor de maratona deve repor constantemente a água do corpo perdida através da transpiração.

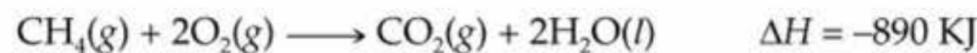
5.6 Lei de Hess

Muitas entalpias de reação foram medidas e arranjadas em forma de tabela. Nesta seção e na próxima veremos que é normalmente possível calcular o ΔH para uma reação a partir dos valores de ΔH tabulados para outras reações. Assim, não é necessário fazer medições calorimétricas para todas as reações.

Em virtude de a entalpia ser uma função de estado, a variação de entalpia, ΔH , associada a qualquer processo químico depende unicamente da quantidade de substância que sofre variação, da natureza do estado inicial dos reagentes e do estado final dos produtos. Isso significa que se uma reação específica pode ser executada em uma etapa ou em uma série de etapas, a soma das variações de entalpia associadas às etapas individuais deve ser a mesma da variação de entalpia associada a um processo de etapa única. Como exemplo, a combustão de gás metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ e água líquida pode ser considerada em duas etapas: (1) a combustão de $\text{CH}_4(\text{g})$, para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ e água líquida, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, e (2) a condensação de água gasosa para formar água líquida, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. A variação de entalpia para o processo total é simplesmente a soma das variações de entalpia para essas duas etapas:



A equação simplificada é



Para se obter a equação simplificada, a soma dos reagentes das duas equações é colocada de um lado da seta, e a soma dos produtos, do outro. Uma vez que $2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ocorre em ambos os lados, ele pode ser cancelado como um algarismo algébrico que aparece nos dois lados de um sinal de igual.

A **lei de Hess** estabelece que se uma reação for executada em uma série de etapas, o ΔH para a reação será igual à soma das variações de entalpia para as etapas individuais. A variação de entalpia total para o processo é independente do número de etapas ou da natureza particular da maneira pela qual a reação é executada.

Podemos, então, calcular o ΔH para qualquer processo, desde que encontremos uma rota por que ΔH seja conhecido para cada etapa. Isso significa que um número relativamente pequeno de medidas experimentais pode ser usado para calcular o ΔH para um vasto número de reações diferentes.

Para se obter a equação simplificada, a soma dos reagentes das duas equações é colocada de um lado da seta, e a soma dos produtos, do outro. Uma vez que $2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ocorre em ambos os lados, ele pode ser cancelado como um algarismo algébrico que aparece nos dois lados de um sinal de igual.

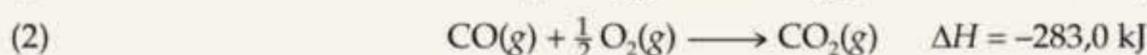
A lei de Hess fornece um meio útil de se calcular as variações de energia que são difíceis de medir diretamente. Por exemplo, é impossível medir diretamente a entalpia de combustão do carbono para formar monóxido de carbono. A combustão de 1 mol de carbono com 0,5 mol de O_2 produz não só CO , mas também CO_2 , deixando algum carbono sem reagir. No entanto, tanto o carbono sólido como o monóxido de carbono podem ser completamente queimados em O_2 para produzir CO_2 . Podemos utilizar as variações de entalpia dessas reações para calcularmos o calor de combustão de C para CO , como mostrado em "Como fazer 5.9".



FILME
Triiodeto de nitrogênio

COMO FAZER 5.9

A entalpia de combustão de C em CO_2 é $-393,5 \text{ kJ/mol}$ de C , e a entalpia de combustão de CO em CO_2 é $-283,0 \text{ kJ/mol}$ de CO :



Utilizando-se esses dados, calcule a entalpia de combustão de C para CO :

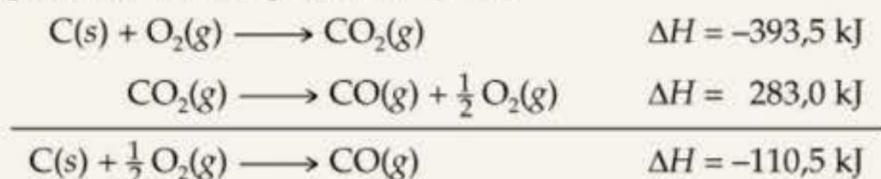


Solução

Análise: duas entalpias de combustão nos são fornecidas, e nosso objetivo é combiná-las de modo a obter a entalpia de combustão de um terceiro processo.

Planejamento: manipularemos as duas equações fornecidas para que, quando somadas, elas forneçam a reação desejada. Ao mesmo tempo, aplicaremos a lei de Hess para observarmos as variações de entalpia para as duas reações.

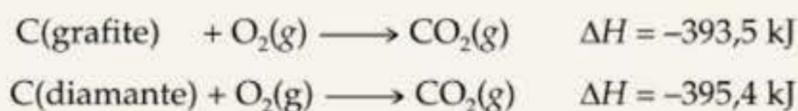
Resolução: para utilizarmos as equações (1) e (2), ordenamo-las de tal forma que C(s) fique no lado do reagente e CO(g) fique no lado do produto, como a reação-alvo, equação (3). Como a equação (1) tem C(s) como reagente, podemos utilizar a equação como ela está. No entanto, precisamos inverter a equação (2) para que CO(g) seja um produto. Lembre-se de que quando as reações são invertidas, o sinal de ΔH também o é. Ordenamos as duas equações para que elas possam ser somadas para fornecer a equação desejada:



Quando somamos as duas equações, $\text{CO}_2\text{(g)}$ aparece em ambos os lados da seta, portanto, sendo cancelado. Da mesma forma, $\frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$ é eliminado dos dois lados.

PRATIQUE

O carbono ocorre em duas formas, grafite e diamante. A entalpia de combustão da grafite é $-393,5 \text{ kJ/mol}$, a do diamante, $-395,4 \text{ kJ/mol}$:



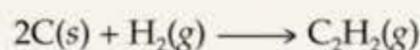
Calcule o ΔH para a conversão de grafite em diamante:



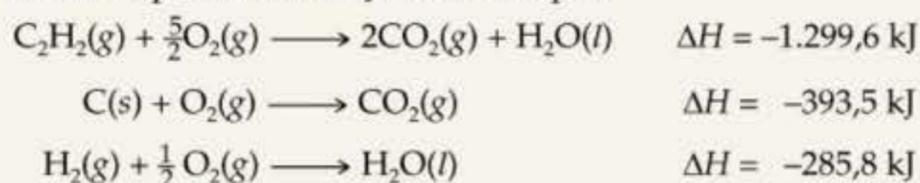
Resposta: $+1,9 \text{ kJ}$

COMO FAZER 5.10

Calcule o ΔH para a reação:



dadas as seguintes reações e suas respectivas variações de entalpia:

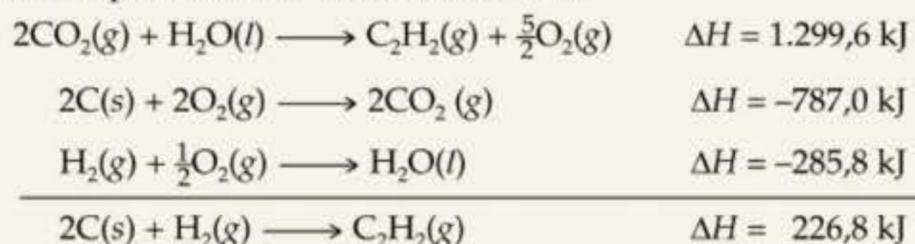


Solução

Análise: para calcular a variação de entalpia para uma reação devemos utilizar os dados fornecidos para três outros processos. Usamos esses dados tirando proveito da lei de Hess.

Planejamento: somaremos as três equações ou seus inversos e multiplicaremos cada uma por um coeficiente apropriado, para que a equação líquida seja a de nosso interesse. Ao mesmo tempo, observaremos os valores de ΔH , invertendo seus sinais se as reações forem invertidas e multiplicando-os por qualquer que seja o coeficiente aplicado na equação.

Resolução: a equação-alvo tem C_2H_2 como um produto. Por isso, invertemos a primeira equação. O sinal do ΔH é, alterado. A equação desejada tem 2C(s) como reagente, portanto, multiplicamos a segunda equação e seu ΔH por 2. Em razão de a equação-alvo ter H_2 como reagente, mantemos a terceira equação sem alterações. Somamos, então, as três equações e suas variações de entalpia de acordo com a lei de Hess:

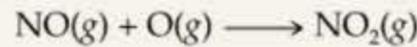


Quando as equações são somadas, existem 2CO_2 , $\frac{5}{2} \text{O}_2$ e H_2O em ambos os lados da seta. Eles são cancelados ao escrevermos a equação simplificada.

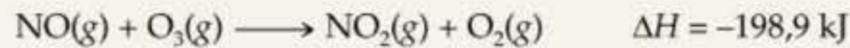
Conferência: o procedimento deve estar correto porque obtivemos a equação simplificada correta. Em casos como este, você deve voltar às manipulações numéricas dos valores de ΔH para certificar-se de que não cometeu, inadvertidamente, algum erro em relação aos sinais.

PRATIQUE

Calcule o ΔH para a reação:



dadas as seguintes informações:



Resposta: - 304,1 kJ

Em muitos casos, acontecerá de uma dada reação poder ser alcançada por mais de um conjunto gradual de equações. O valor final de ΔH para uma reação dependerá da forma em que a decompormos para utilizarmos a lei de Hess? H é uma função de estado, portanto *sempre teremos o mesmo valor de ΔH para uma reação total, não importando quantas etapas aplicamos para chegar aos produtos finais.* Por exemplo, considere a reação de metano (CH_4) e oxigênio (O_2) para formar CO_2 e H_2O . Podemos visualizar a reação formando CO_2 diretamente, como fizemos antes, ou com a formação inicial de CO , que sofre combustão para CO_2 . Essas escolhas são comparadas na Figura 5.21. Por H ser uma função de estado, ambos os caminhos produzem o mesmo valor de ΔH . No diagrama de entalpia, isso significa $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

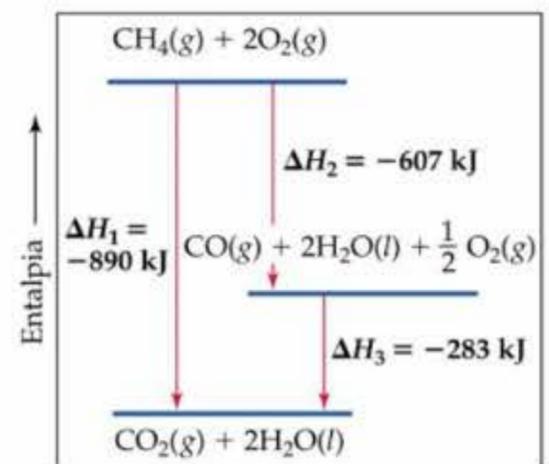


Figura 5.21 A quantidade de calor gerada pela combustão de 1 mol de CH_4 independe se a reação ocorre em uma ou mais etapas: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

5.7 Entalpias de formação

Utilizando os métodos que acabamos de ver, podemos calcular as variações de entalpia para um grande número de reações a partir de valores de ΔH encontrados em tabelas. Muitos dados experimentais são relacionados em tabelas de acordo com o tipo de processo. Por exemplo, existem extensas tabelas de *entalpias de vaporização* (ΔH para conversão de líquidos em gases), *entalpias de fusão* (ΔH para fusão de sólidos), *entalpias de combustão* (ΔH para a combustão de uma substância em oxigênio), e assim por diante. Um processo particularmente importante utilizado para arranjar dados termoquímicos em tabela é a formação de um composto a partir de seus elementos constituintes. A variação de entalpia associada a esse processo é chamada **entalpia de formação** (ou *calor de formação*) e é indicada por ΔH_f° , onde o subscrito f indica que a substância foi *formada* a partir de seus elementos.

A ordem de grandeza de qualquer variação de entalpia depende das condições de temperatura, pressão e estado (gás, líquido ou sólido, forma cristalina) dos reagentes e produtos. Para se comparar as entalpias de diferentes reações, temos de definir um conjunto de condições, chamado *estado padrão*, no qual a maioria das entalpias são tabeladas.

TABELA 5.3 Entalpias padrão de formação, ΔH_f° , a 298 K

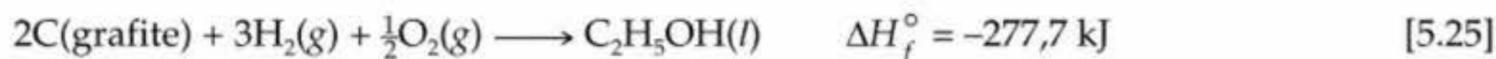
Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	226,7	Etano	$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	-84,68
Água	$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285,8	Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$	-277,7
Amônia	$\text{NH}_3(g)$	-46,19	Etileno	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	52,30
Benzeno	$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	49,0	Fluoreto de hidrogênio	$\text{HF}(g)$	-268,6
Bicarbonato de sódio	$\text{NaHCO}_3(s)$	-947,7	Glicose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$	-1.273

TABELA 5.3 Entalpias padrão de formação, ΔH_f° , a 298 K (continuação)

Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substância	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Brometo de hidrogênio	HBr(g)	-36,23	Iodeto de hidrogênio	HI(g)	25,9
Carbonato de cálcio	CaCO ₃ (s)	-1.207,1	Metano	CH ₄ (g)	-74,8
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃ (s)	-1.130,9	Metanol	CH ₃ OH(l)	-238,6
Cloreto de hidrogênio	HCl(g)	-92,30	Monóxido de carbono	CO(g)	-110,5
Cloreto de prata	AgCl(s)	-127,0	Óxido de cálcio	CaO(s)	-635,5
Cloreto de sódio	NaCl(s)	-410,9	Propano	C ₃ H ₈ (g)	-103,85
Diamante	C(s)	1,88	Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2.221
Dióxido de carbono	CO ₂ (g)	-393,5	Vapor de água	H ₂ O(g)	-241,8

O estado padrão de uma substância é sua forma pura à pressão atmosférica (1 atm; veja Seção 10.2) e à temperatura de interesse, a qual normalmente escolhemos ser 298 K (25 °C). A **entalpia padrão** de uma reação é definida como a variação de entalpia quando todos os reagentes e produtos estão em seus estados padrão. Indicamos uma entalpia padrão como ΔH° , onde o índice superior "°" indica condições de estado padrão.

A **entalpia padrão de formação** de um composto, ΔH_f° é a variação da entalpia para a reação que forma 1 mol do composto a partir de seus elementos, com todas as substâncias em seus estados padrão. Normalmente informamos valores de ΔH_f° a 298 K. Se um elemento existir em mais de uma forma sob condições padrão, a forma mais estável do elemento é utilizada para a reação de formação. Por exemplo, a entalpia padrão de formação para o etanol, C₂H₅OH, é a variação de entalpia para a seguinte reação:



A fonte elementar de oxigênio é O₂, e não O ou O₃, porque O₂ é a forma estável do oxigênio a 298 K e à pressão atmosférica padrão. Similarmente, a fonte elementar de carbono é grafite e não diamante, porque a grafite é mais estável (energia mais baixa) a 298 K e à pressão atmosférica padrão (veja o quadro "Pratique 5.9"). Da mesma maneira, a forma mais estável do hidrogênio sob condições padrão é H₂(g); portanto, ela é utilizada como a fonte do hidrogênio na Equação 5.25.

A estequiometria de reações de formação sempre indica que 1 mol da substância desejada é produzido, como na Equação 5.25. Como resultado, as entalpias de formação são informadas em kJ/mol da substância. Várias entalpias padrão de formação são relacionadas na Tabela 5.3. Uma tabela mais completa é fornecida no Apêndice C. Por definição, a entalpia padrão de formação da forma mais estável de qualquer elemento é zero porque não existe reação de formação apropriada quando o elemento já está em seu estado padrão. Assim, os valores de ΔH_f° para C (grafite), H₂(g), O₂(g) e os estados padrão de outros elementos são zero por definição.

**FILME**

Formação do brometo de alumínio

COMO FAZER 5.11

Para qual das seguintes reações a 25 °C a variação de entalpia representaria uma entalpia padrão de formação? Para as que não representam a entalpia padrão de formação, quais alterações nas condições das reações teriam de ser feitas?

- (a) $2\text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{s})$
 (b) $2\text{K}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{KCl}(\text{s})$
 (c) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \longrightarrow 6\text{C}(\text{diamante}) + 6\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g})$

Solução

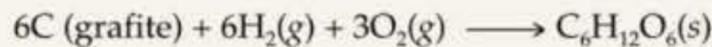
Análise: a entalpia padrão de formação é representada por uma reação na qual cada reagente é um elemento em seu estado padrão.

Planejamento: para resolver esses problemas, precisamos examinar cada equação para determinar, em primeiro lugar, qual é a reação na qual uma substância é formada a partir dos elementos. Em segundo lugar, precisamos determinar se os elementos reagentes na reação estão em seus estados padrão a 25 °C.

Resolução: no item (a,) Na_2O é formado a partir dos elementos sódio e oxigênio em seus estados apropriados, um sólido e um gás, respectivamente. Portanto, a variação de entalpia para a reação (a) corresponde à entalpia padrão de formação.

No item (b) o potássio é dado como um líquido. Ele tem de ser alterado para a forma sólida, seu estado padrão à temperatura ambiente. Além disso, 2 mols de produto são formados, de forma que a variação de entalpia para a reação na forma escrita é duas vezes a entalpia padrão de formação de $\text{KCl}(s)$.

A reação (c) não forma uma substância a partir de seus elementos. Em vez disso, uma substância se decompõe em seus elementos. Essa reação, portanto, deve ser invertida. Em segundo lugar, o elemento carbono é dado como diamante, ao passo que grafite é a forma sólida de mais baixa energia do carbono à temperatura ambiente e a certa pressão atmosférica. A equação que representa corretamente a entalpia de formação da glicose a partir de seus elementos é:



PRATIQUE

Escreva a reação que corresponde à entalpia padrão de formação do tetracloreto de carbono líquido (CCl_4).

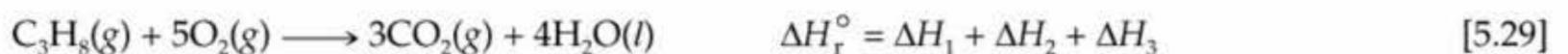
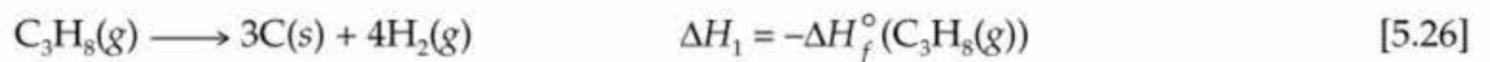
Resposta: $\text{C}(s) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CCl}_4(l)$

Utilização de entalpias de formação para o cálculo de entalpias de reação

Os ΔH_f° tabulados, como os da Tabela 5.3 e do Apêndice C, têm muitas utilizações importantes. Como veremos nesta seção, podemos usar a lei de Hess para calcular a variação de entalpia padrão para qualquer reação da qual conhecemos os valores de ΔH_f° para todos os reagentes e produtos. Por exemplo, consideremos a combustão do gás propano, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, com oxigênio para formar $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(l)$ sob condições padrão:



Podemos escrever essa equação como a soma de três reações:



Pela lei de Hess, podemos escrever a variação de entalpia padrão para a reação total, Equação 5.29, como a soma das variações de entalpia para os processos nas equações 5.26 a 5.28. Podemos, portanto, utilizar os valores da Tabela 5.3 para calcular um valor numérico para ΔH_r° :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) \\ &= -(-103,85 \text{ kJ}) + 3(-393,5 \text{ kJ}) + 4(-285,8 \text{ kJ}) = -2.220 \text{ kJ} \end{aligned} \quad [5.30]$$

Vários aspectos desses cálculos dependem das diretrizes que abordamos na Seção 5.4.

1. A Equação 5.26 é o inverso da reação de formação para $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$, portanto a variação de entalpia para essa reação é $-\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}))$.
2. A Equação 5.27 é a reação de formação para 3 mols de $\text{CO}_2(\text{g})$. Como a entalpia é uma propriedade extensiva, a variação de entalpia para essa etapa é $3\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$. Analogamente, a variação de entalpia para a Equação 5.28 é $4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))$. A reação específica que foi produzido $\text{H}_2\text{O}(l)$; dessa forma, seja cuidadoso ao utilizar o valor de ΔH_f° para $\text{H}_2\text{O}(l)$, e não $\text{H}_2\text{O}(g)$.
3. Consideremos que os coeficientes estequiométricos na equação balanceada representam quantidade de matéria. Portanto, para a Equação 5.29 o valor de $\Delta H_r^\circ = -2.220 \text{ kJ}$ representa a variação de entalpia para a reação de 1 mols de C_3H_8 e 5 mols de O_2 para formar 3 mols de CO_2 e 4 mols de H_2O . O produto da quantidade de matéria pela variação de entalpia em kJ/mol tem as unidades kJ (quantidade de matéria) \times (ΔH_f° em kJ/mol) = kJ. Informaremos, portanto, ΔH_r° em kJ.

A Figura 5.22 apresenta um diagrama de entalpia para a Equação 5.29, mostrando como ela pode ser quebrada em etapas envolvendo reações de formação.

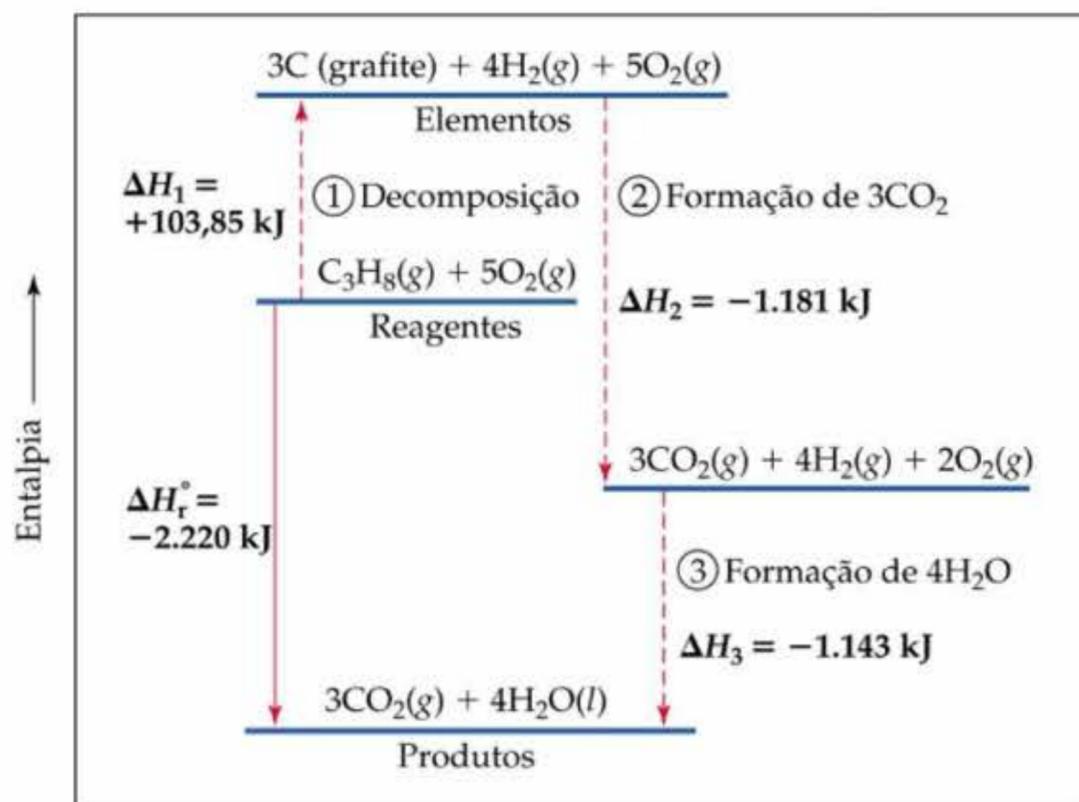


Figura 5.22 O diagrama de entalpia para a combustão de 1 mol de gás propano, $C_3H_8(g)$. A reação total é $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$. Podemos imaginar que essa reação ocorra em três etapas. Em primeiro lugar, o $C_3H_8(g)$ decompõe-se em seus elementos; logo, $\Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ(C_3H_8(g))$. Em segundo, formam-se 3 mols de $CO_2(g)$; em seguida, $\Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ(CO_2(g))$. Finalmente, formam-se 4 mols de $H_2O(l)$, logo $\Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ(H_2O(l))$. A lei de Hess nos diz que $\Delta H_r^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$. Esse mesmo resultado é obtido pela Equação 5.30 porque $\Delta H_f^\circ(O_2(g)) = 0$.

Podemos reescrever qualquer reação na forma de várias reações de formação, como fizemos aqui. Podemos fazer isso, pois o calor padrão da reação é a soma dos calores padrão de formação dos produtos menos os calores padrão de formação dos reagentes:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reagentes}) \quad [5.31]$$

O símbolo Σ (sigma) significa 'a soma de', e n e m são os coeficientes estequiométricos da equação química. O primeiro termo na Equação 5.31 representa as reações de formação dos produtos, que são escritos no sentido para a direita, isto é, os elementos reagindo para formar produtos. Esse termo é idêntico aos das equações 5.27 e 5.28 do exemplo anterior. O segundo termo representa o inverso das reações de formação dos reagentes, como na Equação 5.26, razão pela qual os valores de ΔH_f° têm sinal de menos na frente.

COMO FAZER 5.12

(a) Calcule a variação de entalpia padrão para a combustão de 1 mol de benzeno, $C_6H_6(l)$, em $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$. **(b)** Compare a quantidade de calor produzido pela combustão de 1,00 g de propano com a produzida por 1,00 g de benzeno.

Solução **(a)** Sabemos que uma reação de combustão envolve $O_2(g)$ como reagente. O primeiro passo é escrever uma equação balanceada para a reação de combustão de 1 mol de $C_6H_6(l)$:



Podemos calcular ΔH_r° para a reação utilizando a Equação 5.31 e os dados na Tabela 5.3. Lembre-se de multiplicar o valor de ΔH_f° para cada substância na reação por seu coeficiente estequiométrico. Lembre-se, também, de que $\Delta H_f^\circ = 0$ para qualquer elemento em sua forma mais estável sob condições padrão, portanto $\Delta H_f^\circ(O_2(g)) = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= [6\Delta H_f^\circ(CO_2) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_6) + \frac{15}{2}\Delta H_f^\circ(O_2)] \\ &= [6(-393,5 \text{ kJ}) + 3(-285,8 \text{ kJ})] - (49,0 \text{ kJ}) + \frac{15}{2}(0 \text{ kJ}) \\ &= (-2.361 - 857,4 - 49,0) \text{ kJ} \\ &= 3.267 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(b) A partir do exemplo trabalhado no texto, $\Delta H_r^\circ = -2.220 \text{ kJ}$ para a combustão de 1 mol de propano. No item (a) desse exercício determinamos que $\Delta H_r^\circ = -3.267 \text{ kJ}$ para a combustão de 1 mol de benzeno. Para determinar o calor de combustão por grama de cada substância, utilizamos as massas molares para converter quantidade de matéria em gramas:

$$\begin{aligned} C_3H_8(g): & (-2.220 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}/44,1 \text{ g}) = -50,3 \text{ kJ/g} \\ C_6H_6(l): & (-3.267 \text{ kJ/mol})(1 \text{ mol}/78,1 \text{ g}) = -41,8 \text{ kJ/g} \end{aligned}$$

Tanto o propano quanto o benzeno são hidrocarbonetos. Em geral, a energia obtida a partir da combustão de um grama de hidrocarboneto está entre 40 e 50 kJ.

PRATIQUE

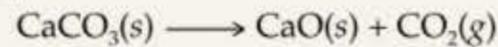
Utilizando as entalpias padrão de formação relacionadas na Tabela 5.3, calcule a variação de entalpia para a combustão de 1 mol de etanol:



Resposta: - 1.367 kJ

COMO FAZER 5.13

A variação padrão de entalpia para a reação:



é 178,1 kJ. A partir dos valores para as entalpias padrão de formação de CaO(s) e CO₂(g) dados na Tabela 5.3, calcule a entalpia padrão de formação de CaCO₃(s).

Solução

Análise: precisamos obter o $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$.

Planejamento: começamos escrevendo a expressão para a variação padrão de entalpia para a reação precedente:

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)] - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

Resolução: substituindo por valores conhecidos, temos:

$$178,1 \text{ kJ} = -635,5 \text{ kJ} - 393,5 \text{ kJ} - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

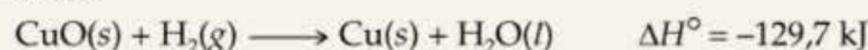
Resolvendo o $\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$, temos:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = -1.207,1 \text{ kJ/mol}$$

Conferência: espera-se que a entalpia de formação de um sólido estável como o carbonato de cálcio seja negativa, como o obtido.

PRATIQUE

Dada a seguinte entalpia padrão de reação, utilize as entalpias padrão de formação da Tabela 5.3 para calcular a entalpia padrão de formação de CuO(s):



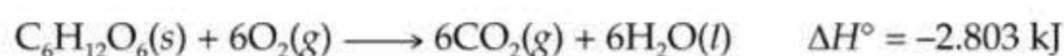
Resposta: - 156,1 kJ/mol

5.8 Alimentos e combustíveis

A maioria das reações químicas utilizadas para a produção de calor são de combustão. A energia liberada quando 1 g de uma substância sofre combustão é normalmente chamada de **calor específico de combustão**. Como o calor específico de combustão representa o calor *liberado* em uma combustão, ele é um número positivo. O calor específico de combustão de qualquer alimento ou combustível pode ser medido pela calorimetria.

Alimentos

A maior parte da energia de que nosso corpo necessita vem de carboidratos e gorduras. As formas de carboidrato conhecidas como amido são decompostas no intestino em glicose, C₆H₁₂O₆. A glicose é solúvel no sangue, e no corpo humano é conhecida por açúcar do sangue. Ela é transportada pelo sangue para as células, onde reage com o O₂ em uma série de etapas, produzindo CO₂(g), H₂O(l) e energia:



A decomposição dos carboidratos é rápida, portanto sua energia é fornecida rapidamente ao corpo. No entanto, o corpo armazena apenas uma quantidade muito pequena de carboidratos. O valor específico de combustão médio dos carboidratos é 17 kJ/g (4 kcal/g).

Como os carboidratos, as gorduras produzem CO_2 e H_2O quando metabolizadas e ao serem submetidas a combustão em uma bomba calorimétrica. A reação de triestearina, $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$, uma gordura típica, é como segue:

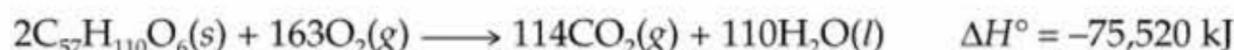


Figura 5.23 Os rótulos de alimentos processados têm informações sobre as quantidades de diferentes nutrientes em uma porção média.

varia consideravelmente dependendo de fatores como peso, idade e atividade muscular. Cerca de 100 kJ por quilograma de peso corporal por dia são necessários para manter o corpo funcionando em nível mínimo. Uma pessoa de porte médio de 70 kg (154 lb) gasta cerca de 800 kJ/h ao executar trabalhos leves, como caminhar lentamente ou realizar tarefas simples de jardinagem. Atividade extenuante, como correr, normalmente requer 2.000 kJ/h ou mais. Quando o conteúdo de energia da alimentação excede a energia que gastamos, o corpo armazena o excedente na forma de gordura.

O corpo utiliza a energia química dos alimentos para manter a temperatura corporal (veja o quadro “A química e a vida”, na Seção 5.5), para contrair os músculos e para construir e reparar tecidos. Qualquer excesso de energia é armazenado na forma de gorduras. As gorduras são bem apropriadas para servirem como reserva de energia do corpo por, no mínimo, duas razões: (1) são insolúveis em água, o que facilita o armazenamento no corpo, e (2) produzem mais energia por grama do que proteínas ou carboidratos, o que as torna fontes de energia eficientes em termos de massa. O calor específico de combustão médio das gorduras é de 38 kJ/g (9 kcal/g).

O metabolismo de proteínas no corpo produz menos energia que a combustão em um calorímetro porque os produtos são diferentes. Proteínas contêm nitrogênio, o qual é liberado na bomba calorimétrica como N_2 . No corpo, esse nitrogênio vira principalmente uréia, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. As proteínas são utilizadas pelo corpo principalmente como materiais para a produção de tecidos de órgãos, pele, cabelo, músculo, e assim por diante. Em média, o metabolismo das proteínas produz 17 kJ/g (4 kcal/g), o mesmo que para carboidratos.

Os calores específicos de combustão para uma variedade de alimentos comuns são mostrados na Tabela 5.4. Os rótulos em alimentos industrializados mostram as quantidades de carboidrato, gordura e proteína contidos em uma porção média (Figura 5.23). A quantidade de energia de que o corpo necessita

TABELA 5.4 Composições e valores de combustível de alguns alimentos comuns

	Composição aproximada (% em massa)			Calor específico de combustão	
	Carboidrato	Gordura	Proteína	kJ/g	kcal/g (cal/g)
Carboidrato	100	–	–	17	4
Gordura	–	100	–	38	9
Proteína	–	–	100	17	4
Maçãs	13	0,5	0,4	2,5	0,59
Cerveja ^a	1,2	–	0,3	1,8	0,42
Pão	52	3	9	12	2,8
Queijo	4	37	28	20	4,7
Ovos	0,7	10	13	6,0	1,4
Doce de leite	81	11	2	18	4,4
Ervilha	7,0	–	1,9	1,5	0,38
Hambúrguer	–	30	22	15	3,6
Leite (integral)	5,0	4,0	3,3	3,0	0,74
Amendoim	22	39	26	23	5,5

^a As cervejas normalmente contêm 3,5% de etanol, que tem valor combustível.

COMO FAZER 5.14

Uma planta como o aipo contém carboidratos na forma de amido e celulose. Esses dois tipos de carboidratos têm essencialmente os mesmos calores específicos de combustão ao sofrer combustão em uma bomba calorimétrica. Quando consumimos aipo, entretanto, nosso corpo recebe o calor específico de combustão apenas do amido. O que podemos concluir sobre a diferença entre o amido e a celulose como alimentos?

Solução Se a celulose não fornece calor específico de combustão, devemos concluir que ela não é convertida em CO_2 e H_2O no corpo, como o amido. Uma diferença pequena, mas crucial, nas estruturas do amido e da celulose explica a razão pela qual apenas o amido é decomposto em glicose no organismo. A celulose não sofre mudança química significativa no processo. Ela serve como alimento rico em substâncias indigeríveis na dieta, mas não proporciona nenhum valor calórico.

PRATIQUE

O rótulo nutricional em uma garrafa de óleo de canola indica que 10 g do óleo têm calor específico de combustão de 86 kcal. Um rótulo similar em um frasco de molho para panqueca indica que 60 mL (aproximadamente 60 g) têm calor específico de combustão de 200 kcal. Explique a diferença.

Resposta: o óleo tem calor específico de combustão de 8,6 kcal/g, enquanto o molho tem calor específico de combustão de aproximadamente 3,3 kcal/g. O calor específico de combustão mais alto do óleo de canola deve-se ao fato de o óleo ser essencialmente gordura pura, ao passo que a calda é uma solução de açúcares (carboidratos) em água. O óleo tem calor específico de combustão mais alto por grama; além disso, o molho é diluído em água.

COMO FAZER 5.15

(a) Uma porção de 28 g (1 oz.) de um cereal popular servido com 120 mL de leite desnatado fornece 8 g de proteína, 26 g de carboidratos e 2 g de gordura. Utilizando os calores específicos de combustão médios desses tipos de substâncias, calcule a quantidade de energia alimentar nesta porção. (b) Uma pessoa de peso médio utiliza cerca de 100 Cal/mi ao correr ou andar. Quantas porções desse cereal fornecem o calor específico de combustão necessário para correr 3 mi?

Solução (a) **Análise:** o valor alimentar total da porção será a soma dos valores alimentares da proteína, dos carboidratos e da gordura.

Planejamento: as massas da proteína, dos carboidratos e da gordura na porção de cereal são fornecidas. Podemos utilizar os dados da Tabela 5.4 para converter essas massas em seus calores específicos de combustão, os quais podemos somar para obtermos a energia alimentar total.

Resolução:

$$(8 \text{ g de proteínas}) \left(\frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g de proteína}} \right) + (26 \text{ g de carboidrato}) \left(\frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g de carboidrato}} \right) + (2 \text{ g de gordura}) \left(\frac{38 \text{ kJ}}{1 \text{ g de gordura}} \right) = 650 \text{ kJ (para dois algarismos significativos)}$$

Isso corresponde a 160 kcal:

$$(650 \text{ kJ}) \left(\frac{1 \text{ kcal}}{4,18 \text{ kJ}} \right) = 160 \text{ kcal}$$

Lembre-se de que a caloria de nutrição é equivalente a 1 kcal. Assim, uma porção fornece 160 kcal.

(b) **Análise:** aqui nos deparamos com o problema oposto, ao calcularmos a quantidade de alimento que fornece quantidade específica de valor calórico alimentar.

Planejamento: o enunciado do problema fornece um fator de conversão entre calorias e milhas. A resposta do item (a) nos fornece um fator de conversão entre porções e calorias.

Resolução: podemos utilizar esses fatores em uma análise dimensional direta para determinar o número de porções necessárias, arredondado para o número inteiro mais próximo:

$$\text{Porções} = (3 \text{ mi}) \left(\frac{100 \text{ Cal}}{1 \text{ mi}} \right) \left(\frac{1 \text{ porção}}{160 \text{ Cal}} \right) = 2 \text{ porções}$$

PRATIQUE

(a) O feijão carioca contém 62% de carboidratos, 22% de proteína e 1,5% de gordura. Calcule o calor específico de combustão desse feijão. (b) Atividades bem leves como ler ou assistir à televisão utilizam cerca de 7 kJ/min. Quantos minutos de tais atividades podem ser sustentados pela energia fornecida por uma porção de sopa de macarrão de galinha contendo 13 g de proteína, 15 g de carboidratos e 5 g de gordura?

Respostas: (a) 15 kJ/g; (b) 95 min.

Combustíveis

As composições elementares e os calores específicos de combustão de vários combustíveis comuns são comparados na Tabela 5.5. Durante a combustão completa de um combustível, o carbono é convertido em CO_2 e o hidrogênio, em H_2O , tendo ambos grandes entalpias de formação negativas. Conseqüentemente, quanto maior a porcentagem de carbono e hidrogênio em um combustível, mais alto é seu calor específico de combustão. Compare, por exemplo, as composições e valores específicos de combustão de carvão betuminoso e madeira. O carvão tem maior calor específico de combustão por causa de seu maior conteúdo de carbono.

TABELA 5.5 Calores específicos de combustão e composições de alguns combustíveis comuns

	Composição elementar aproximada (massa %)			Calor específico de combustão (kJ/g)
	C	H	O	
Madeira (pinheiro)	50	6	44	18
Carvão antracito (Pensilvânia)	82	1	2	31
Carvão betuminoso (Pensilvânia)	77	5	7	32
Carvão vegetal	100	0	0	34
Petróleo não-refinado (Texas)	85	12	0	45
Gasolina	85	15	0	48
Gás natural	70	23	0	49
Hidrogênio	0	100	0	142

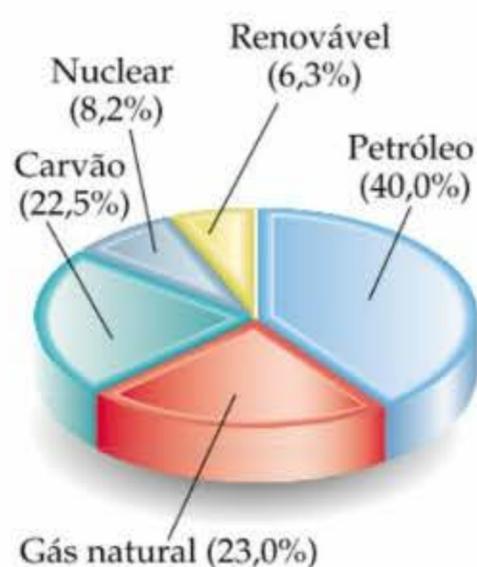


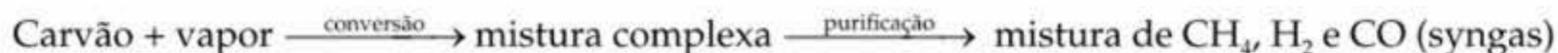
Figura 5.24 Fontes de energias consumidas nos Estados Unidos. Em 2000 os Estados Unidos consumiram um total de $1,0 \times 10^{17}$ kJ de energia.

No ano 2000 os Estados Unidos consumiram $1,03 \times 10^{17}$ kJ de energia. Esse valor corresponde a um consumo diário médio por pessoa de $1,0 \times 10^6$ kJ, aproximadamente cem vezes maior do que a necessidade *per capita* de energia alimentar. (Os Estados Unidos são uma sociedade altamente energética!) Apesar de a população norte-americana ser apenas cerca de 4,5% da população mundial, os Estados Unidos respondem por quase um quarto do consumo de energia total mundial. A Figura 5.24 ilustra as fontes dessa energia.

O carvão, o petróleo e o gás natural, principais fontes de energia, são conhecidos como **combustíveis fósseis**. Todos se formaram durante milhões de anos a partir da decomposição de plantas e animais e são exauridos muito mais rapidamente do que são formados. O **gás natural** consiste de hidrocarbonetos gasosos, compostos de hidrogênio e carbono. Ele contém principalmente metano (CH_4), com pequenas quantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Determinamos o calor específico de combustão do propano em "Como fazer 5.12". O **petróleo** é um líquido composto de milhares de compostos. A maior parte deles são hidrocarbonetos, e o restante são principalmente compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio ou oxigênio. O **carvão**, que é sólido, contém hidrocarbonetos de alto peso molecular, bem como compostos contendo enxofre, oxigênio ou nitrogênio. O carvão é o combustível fóssil

mais abundante; ele compreende 80% das reservas de combustíveis fósseis dos Estados Unidos e 90% das reservas mundiais. Entretanto, o uso de carvão apresenta alguns problemas. O carvão é uma mistura complexa de substâncias e contém componentes que causam poluição. Quando o carvão sofre combustão, o enxofre nele contido é convertido principalmente em dióxido de enxofre, SO_2 , um poluente muito problemático. Como o carvão é um sólido, a extração de seus depósitos no subsolo é cara e normalmente perigosa. Além disso, os depósitos de carvão nem sempre são próximos das áreas de grande demanda energética, por isso, geralmente, os custos com transporte são substanciais.

Uma maneira promissora de se utilizar reservas de carvão é usá-las para produzir uma mistura de hidrocarbonetos gasosos chamados *syngas* (do inglês, 'gás de síntese'). Nesse processo, chamado *gaseificação do carvão*, o carvão normalmente é pulverizado e tratado com vapor superaquecido. Compostos contendo enxofre, água e dióxido de carbono podem ser removidos dos produtos, produzindo uma mistura gasosa de CH_4 , H_2 e CO , todos com altos calores específicos de combustão:



Por ser gasoso, o syngas pode ser facilmente transportado em oleodutos. Além disso, uma vez que grande parte do enxofre no carvão é removida durante o processo de gaseificação, a combustão do syngas causa menos poluição atmosférica do que a queima do carvão. Por essas razões, a conversão econômica de carvão e petróleo em combustíveis 'mais limpos' como o syngas e o hidrogênio é uma área muito produtiva de pesquisa em voga na química e na engenharia.

Outras fontes de energia

Energia nuclear é a liberada na divisão ou fissão do núcleo de átomos. A energia nuclear é atualmente utilizada para produzir cerca de 22% da energia elétrica dos Estados Unidos e compreende aproximadamente 8% da produção de energia total desse país (Figura 5.24). A energia nuclear é, em princípio, isenta das emissões poluentes, que são o principal problema na geração de energia a partir de combustíveis fósseis. No entanto, usinas nucleares produzem resíduos radioativos, tendo sua utilização causado, por essa razão, muitas polêmicas. Abordaremos assuntos relacionados à produção de energia nuclear no Capítulo 21.

O combustível fóssil e a energia nuclear são fontes de energia *não-renováveis*; os combustíveis usados são recursos limitados que temos consumido em proporção muito maior que a de sua regeneração. Mais cedo ou mais tarde esses combustíveis serão gastos, apesar de estimativas variarem muito sobre quando isso ocorrerá. Como as fontes de energia não-renováveis serão um dia exauridas, há um grande número de pesquisas sobre fontes de **energia renovável**, fontes de energia essencialmente inexauríveis. Fontes de energia renovável incluem *energia solar*; *energia eólica*, aproveitada por meio de moinhos de vento; *energia geotérmica*, a partir do calor armazenado na massa da Terra; *energia hidroelétrica*, das correntes dos rios; e *energia de biomassa*, de colheitas, como árvores e milho, e de matéria biológica residual. Atualmente, fontes renováveis fornecem cerca de 6,3% do consumo anual de energia nos Estados Unidos, cujas maiores contribuições são as fontes hidroelétricas (3,7%) e biomassa (2,9%).

O abastecimento de nossas necessidades energéticas futuras dependerá certamente do desenvolvimento da tecnologia para aproveitar a energia solar com maior eficiência. A energia solar é a maior fonte de energia mundial. Num dia limpo aproximadamente 1 kJ de energia solar atinge cada metro quadrado da superfície terrestre a cada segundo. A energia solar que recai sobre 0,1% da área superficial dos Estados Unidos é equivalente a toda energia que esse país usa atualmente. O aproveitamento dessa energia é difícil porque ela é diluída (distribuída por uma área muito extensa) e oscila com o horário e as condições climáticas. O uso efetivo da energia solar dependerá do desenvolvimento de algumas maneiras de estocar a energia coletada para uso posterior. Qualquer meio prático de fazer isso certamente envolverá a utilização de processos químicos endotérmicos que podem ser mais tarde revertidos para liberar calor. Uma reação desse tipo é a seguinte:



Essa reação prossegue no sentido direto a altas temperaturas, que podem ser obtidas em um forno solar. CO e H₂ formados na reação poderiam ser estocados e deixados reagir posteriormente, com o calor liberado sendo atrelado a trabalho útil.

Uma pesquisa feita há aproximadamente vinte anos no Epcot Center da Walt Disney revelou que aproximadamente 30% dos visitantes esperavam que a energia solar fosse a principal fonte de energia nos Estados Unidos no ano 2000. O futuro da energia solar tem provado ser muito parecido com o próprio Sol: grande e brilhante, mas mais distante do que parece. Todavia, progressos importantes têm sido feitos nos últimos anos. Talvez a maneira mais direta de fazer uso da energia do Sol seja convertê-la diretamente em eletricidade pelo uso de dispositivos fotovoltaicos, algumas vezes chamados de *células solares*. A eficiência da conversão da energia solar por tais dispositivos tem aumentado dramaticamente durante os últimos anos como resultado de esforços de pesquisa intensos. As células fotovoltaicas são vitais para a geração de energia para a estação espacial. Mais importante para nossas preocupações terrestres, o custo unitário dos painéis solares tem diminuído constantemente, mesmo com a melhoria dramática de suas eficiências. Como um resultado, as células fotovoltaicas tornaram-se praticáveis para a geração em larga escala de energia útil na superfície da Terra. Na Califórnia, casas e empresas que adicionam painéis solares em seus telhados podem receber créditos para eletricidade adicionados diretamente em suas placas acumuladoras de energia. Agora que o ano 2000 chegou e se foi, quando você acha que a energia solar se tornará a fonte principal de energia no mundo?



A química no trabalho O carro híbrido

Os carros híbridos que atualmente entram no mercado automobilístico ilustram bem a convertibilidade da energia de uma forma para outra. Esses carros são carros capazes de rodar com gasolina ou eletricidade. Os então chamados 'completamente híbridos' são carros capazes de rodar apenas com energia de bateria a velocidades mais baixas. O Honda Insight (Figura 5.25) é um carro completamente híbrido que atinge 61 milhas por galão na cidade. Em carros completamente híbridos, um motor elétrico é capaz de impelir o carro a velocidades mais baixas. Os carros 'moderadamente híbridos' são mais bem definidos como motores a gasolina eletricamente auxiliados. Tanto a General Motors como a Ford têm anunciado planos de oferecer motores eletricamente auxiliados para a maioria dos modelos.

Os carros totalmente híbridos são mais eficientes do que os projetos dos moderadamente híbridos, mas seu custo de produção é mais elevado e necessitam de mais avanços tecnológicos do que as versões moderadamente híbridas. Os moderadamente híbridos são mais prováveis de ser produzidos em larga escala e vendidos nos próximos sete anos. Vamos refletir sobre como eles operam e sobre algumas considerações termodinâmicas interessantes que eles incorporam.

A Figura 5.26 mostra um diagrama esquemático do sistema de força para um carro moderadamente híbrido. Além da bateria de 12 volts que é padrão para automóveis convencionais, o carro moderadamente híbrido carrega um pacote de baterias de 42 volts. A energia elétrica desse pacote de baterias não é empregada diretamente para mover o carro; um motor elétrico capaz de movê-lo diretamente, como em um carro totalmente híbrido, requer de 150 a 300 volts. Nos carros moderadamente híbridos a fonte elétrica adicional é empregada para fazer funcionar vários outros dispositivos auxiliares que, caso contrário, funcio-

nariam no motor a gasolina, como bomba de água, direção hidráulica e sistemas de ar. Para economizar energia, quando o carro híbrido pára, o motor é desligado. Ele é religado automaticamente quando o motorista aperta o acelerador. Essa característica economiza combustível que de outra forma seria usado para manter o motor funcionando sem necessidade em semáforos e outras situações de inércia.

A idéia é que o sistema elétrico adicional melhorará a eficiência no consumo total de combustível do carro. Além disso, não se espera que as baterias adicionais necessitem de recargas a partir de uma fonte de energia externa. Você perguntará, de onde vem a eficiência no consumo de combustível? Obviamente, se o pacote de baterias serve para operar continuamente dispositivos auxiliares, como a bomba de água, ele deve ser recarregado. Podemos pensar da seguinte forma: a fonte de voltagem que a bateria desenvolve é uma reação química. Recarregar a bateria, conseqüentemente, representa a conversão de energia mecânica em energia química potencial. A recarga ocorre em parte pela ação do alternador, o qual move o motor e fornece voltagem de recarga. Em carros moderadamente híbridos, o sistema de freios serve como fonte adicional de energia mecânica para a recarga. Quando usamos os freios de um carro convencional, a energia cinética é convertida pelas pastilhas de freio nas rodas em calor, de forma que nenhum trabalho útil é realizado. No carro híbrido, parte da energia cinética é usada para recarregar a bateria quando os freios são acionados. Portanto, a energia cinética, que de outra feita seria dissipada como calor, é parcialmente convertida em trabalho útil. No total, espera-se que os carros moderadamente híbridos produzam 10 a 20% de melhoria na economia de combustível comparados com os carros convencionais similares.



Figura 5.25 O Honda Insight, carro híbrido no qual tanto os motores a baterias quanto a gasolina provêm energia para movê-lo, bem como para impelir dispositivos auxiliares.

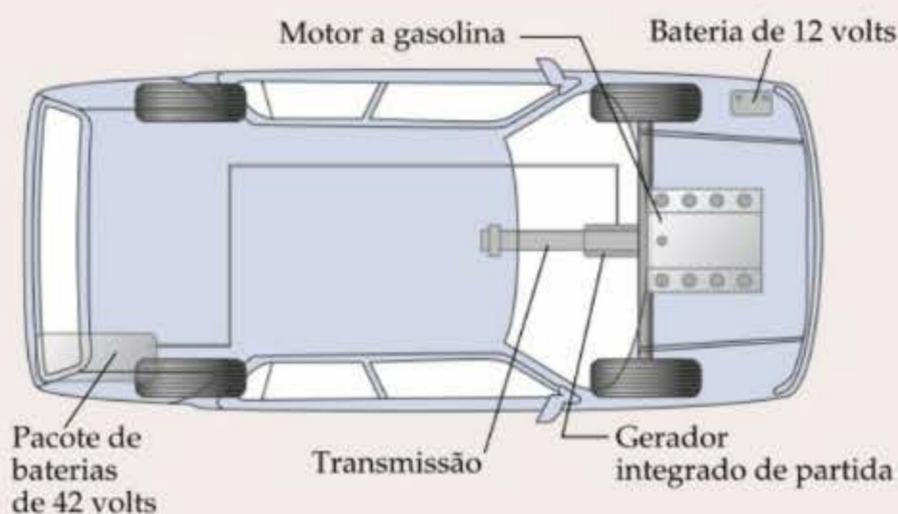


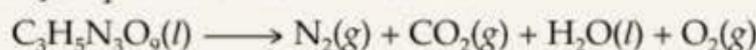
Figura 5.26 Diagrama esquemático de um carro moderadamente híbrido. O pacote de baterias de 42 volts fornece energia para operar várias funções auxiliares. Ele é recarregado a partir do motor e pelo sistema de freios.

COMO FAZER ESPECIAL

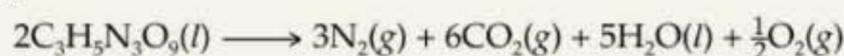
A trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (em geral chamada simplesmente de nitroglicerina), tem sido largamente usada como explosivo. Alfred Nobel usou-a para fazer a dinamite em 1866. Mais surpreendente ainda é seu uso como medicamento para aliviar a angina (dores no peito resultantes do entupimento parcial das artérias do coração), dilatando

os vasos sanguíneos. A entalpia de decomposição a 1 atmosfera de pressão da trinitroglicerina para formar gás nitrogênio, gás dióxido de carbono, água líquida e gás oxigênio a 25 °C é $-1.541,4 \text{ kJ/mol}$. **(a)** Escreva a equação química balanceada para a decomposição da trinitroglicerina. **(b)** Calcule o calor padrão de formação da trinitroglicerina. **(c)** Uma dose padrão de trinitroglicerina para aliviar a angina é 0,60 mg. Supondo que a amostra eventualmente sofra combustão completa no organismo (embora não explosivamente!) em gás nitrogênio, gás dióxido de carbono e água líquida, qual a quantidade de calorias liberada? **(d)** Uma forma comum da trinitroglicerina funde-se a 3 °C. A partir dessa informação e da fórmula para a substância, você espera que ela seja um composto molecular ou iônico? Justifique sua resposta. **(e)** Descreva as várias formas de conversão de energia quando a trinitroglicerina for usada como explosivo para quebrar rochedos em construções de rodovias.

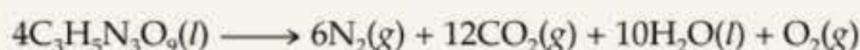
Solução **(a)** A forma geral da reação que devemos balancear é



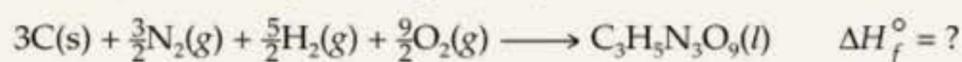
Faremos o balanceamento da maneira normal. Para obter um número par de átomos de nitrogênio à esquerda, multiplicamos a fórmula $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(s)$ por dois. Isso nos fornece 6 mols de $\text{CO}_2(g)$ e 5 mols de $\text{H}_2\text{O}(l)$. Tudo está balanceado, exceto o oxigênio. Temos um número ímpar de átomos de oxigênio à direita. Podemos balancear o oxigênio adicionando $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2(g)$ à direita:



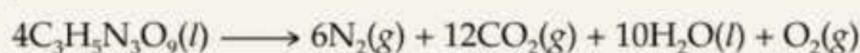
Multiplicamos por 2 para converter todos os coeficientes em números inteiros:



(b) O calor de formação é a variação de entalpia na equação química balanceada:



Podemos obter o valor de ΔH_f° usando a equação para o calor de decomposição da trinitroglicerina:



A variação de entalpia nessa reação é $4(-1.541,4 \text{ kJ}) = -6.155,6 \text{ kJ}$. (Precisamos multiplicar por quatro porque existem 4 mols de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)$ na equação balanceada.) Essa variação de entalpia é dada pela soma dos calores de formação dos produtos menos os calores de formação dos reagentes, cada um multiplicado pelo seu coeficiente na equação balanceada:

$$-6.155,6 \text{ kJ} = \{6\Delta H_f^\circ(\text{N}_2(g)) + 12\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(g)) + 10\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(g))\} - 4\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l))$$

Os valores do ΔH_f° para o $\text{N}_2(g)$ e para o $\text{O}_2(g)$ são zero, por definição. Procuramos os valores para $\text{H}_2\text{O}(l)$ e $\text{CO}_2(g)$ na Tabela 5.3 e encontramos que

$$-6.155,6 \text{ kJ} = 12(-393,5 \text{ kJ}) + 10(-285,8) - 4\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l))$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)) = -353,6 \text{ kJ/mol}$$

(c) Sabemos que a combustão de um mol de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)$ produz 1.541,4 kJ. Precisamos calcular a quantidade de matéria de $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9(l)$ em 0,60 mg:

$$0,60 \times 10^{-3} \text{ g de } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \left(\frac{1 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9}{227 \text{ g de } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \right) \left(\frac{154,4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9} \right) = 4,1 \times 10^{-3} \text{ kJ} \\ = 4,1 \text{ J}$$

(d) Como a trinitroglicerina funde-se abaixo da temperatura ambiente, esperamos que ela seja um composto molecular. Com algumas exceções, substâncias iônicas são geralmente duras, materiais cristalinos que se fundem a altas temperaturas. (Seções 2.5 e 2.6) Além disso, a fórmula molecular sugere que é mais provável ser uma substância molecular. Todos os elementos que compõem a fórmula são não-metais.

(e) A energia estocada na trinitroglicerina é energia química potencial. Quando a substância reage explosivamente no ar, forma substâncias como dióxido de carbono, água e gás nitrogênio, que são de baixa energia potencial. No curso da transformação química, a energia é liberada na forma de calor; os produtos gasosos da reação estão muito quentes. Essa energia de calor muito alta é transferida para a vizinhança; os gases expandem-se contra a vizinhança, que pode ser de materiais sólidos. Realiza-se trabalho para mover os materiais sólidos e lhes conceder energia cinética. Por exemplo, um pedaço grosso de pedra pode ser empurrado para cima. Ele ganhou energia cinética pela transferência de energia de gases quentes em expansão. À medida que a pedra sobe, sua energia cinética é transformada em energia potencial. Eventualmente, ela adquire energia cinética outra vez à medida que cai para o solo. Quando ela bate no solo, grande parte sua energia cinética é convertida em energia térmica, posto que algum trabalho pode ser realizado nas vizinhanças também.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 5.1 Termodinâmica é o estudo da energia e suas transformações. Neste capítulo nos dedicamos na **termoquímica**, as transformações de energia – especialmente calor – durante as reações químicas.

Um objeto pode possuir energia em duas formas: **energia cinética** é energia relativa ao movimento dos objetos, e **energia potencial** é a que os objetos possuem em virtude de sua posição em relação a outros objetos. Um elétron movendo-se próximo a um próton, por exemplo, tem energia cinética por causa do seu movimento e energia potencial por causa da atração eletrostática pelo próton. A unidade SI de energia é o joule (J): $1 \text{ J} = 1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$. Outra unidade comum de energia é a **caloria** (cal), a qual foi definida originalmente como a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1 g de água para 1°C : $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Quando estudamos as propriedades termodinâmicas, definimos uma quantidade específica de matéria como **sistema**. Certa fora do sistema é a **vizinhança**. Um sistema fechado pode trocar energia, mas não matéria, com a vizinhança. A energia pode ser transferida entre o sistema e a vizinhança na forma de trabalho ou calor. O **trabalho** é a energia gasta para mover um objeto contra uma **força**. O **calor** é a energia transferida de um objeto mais quente para um mais frio. Na termodinâmica definimos **energia** como a capacidade de realizar trabalho ou transferir calor.

Seção 5.2 A **energia interna** de um sistema é a soma de todas as energias cinéticas e potenciais de seus componentes. A energia interna de um sistema pode mudar por causa da energia transferida entre o sistema e a vizinhança. A **primeira lei da termodinâmica**, também chamada lei da conservação da energia, menciona que a variação na energia interna de um sistema, ΔE , é a soma do calor, q , transferido para dentro ou para fora do sistema, e o trabalho, w , realizado no ou pelo sistema: $\Delta E = q + w$. Tanto q como w têm um sinal que indica o sentido da energia transferida. Quando o calor é transferido da vizinhança para o sistema, $q > 0$. Analogamente, quando a vizinhança realiza trabalho no sistema, $w > 0$. Em um processo **endotérmico**, o sistema libera calor para a vizinhança.

A energia interna, E , é uma **função de estado**. O valor de qualquer função de estado depende apenas do estado ou condição do sistema, e não de detalhes de como ele chegou a tal estado. A temperatura de uma substância também é uma função de estado. O calor, q , e o trabalho, w , não são funções de estado; seus valores dependem do modo particular pelo qual o sistema mudou seu estado.

Seções 5.3 e 5.4 Quando um gás é produzido ou consumido em uma reação química que ocorre a pres-

são constante, o sistema pode realizar um **trabalho pressão \times volume** contra a pressão predominante. Por essa razão, definimos uma nova função de estado chamada **entalpia**, H , que é importante em termoquímica. Em sistemas que envolvem apenas trabalho pressão \times volume devido aos gases, a variação na entalpia de um sistema, ΔH , é igual ao calor obtido ou dispendido pelo sistema a pressão constante. Para um processo endotérmico, $\Delta H > 0$; para um processo exotérmico, $\Delta H < 0$.

Toda substância tem uma entalpia característica. Em um processo químico, a **entalpia da reação** é a entalpia dos produtos menos a entalpia dos reagentes: $\Delta H_r = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$. As entalpias de reação seguem algumas regras simples: (1) a entalpia é uma propriedade extensiva, logo a entalpia de reação é proporcional à quantidade de reagentes envolvidos. (2) A reversão de uma reação muda o sinal do ΔH . (3) A entalpia de reação depende dos estados físicos dos reagentes e produtos.

Seção 5.5 A quantidade de calor transferido entre o sistema e a vizinhança é medida experimentalmente por **calorimetria**. Um **calorímetro** mede a troca de temperatura que acompanha o processo. A variação de temperatura de um calorímetro depende de sua **capacidade calorífica**, a quantidade de calor requerida para aumentar sua temperatura em 1 K. A capacidade calorífica para 1 mol de substância pura é chamada **capacidade calorífica molar**; para 1 g de substância, usamos o termo **calor específico**. A água tem calor específico muito alto, $4,18 \text{ J/g K}$. A quantidade de calor, q , absorvido por uma substância é o produto de seu calor específico, sua massa e sua variação de temperatura: $q = (\text{calor específico}) \times (\text{gramas de substância}) \times \Delta T$.

Se um experimento calorimétrico é realizado sob pressão constante, o calor transferido fornece uma medida direta da variação de entalpia na reação. A calorimetria de volume constante é realizada em um recipiente de volume fixo chamado **bomba calorimétrica**. As bombas calorimétricas são usadas para medir o calor envolvido em reações de combustão. O calor transferido sob as condições de volume constante é igual a ΔE . Entretanto, podem ser aplicadas correções aos valores de ΔE para fornecer as entalpias de combustão.

Seção 5.6 Uma vez que entalpia é função de estado, ΔH depende apenas dos estados inicial e final do sistema. A variação de entalpia de um processo é a mesma se o processo for realizado em uma etapa ou em uma série de etapas. A **lei de Hess** afirma que se uma reação é realizada em uma série de etapas, o ΔH para a reação será igual à soma da variação de entalpia em cada etapa. Podemos, dessa forma, calcular o

ΔH para qualquer processo, contanto que possamos escrever o processo como uma série de etapas para as quais o ΔH é conhecido.

Seção 5.7 A entalpia de formação, ΔH_f° de uma substância é a variação de entalpia para a reação na qual a substância é formada, a partir de seus elementos constituintes. A **entalpia padrão** de uma reação, ΔH° , é a variação de entalpia quando todos os reagentes e produtos estão à pressão de 1 atm e a uma temperatura específica, geralmente 298 K (25 °C). Combinando essas noções, a **entalpia padrão de formação, ΔH_f°** , de uma substância é a variação de entalpia para a reação que forma 1 mol da substância, a partir de seus elementos, com todos os seus reagentes e produtos a 1 atm de pressão e normalmente a 298 K. Para qualquer elemento na sua forma mais estável a 298 K e 1 atm de pressão, $\Delta H_f^\circ = 0$. A variação de entalpias padrão de formação podem ser calculadas a partir das entalpias padrão de formação dos reagentes e produtos na reação:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m \Delta H_f^\circ(\text{reagentes})$$

Seção 5.8 O calor específico de combustão de uma substância é o calor liberado quando 1 g de substância sofre combustão. Os diferentes tipos de alimentos têm diferentes calores específicos de combustão e diferentes habilidades de ser estocados no organismo. A maioria dos combustíveis comuns são hidrocarbonetos encontrados como **combustíveis fósseis**, como **gás natural, petróleo e carvão**. O carvão é o combustível fóssil mais abundante, mas o enxofre presente na maioria dos carvões causa poluição ambiental. A gaseificação do carvão é uma possível saída para o uso dos recursos existentes como fonte de energia mais limpa. As fontes de **energia renovável** incluem a energia solar, a energia eólica, a biomassa e a energia hidroelétrica. Essas fontes de energia são essencialmente inesgotáveis e se tornarão mais importantes à medida que os combustíveis fósseis forem exauridos.

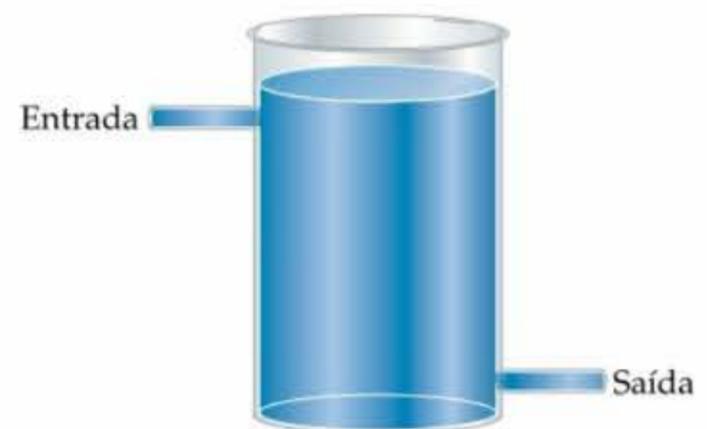
Exercícios

A natureza da energia

- 5.1 Quais as duas formas nas quais um objeto pode possuir energia? Em que essas duas formas diferem?
- 5.2 Suponha que você jogue uma bola de tênis para o alto. (a) A energia cinética da bola aumenta ou diminui à medida que ela ganha altitude? (b) O que acontece com a energia potencial da bola à medida que ela ganha altitude? (c) Se a mesma quantidade de energia fosse fornecida para uma bola do mesmo tamanho da bola de tênis, mas com uma massa duas vezes maior, quão alto ela iria, comparada à bola de tênis? Justifique suas respostas.
- 5.3 (a) Calcule a energia cinética em joules de uma bola de golfe de 45 g movendo-se a 61 m/s. (b) Converta essa energia em calorias. (c) O que acontece com a energia quando a bola cai num banco de areia?
- 5.4 (a) Qual é a energia cinética em joules de uma motocicleta de massa igual a 950 lb movendo-se a 68 mph? (b) Qual será o fator de variação na energia cinética se a velocidade da motocicleta diminuir para 34 mph? (c) Para onde vai a energia cinética da motocicleta quando o motociclista freia para parar?
- 5.5 Em muitos trabalhos de engenharia é comum usar a unidade térmica britânica (Btu). Um Btu é a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de 1 lb de água em 1 °F. Calcule o número de joules em 1 Btu.
- 5.6 Um watt é uma medida de potência (a taxa de variação de energia) igual a 1 J/s. Calcule o número de joules em um quilowatt-hora.
- 5.7 Uma pessoa adulta irradia calor para a vizinhança aproximadamente à mesma razão de uma lâmpada elétrica incandescente de 100 watts. Qual é a quantidade total de energia em kcal irradiada para a vizinhança por um adulto em 24 horas?
- 5.8 Descreva a fonte de energia e a natureza das conversões energéticas envolvidas quando uma lâmpada elétrica de 100 watts irradia energia para a vizinhança. Compa-

re essa energia com a fonte de energia e conversões energéticas envolvidas quando uma pessoa adulta irradia energia para a vizinhança.

- 5.9 Suponha que uma bala de revólver seja atirada para o céu. Por que ela pára de subir em vez de avançar indefinidamente para o espaço? Em princípio, a bala poderia escapar para o espaço?
- 5.10 Uma bola de boliche cai de uma torre de cem pés de altura na Terra. Compare a variação na energia potencial que ocorre com a queda da mesma bola de uma torre de cem pés na Lua.
- 5.11 (a) Qual é o significado, em termodinâmica, do termo *sistema*? (b) O que um sistema fechado tem de especial?
- 5.12 Em um estudo termodinâmico um cientista se concentrou nas propriedades de uma solução em um recipiente montado como na ilustração. Uma solução está fluindo constantemente para dentro do recipiente no topo e para fora da base, de tal forma que a quantidade de solução no recipiente é constante com o tempo.



- (a) A solução no recipiente é um sistema fechado? Justifique sua resposta. (b) Se não é um sistema fechado,

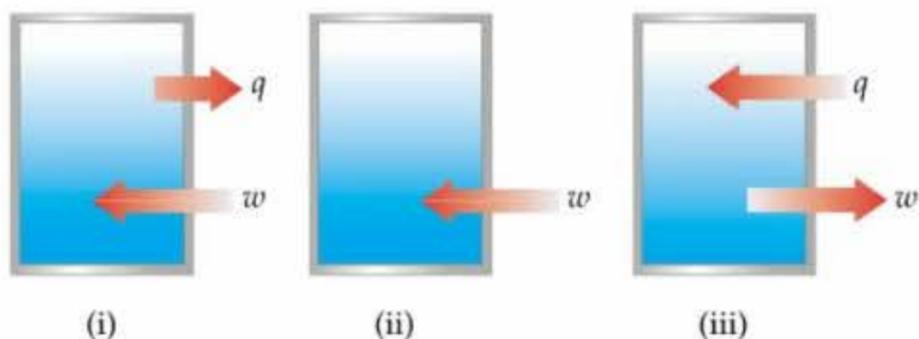
o que poderia ser feito com a montagem mostrada na figura para torná-la um sistema fechado?

- 5.13 (a) O que é trabalho? (b) Como você determina a quantidade de trabalho realizada, dada a força associada com o trabalho?
- 5.14 (a) Até pouco tempo atrás se acreditava que calor não era uma forma de energia. Quais argumentos você pode dar para convencer alguém de que calor é uma forma de energia? (b) Sob quais condições o calor é transferido de um objeto para outro?

- 5.15 Identifique a força presente e explique se é realizado trabalho nos seguintes casos: (a) você suspende um lápis de sua carteira, (b) uma mola é comprimida até a metade de seu comprimento normal.
- 5.16 Identifique a força presente e explique se é realizado trabalho quando: (a) uma partícula carregada positivamente move-se em um círculo a uma distância fixa de uma partícula carregada negativamente; (b) um prego de ferro é puxado de um ímã.

A primeira lei da termodinâmica

- 5.17 (a) Exponha a primeira lei da termodinâmica. (b) Qual é o significado de *energia interna* de um sistema? (c) Quais os meios pelos quais a energia interna de um sistema pode aumentar?
- 5.18 (a) Escreva a equação que expressa a primeira lei da termodinâmica. (b) Ao aplicar a primeira lei da termodinâmica, precisamos medir a energia interna de um sistema? Explique. (c) Sob quais condições as grandezas q e w serão números negativos?
- 5.19 Calcule ΔE e determine se o processo é endotérmico ou exotérmico para os seguintes casos: (a) um sistema libera 113 kJ de calor para a vizinhança e realiza 39 kJ de trabalho na vizinhança; (b) $q = 1,62$ kJ e $w = -874$ kJ; (c) o sistema absorve 63,5 kJ de trabalho da vizinhança.
- 5.20 Para os seguintes processos, calcule a variação na energia interna do sistema e determine se o processo é endotérmico ou exotérmico: (a) um balão é aquecido pela adição de 900 J de calor. Ele expande-se, realizando 422 J de trabalho na atmosfera, (b) uma amostra de 50 g é resfriada de 30 °C para 15 °C, nisso perdendo aproximadamente 3.140 J de calor; (c) uma reação química libera 8,65 kJ de calor e não realiza trabalho na vizinhança.
- 5.21 A caixa fechada em cada uma das seguintes ilustrações representa um sistema e as setas mostram as variações para o sistema em um processo. Os comprimentos das setas representam os valores relativos de q e w . (a) Qual desses processos é endotérmico? (b) Para qual desses processos, se houver algum, $\Delta E < 0$? (c) Para qual desses processos, se houver algum, existe um ganho líquido de energia interna?



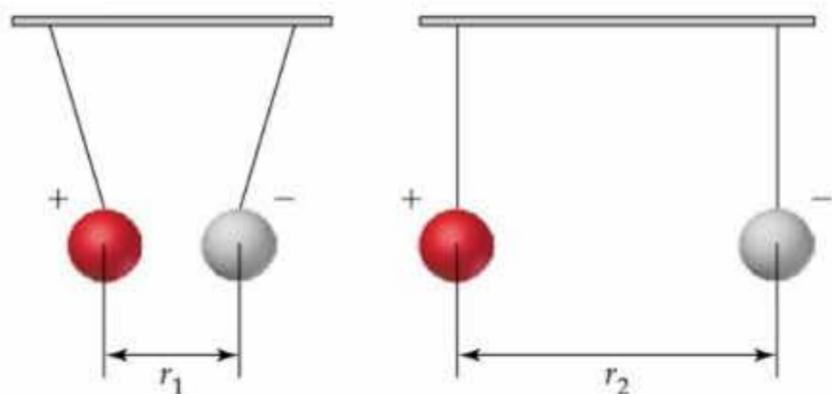
- 5.22 Um sistema libera calor para sua vizinhança e realiza trabalho nela. (a) Desenhe uma caixa para representar o sistema e use setas para representar o calor e o trabalho transferidos. (b) É possível que esse processo tenha um

ΔE positivo? Explique. (c) É possível que esse processo tenha um ΔE negativo? Explique.

- 5.23 Um gás é confinado em um cilindro equipado com um pistão e um aquecedor elétrico, como mostrado na ilustração deste exercício. Suponha que se forneça corrente para o aquecedor de tal forma que sejam adicionados 100 J de energia. Considere duas situações diferentes. No caso (1) é permitido que o pistão se mova à medida que a energia é adicionada. No caso (2) o pistão está fixo de tal forma que não se possa mover. (a) Em qual caso o gás tem a maior temperatura depois da adição da energia elétrica? Explique. (b) O que você pode dizer sobre os valores de q e w em cada um desses casos? (c) O que você pode dizer sobre os valores relativos de ΔE para o sistema (o gás no cilindro) nos dois casos?



- 5.24 Considere um sistema consistindo de duas esferas de cargas contrárias penduradas por fios e separadas por uma distância, r_1 , como mostrado na ilustração deste exercício. Suponha que elas sejam separadas por uma distância maior, r_2 afastando-as ao longo do trilho. (a) Qual variação, se houver alguma, ocorreu na energia potencial do sistema? (b) Qual efeito, se houver algum, esse processo tem no valor de ΔE ? (c) O que você pode dizer sobre q e w para esse processo?



- 5.25 (a) Qual o significado do termo *função de estado*? (b) Dê um exemplo de grandeza que é função de estado e uma que não é. (c) A temperatura é função de estado? Justifique sua resposta.
- 5.26 Indique qual das seguintes variações não depende do caminho em que ocorre: (a) a variação na energia potencial quando um livro é transferido da mesa para a prateleira; (b) o calor emitido quando um cubo de açúcar é oxidado a $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; (c) o trabalho executado na queima de um galão de gasolina.

Entalpia

- 5.27 (a) Por que a variação de entalpia é uma grandeza sem significado em processos químicos? (b) H é uma função de estado, mas q não é. Explique. (c) Para certo processo a pressão constante, ΔH é negativo. O processo é endotérmico ou exotérmico?
- 5.28 (a) Sob quais condições a variação de entalpia de um processo será igual à quantidade de calor transferido para dentro ou para fora do sistema? (b) Entalpia é considerada uma função de estado. O que faz as funções de estado serem particularmente úteis? (c) Durante um processo à pressão constante o sistema absorve calor da vizinhança. A entalpia do processo aumenta ou diminui durante o processo?
- 5.29 A combustão completa do ácido acético, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{l})$, para formar $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ e $\text{CO}_2(\text{g})$ à pressão constante libera 871,1 kJ de calor por mol de $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. (a) Escreva uma equação termoquímica balanceada para essa reação. (b) Desenhe um diagrama de entalpia para a reação.
- 5.30 A decomposição do carbonato de zinco, $\text{ZnCO}_3(\text{s})$, em óxido de zinco, $\text{ZnO}(\text{s})$, e $\text{CO}_2(\text{g})$ a pressão constante necessita da adição de 71,5 kJ de calor para cada mol de ZnCO_3 . (a) Escreva uma reação termoquímica balanceada para a reação. (b) Desenhe um diagrama de entalpia para a reação.
- 5.31 Considere a seguinte reação que ocorre a temperatura e pressão ambientes:
- $$2\text{Cl}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -243,4 \text{ kJ}$$
- Quem tem a maior entalpia sob essas condições, $2\text{Cl}(\text{g})$ ou $\text{Cl}_2(\text{g})$?
- 5.32 Sem consultar tabelas, indique qual dos seguintes tem a maior entalpia em cada caso: (a) 1 mol de $\text{CO}_2(\text{s})$ ou 1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ à mesma temperatura; (b) 2 mols de átomos de hidrogênio ou 1 mol de H_2 ; (c) 1 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ e 0,5 mol de $\text{O}_2(\text{g})$ a 25 °C ou 1 mol de H_2O a 25 °C; (d) 1 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ a 100 °C ou 1 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ a 300 °C.
- 5.33 Considere a seguinte reação:
- $$2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{MgO}(\text{s}) \quad \Delta H = -1.204 \text{ kJ}$$
- (a) A reação é endotérmica ou exotérmica? (b) Calcule a quantidade de calor transferida quando 2,4 g de $\text{Mg}(\text{s})$ reagem a pressão constante. (c) Quantos gramas de MgO são produzidos durante uma variação de entalpia de 96,0 kJ? (d) Quantos quilojoules de calor são absorvidos quando 7,50 g de $\text{MgO}(\text{s})$ se decompõem em $\text{Mg}(\text{s})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ a pressão constante?
- 5.34 Considere a seguinte reação:
- $$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +90,7 \text{ kJ}$$
- (a) O calor é absorvido ou liberado durante a reação? (b) Calcule a quantidade de calor transferido quando 1,60 kg de $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ se decompõe pela reação a pressão constante. (c) Para uma dada amostra de CH_3OH , a variação de entalpia na reação é 64,7 kJ. Quantos gramas de gás hidrogênio são produzidos? (d) Qual é o valor do ΔH para o sentido inverso da reação anterior? Quantos quilojoules de calor são liberados quando 32,0 g de $\text{CO}(\text{g})$ reagem completamente com $\text{H}_2(\text{g})$ para formar $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ a pressão constante?
- 5.35 Quando as soluções contendo íons prata e íons cloreto são misturadas, precipita cloreto de prata:
- $$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) \quad \Delta H = -65,5 \text{ kJ}$$
- (a) Calcule o ΔH para a formação de 0,540 mol de AgCl por essa reação. (b) Calcule o ΔH para a formação de 1,66 g de AgCl . (c) Calcule o ΔH quando 0,188 mmol de AgCl se dissolve em água.
- 5.36 Durante um certo período, uma maneira comum de formar pequenas quantidades de gás oxigênio no laboratório era aquecer KClO_3 :
- $$2\text{KClO}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = -89,4 \text{ kJ}$$
- Para essa reação, calcule o ΔH para a formação de (a) 4,34 mols de O_2 e (b) 200,8 g de KCl . (c) A decomposição de KClO_3 prossegue espontaneamente quando ele é aquecido. Você acha que a reação inversa, a formação de KClO_3 a partir de KCl e O_2 , é possível ocorrer nas condições ordinárias? Explique sua resposta.
- 5.37 É dado a você o ΔH para um processo que ocorre a pressão constante. Qual é a informação adicional necessária para determinar o ΔE para o processo?
- 5.38 Suponha que a reação na fase gasosa, $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$, fosse realizada em recipiente de volume constante a temperatura constante. A medida de variação de calor seria representada por ΔH ou ΔE ? Se existe uma diferença, qual quantidade é maior para essa reação? Explique.
- 5.39 Um gás é confinado em um cilindro sob pressão atmosférica constante, como ilustrado na Figura 5.3. Quando o gás sofre uma reação química em particular, ele libera 89 kJ de calor para sua vizinhança e realiza 36 kJ de trabalho PV na vizinhança. Quais os valores de ΔH e ΔE para esse processo?
- 5.40 Um gás é confinado em um cilindro sob pressão atmosférica constante, como ilustrado na Figura 5.3. Quando 518 J de calor é adicionado ao gás, ele expande e realiza

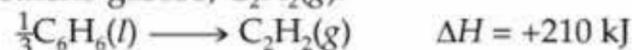
127 J de trabalho na vizinhança. Quais os valores de ΔH e ΔE para esse processo?

- 5.41 Considere a combustão de metanol líquido, $\text{CH}_3\text{OH}(l)$:
 $\text{CH}_3\text{OH}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

$$\Delta H = -726,5 \text{ kJ}$$

(a) Qual é a variação de entalpia para a reação inversa? (b) Faça o balanceamento da reação direta com coeficientes inteiros. Qual é o ΔH para a reação representada por essa equação? (c) Qual é mais provável de ser termodinamicamente mais favorável, a reação direta ou a reação inversa? (d) Se a reação fosse escrita para produzir $\text{H}_2\text{O}(g)$ em vez de $\text{H}_2\text{O}(l)$, você esperaria o valor do ΔH aumentar, diminuir ou permanecer o mesmo? Explique.

- 5.42 Considere a decomposição do benzeno líquido, $\text{C}_6\text{H}_6(l)$, em acetileno gasoso, $\text{C}_2\text{H}_2(g)$:



(a) Qual é a variação de entalpia para a reação inversa? (b) Qual é o ΔH para a decomposição de 1 mol de benzeno em acetileno? (c) Qual é mais provável de ser termodinamicamente favorável, a reação direta ou a reação inversa? (d) Se $\text{C}_6\text{H}_6(g)$ fosse consumido em vez de $\text{C}_6\text{H}_6(l)$, você esperaria o valor do ΔH aumentar, diminuir ou permanecer o mesmo? Explique.

Calorimetria

- 5.43 (a) Quais são as unidades de capacidade calorífica? (b) Quais são as unidades de calor específico?

5.44 Dois objetos, A e B, são colocados em água fervente e deixados chegar à temperatura da água. Cada um é retirado e colocado em béqueres contendo 1.000 g de água a $10,0^\circ\text{C}$. O objeto A aumenta a temperatura da água em $3,50^\circ\text{C}$; o B aumenta a temperatura da água em $2,60^\circ\text{C}$. (a) Qual objeto tem a maior capacidade calorífica? (b) O que você pode dizer sobre os calores específicos de A e B?

5.45 (a) Qual é o calor específico da água líquida? (b) Qual é a capacidade calorífica de 185 g de água líquida? (c) Quantos kJ de calor são necessários para aumentar a temperatura de 10,00 kg de água líquida de $24,6$ para $46,2^\circ\text{C}$?

5.46 (a) Qual é a capacidade calorífica molar da água líquida? (b) Qual é a capacidade calorífica de 8,42 mols de água líquida? (c) Quantos quilojoules de calor são necessários para aumentar a temperatura de 2,56 kg de água de $44,8^\circ\text{C}$ para $88,5^\circ\text{C}$?

5.47 O calor específico do cobre metálico é $0,385 \text{ J/g K}$. Quantos J de calor são necessários para aumentar a temperatura de um bloco de 1,42 kg de cobre de $25,0$ para $88,5^\circ\text{C}$?

5.48 O calor específico do tolueno (C_7H_8) é $1,13 \text{ J/g K}$. Quantos joules de calor são necessários para aumentar a temperatura do tolueno de $16,3$ para $38,8^\circ\text{C}$?

5.49 Quando uma amostra de 9,55 g de hidróxido de sódio sólido se dissolve em 100,0 g de água em um calorímetro de copo de isopor (Figura 5.18), a temperatura aumenta de $23,6$ para $47,4^\circ\text{C}$. Calcule o ΔH (em kJ/mol de NaOH) para o processo de dissolução



Suponha que o calor específico da solução seja o mesmo da água pura.

5.50 Quando uma amostra de 3,88 g de nitrato de amônio sólido se dissolve em 60,0 g de água em um calorímetro de copo de isopor (Figura 5.18), a temperatura cai de $23,0$

para $18,4^\circ\text{C}$. Calcule o ΔH (em kJ/mol de NH_4NO_3) para o processo de dissolução



Suponha que o calor específico da solução seja o mesmo da água pura.

5.51 Uma amostra de 2,200 g de quinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) é queimada em uma bomba calorimétrica cuja capacidade calorífica é $7,854 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. A temperatura do calorímetro aumenta de $23,44$ para $30,57^\circ\text{C}$. Qual é o calor de combustão por grama de quinona? E por mol de quinona?

5.52 Uma amostra de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) foi queimada em uma bomba calorimétrica cuja capacidade calorífica é $11,66 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$. A temperatura do calorímetro mais seu conteúdo aumenta de $21,36$ para $26,37^\circ\text{C}$. (a) Escreva a equação química balanceada para a reação da bomba calorimétrica. (b) Qual é o calor de combustão por grama de fenol? E por mol de fenol?

5.53 Sob condições de volume constante o calor de combustão da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) é $15,57 \text{ kJ/g}$. Uma amostra de 2,500 g de glicose é queimada em uma bomba calorimétrica. A temperatura do calorímetro aumenta de $20,55$ para $23,25^\circ\text{C}$. (a) Qual é a capacidade calorífica total do calorímetro? (b) Se o tamanho da amostra de glicose fosse duas vezes maior, qual seria a variação de temperatura do calorímetro?

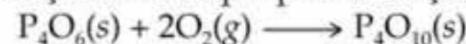
5.54 Sob condições de volume constante o calor de combustão do ácido benzóico ($\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) é $26,38 \text{ kJ/g}$. Uma amostra de 1,640 g de ácido benzóico é queimada em uma bomba calorimétrica. A temperatura do calorímetro aumenta de $22,25$ para $27,20^\circ\text{C}$. (a) Qual é a capacidade calorífica total do calorímetro? (b) Uma amostra de 1,320 g de uma nova substância orgânica sofre combustão no mesmo calorímetro. A temperatura do calorímetro aumenta de $22,14$ para $26,82^\circ\text{C}$. Qual é o calor de combustão por grama da nova substância? (c) Suponha que, trocando as amostras, perdeu-se parte da água do calorímetro. De que modo, se houver algum, isso mudaria a capacidade calorífica do calorímetro?

Lei de Hess

- 5.55 Exponha a lei de Hess. Por que ela é importante para a termoquímica?
- 5.56 Qual a ligação entre a lei de Hess e o fato de que H é uma função de estado?
- 5.57 Considere as seguintes reações hipotéticas:
- $$A \longrightarrow B \quad \Delta H = +30 \text{ kJ}$$
- $$B \longrightarrow C \quad \Delta H = +60 \text{ kJ}$$
- (a) Use a lei de Hess para calcular a variação de entalpia para a reação $A \longrightarrow C$. (b) Construa um diagrama de entalpia para as substâncias A, B e C e mostre como a lei de Hess se aplica.
- 5.58 Suponha que lhe sejam dadas as seguintes reações hipotéticas:
- $$X \longrightarrow Y \quad \Delta H = -35 \text{ kJ}$$
- $$X \longrightarrow Z \quad \Delta H = +90 \text{ kJ}$$
- (a) Use a lei de Hess para calcular a variação de entalpia da reação $Y \longrightarrow Z$. (b) Construa um diagrama de entalpia para as substâncias X, Y e Z. (c) Seria válido fazer o que pedimos no item (a) se a primeira reação tivesse sido realizada a 25 °C e a segunda a 240 °C? Explique.
- 5.59 Dadas as seguintes reações:
- $$P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s) \quad \Delta H = -1.640,1 \text{ kJ}$$



calcule a variação de entalpia para a reação:

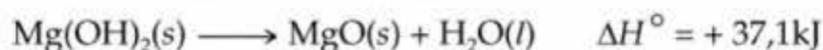
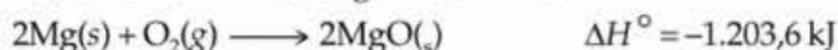


- 5.60 A partir dos calores de reação:
- $$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta H = -483,6 \text{ kJ}$$
- $$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \quad \Delta H = +284,6 \text{ kJ}$$
- calcule o calor da reação:
- $$3H_2(g) + O_3(g) \longrightarrow 3H_2O(g)$$
- 5.61 A partir das entalpias de reação:
- $$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) \quad \Delta H = -537 \text{ kJ}$$
- $$C(s) + 2F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) \quad \Delta H = -680 \text{ kJ}$$
- $$2C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \quad \Delta H = +52,3 \text{ kJ}$$
- calcule o ΔH para a reação do etileno com F_2 :
- $$C_2H_4(g) + 6F_2(g) \longrightarrow 2CF_4(g) + 4HF(g)$$
- 5.62 Considerando os dados abaixo:
- $$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \quad \Delta H = +180,7 \text{ kJ}$$
- $$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad \Delta H = -113,1 \text{ kJ}$$
- $$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = -163,2 \text{ kJ}$$
- use a lei de Hess para calcular o ΔH para a reação:
- $$N_2O(g) + NO_2(g) \longrightarrow 3NO(g)$$

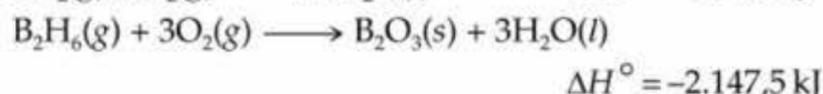
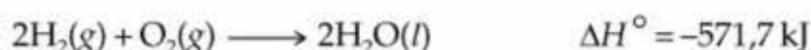
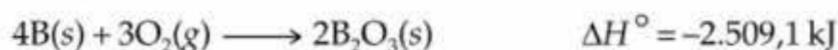
Entalpias de formação

- 5.63 (a) O que significa o termo *condições padrão* em relação à variação de entalpias? (b) O que significa o termo *entalpia de formação*? (c) O que quer dizer o termo *entalpia padrão de formação*?
- 5.64 (a) Por que as tabelas de entalpias padrão de formação são tão úteis? (b) Qual é o valor da entalpia padrão de um elemento em sua forma mais estável?
- 5.65 Suponha que foi decidido que as entalpias padrão de formação de todos os elementos em suas formas mais estáveis deva ser 100 kJ/mol. Ainda assim seria possível ter entalpias de formação padrão de compostos, como na Tabela 5.3? Caso seja, algum valor da Tabela 5.3 seria o mesmo? Explique.
- 5.66 Usando a Tabela 5.3, determine se a reação da sacarose sólida com água líquida para formar glicose é um processo endotérmico ou exotérmico.
- 5.67 Para cada um dos seguintes compostos, escreva a equação termoquímica balanceada representando a formação de 1 mol do composto a partir de seus elementos em seus estados padrão e use o Apêndice C para obter os valores de seus ΔH_f° : (a) $NH_3(g)$; (b) $SO_2(g)$; (c) $RbClO_3(s)$; (d) $NH_4NO_3(s)$.
- 5.68 Escreva equações balanceadas que descrevam a formação dos seguintes compostos a partir de seus elementos em seus estados padrão e use o Apêndice C para obter os valores de suas entalpias padrão de formação: (a) $HBr(g)$; (b) $AgNO_3(s)$; (c) $Hg_2Cl_2(s)$; (d) $C_2H_5OH(l)$.
- 5.69 A reação a seguir é conhecida como reação da termita (Figura 5.8 (b)):
- $$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$$
- Essa reação altamente exotérmica é usada para soldar unidades maciças, como hélices para navios grandes.
- Usando as entalpias de formação no Apêndice C, calcule o ΔH° para essa reação.
- 5.70 Muitos isqueiros contêm butano líquido, $C_4H_{10}(l)$. Usando as entalpias de formação, calcule a quantidade de calor produzida quando 1,0 g de butano sofre combustão completa ao ar.
- 5.71 Usando os valores do Apêndice C, calcule a variação de entalpia padrão para cada uma das reações seguintes:
- (a) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
- (b) $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l)$
- (c) $4FeO(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$
- (d) $SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g)$
- 5.72 Usando os valores do Apêndice C, calcule os valores de ΔH° para cada uma das seguintes reações:
- (a) $N_2O_4(g) + 4H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g)$
- (b) $2KOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow K_2CO_3(s) + H_2O(g)$
- (c) $SO_2(g) + 2H_2S(g) \longrightarrow (\frac{3}{8})S_8(s) + 2H_2O(g)$
- (d) $Fe_2O_3(s) + 6HCl(g) \longrightarrow 2FeCl_3(s) + 3H_2O(g)$
- 5.73 A combustão completa de 1 mol de acetona (C_3H_6O) libera 1.790 kJ:
- $$C_3H_6O(l) + 4O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -1.790 \text{ kJ}$$
- Usando essa informação junto com os dados do Apêndice C, calcule a entalpia de formação da acetona.
- 5.74 O carbeto de cálcio (CaC_2) reage com água para formar acetileno (C_2H_2) e $Ca(OH)_2$. A partir do seguinte dado de entalpia de reação e dos dados no Apêndice C, calcule o ΔH_f° do $CaC_2(s)$:
- $$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \quad \Delta H^\circ = -1.27,2 \text{ kJ}$$

- 5.75 Calcule a entalpia padrão de formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sólido, considerando os seguintes dados:



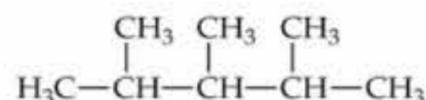
- 5.76 (a) Calcule a entalpia padrão de formação do diborano gasoso (B_2H_6) usando as seguintes informações termodinâmicas:



(b) O pentaborano (B_5H_9) é outro composto de uma série de hidretos de boro. Qual experimento ou experimentos você precisaria realizar para fornecer dados necessários para calcular o calor de formação do $\text{B}_5\text{H}_9(l)$? Explique escrevendo e somando quaisquer reações químicas aplicáveis.

- 5.77 A gasolina é composta basicamente de hidrocarbonetos, incluindo muitos com oito carbonos, chamados *octanos*.

Um dos octanos de queima mais limpa é um composto chamado 2,3,4-trimetilpentano, que tem a seguinte fórmula estrutural:



A combustão completa de 1 mol desse composto em $\text{CO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(g)$ leva a um $\Delta H^\circ = -5.069 \text{ kJ}$. (a) Escreva a equação balanceada para a combustão de 1 mol de $\text{C}_8\text{H}_{18}(l)$. (b) Escreva a equação balanceada para a formação de $\text{C}_8\text{H}_{18}(l)$ a partir de seus elementos. (c) Usando as informações nesse problema e os dados da Tabela 5.3, calcule o ΔH_f° do 2,3,4-trimetilpentano.

- 5.78 O naftaleno (C_{10}H_8) é um composto aromático sólido geralmente vendido como naftalina. A combustão completa dessa substância para produzir $\text{CO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(l)$ a 25°C fornece 5.154 kJ/mol . (a) Escreva as equações balanceadas para a formação de naftaleno a partir de seus elementos e para sua combustão. (b) Calcule a entalpia padrão de formação do naftaleno.

Alimentos e combustíveis

- 5.79 Qual é o significado do termo *calor específico de combustão*? (b) Qual substância é geralmente chamada de açúcar do sangue? Por que ela é importante na discussão da alimentação humana? (c) Qual é a maior fonte de energia como alimento, 5 g de gordura ou 9 g de carboidratos?

- 5.80 (a) Por que as gorduras são mais convenientes para servirem como reserva energética no corpo humano? (b) Uma certa refeição de batata frita tem 12% de proteínas, 14% de gordura e o restante de carboidratos. Qual porcentagem do conteúdo calórico dessa refeição é gordura? (c) Quantos gramas de proteína fornecem o mesmo calor específico de combustão que 25 g de gordura?

- 5.81 Uma porção de sopa de creme de cogumelos condensado Campbell[®] contém 7 g de gordura, 9 g de carboidratos e 1 g de proteína. Estime o número de calorias em uma porção.

- 5.82 Uma libra de chocolate puro M&M[®] contém 96 g de gordura, 320 g de carboidratos e 21 g de proteínas. Qual é o calor específico de combustão em kJ de uma porção de 42 g (aproximadamente 15 oz)? Quantas calorias ela fornece?

- 5.83 O calor de combustão da frutose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, é -2.812 kJ/mol . Se uma maçã *golden* fresca e deliciosa pesando 4,23 oz

(120 g) contém 16,0 g de frutose, qual a contribuição da frutose para o conteúdo calórico da maçã?

- 5.84 O calor de combustão do etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$, é -1.367 kJ/mol . Um lote de vinho *sauvignon blanc* contém 10,6% de etanol em massa. Supondo que a densidade do vinho seja $1,0 \text{ g/mL}$, qual é o conteúdo calórico de álcool em uma taça de vinho (177 mL)?

- 5.85 As entalpias padrão de formação do propino (C_3H_4), propileno (C_3H_6) e propano, todos gasosos, são $+185,4$, $+20,4$ e $103,8 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. (a) Calcule o calor liberado por mol na combustão de cada substância para produzir $\text{CO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(g)$. (b) Calcule o calor liberado na combustão de 1 kg de cada substância. (c) Qual é o combustível mais eficiente em termos de calor liberado por unidade de massa?

- 5.86 É interessante comparar o calor específico de combustão de um hidrocarboneto em um mundo onde o flúor, em vez do oxigênio, é o agente de combustão. A entalpia de formação do $\text{CF}_4(g)$ é $-679,9 \text{ kJ/mol}$. Qual das seguintes reações é mais exotérmica?



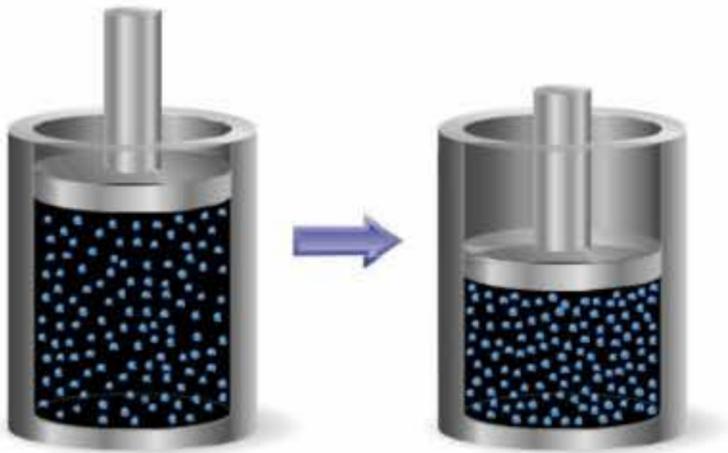
Exercícios adicionais

- 5.87 A 20°C (aproximadamente à temperatura ambiente) a velocidade média das moléculas de N_2 no ar é 1.050 mph . (a) Qual é a velocidade média em m/s ? (b) Qual é a energia cinética (em J) de uma molécula de N_2 movendo-se a essa velocidade? (c) Qual é a energia cinética total de 1 mol de moléculas de N_2 movendo-se a essa velocidade?

- 5.88 Suponha que um mergulhador olímpico com $52,0 \text{ kg}$ de massa execute um mergulho reto de uma plataforma de 10 m . No ápice do mergulho, o mergulhador está a $10,8 \text{ m}$ acima da superfície da água. (a) Qual é a energia potencial do mergulhador no ápice do mergulho, em relação à superfície da água? (Veja a legenda da Figura 5.5.)

(b) Assumindo que toda a energia potencial do mergulhador é convertida em energia cinética na superfície da água, a que velocidade em m/s o mergulhador entrará na água? (c) O mergulhador realiza trabalho ao entrar na água? Explique?

- 5.89 Quando um mol de Gelo Seco[®], $\text{CO}_2(s)$, é convertido em $\text{CO}_2(g)$ a pressão atmosférica e -78°C , o calor absorvido pelo sistema excede o aumento na energia interna do CO_2 . Por que isso ocorre? O que acontece com a energia restante?
- 5.90 Os *air-bags* que fornecem proteção em automóveis no caso de um acidente expandem como resultado de uma reação química rápida. Do ponto de vista dos reagentes químicos como o sistema, o que você esperaria para os sinais de q e w nesse processo?
- [5.91] Uma lata de alumínio de refrigerante é colocada em um congelador. Mais tarde, descobre-se que a lata rompeu-se e seu conteúdo congelou. Foi realizado trabalho quando a lata se rompeu. De onde veio a energia para esse trabalho?
- 5.92 Com exceção das reações nucleares, nas quais matéria e energia interconvertem-se em uma extensão que pode ser medida, a afirmação clássica da primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como a seguir: *a energia do universo é constante*. Essa afirmação é consistente com a Equação 5.5? Explique.
- [5.93] Uma amostra de gás está contida em uma montagem do tipo cilindro e êmbolo. O sistema sofre a mudança de estado mostrada no desenho. (a) Suponha primeiro que o cilindro e o êmbolo são isolantes térmicos perfeitos que não permitem a transferência de calor. Qual é o valor de q para a mudança de estado?



Qual é o sinal de w para a mudança de estado? O que pode ser dito sobre ΔE para a mudança de estado? (b) Agora suponha que o cilindro e o êmbolo são feitos de um condutor térmico como um metal. Durante a mudança de estado, o cilindro torna-se mais quente ao toque. Qual é o sinal de q para a mudança de estado nesse caso? Descreva a diferença no estado do sistema ao final do processo nos dois casos. O que pode ser dito sobre os valores relativos de ΔE ?

- [5.94] As estalactites e estalagmites de calcário são formadas em cavernas pela da seguinte reação:
 $\text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{HCO}_3^-(aq) \longrightarrow \text{CaCO}_3(s) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$
 Se 1 mol de CaCO_3 forma-se a 298 K sob uma pressão de 1 atm, a reação realiza um trabalho PV de 2,47 kJ, empurrando a atmosfera à medida que o CO_2 gasoso se forma. Ao mesmo tempo, 38,95 kJ de calor é absorvido do meio ambiente. Quais os valores de ΔH e ΔE para essa reação?

- [5.95] Considere os sistemas mostrados na Figura 5.10. Em um caso a pilha descarrega-se completamente ao passar corrente por uma resistência e a outra ao fazer funcionar um ventilador. Ambos os processos ocorrem à pressão constante. Em ambos os casos a variação no estado do sistema é a mesma. A pilha passa de totalmente carregada para totalmente descarregada. Já em um caso, o calor liberado é grande e no outro, é pequeno. A variação de entalpia é a mesma nos dois casos? Caso não seja, como a entalpia pode ser considerada função de estado? Caso seja, o que pode ser dito sobre a relação entre variação de entalpia e q nesse caso, comparado com outros que temos considerado?
- 5.96 Uma casa foi projetada para ter características de energia solar inerte. A alvenaria é para ser incorporada ao interior da casa para agir como um absorvente de calor. Cada tijolo pesa aproximadamente 1,8 kg. O calor específico do tijolo é $0,85 \text{ J/g K}$. Quantos tijolos devem ser incorporados ao interior da casa para fornecer a mesma capacidade calorífica que $1,7 \times 10^3$ gal de água?
- [5.97] Um calorímetro do tipo copo de isopor como aquele mostrado na Figura 5.18 contém 150,0 g de água a $25,1^\circ\text{C}$. Um bloco de 121,0 g de cobre metálico é aquecido a $100,4^\circ\text{C}$ colocando-o em um béquer com água fervente. O calor específico do $\text{Cu}(s)$ é $0,385 \text{ J/g K}$. O Cu é adicionado ao calorímetro e depois de um tempo o conteúdo do copo atinge uma temperatura constante de $30,1^\circ\text{C}$. (a) Determine a quantidade de calor, em J, perdida pelo bloco de cobre. (b) Determine a quantidade de calor obtida pela água. O calor específico da água é $4,18 \text{ J/g K}$. (c) A diferença entre suas respostas para os itens (a) e (b) deve-se à perda de calor através dos copos de Styrofoam[®] e ao calor necessário para aumentar a temperatura das paredes internas do dispositivo. A capacidade calorífica do calorímetro é a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura do dispositivo (o copo e a tampa) de 1 K. Calcule a capacidade calorífica do calorímetro em J/K . (d) Qual seria a temperatura final do sistema se todo o calor perdido pelo bloco de cobre fosse absorvido pela água no calorímetro?
- [5.98] (a) Quando uma amostra de 0,235 g de ácido benzóico sofre combustão em uma bomba calorimétrica, a temperatura aumenta $1,642^\circ\text{C}$. Quando uma amostra de 0,265 g de cafeína, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$, é queimada, a temperatura aumenta $1,525^\circ\text{C}$. Usando o valor de $26,38 \text{ kJ/g}$ para o calor de combustão do ácido benzóico, calcule o calor de combustão por mol de cafeína a volume constante. (b) Suponha que exista uma incerteza de $0,002^\circ\text{C}$ em cada leitura da temperatura e que as massas das amostras são medidas para 0,001 g, qual é a incerteza estimada no valor calculado para o calor de combustão por mol de cafeína?
- 5.99 Um homem de 200 lb decide adicionar à sua rotina de exercícios a caminhada por três lances de escada (45 ft), 20 vezes ao dia. Ele calcula que o trabalho necessário para aumentar sua energia potencial dessa forma permitirá que ele coma uma porção extra de batatas fritas, a 245 Cal, sem aumentar sua massa. Essa suposição está correta?
- 5.100 A queima do metano em oxigênio pode produzir três diferentes produtos contendo carbono: fuligem (partículas muito finas de grafite), $\text{CO}(g)$ e $\text{CO}_2(g)$. (a) Escreva três equações balanceadas para a reação do gás metano com oxigênio para produzir esses três produtos. Em cada caso assuma que o único produto além desses seja

$\text{H}_2\text{O}(l)$. (b) Determine as entalpias padrão para as reações do item (a). (c) Por que, quando a quantidade de oxigênio é adequada, o $\text{CO}_2(g)$ é o produto, que contém carbono, predominante da combustão do metano?

- 5.101 A partir dos seguintes dados de três combustíveis promissores, calcule qual poderia fornecer mais energia por unidade de volume:

Combustível	Densidade a 20 °C (g/cm^3)	Entalpia molar de combustão (kJ/mol)
Nitrometano, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2(l)$	1,052	-1.368
Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)^*$	0,789	-1.367
Metilhidrazina, $\text{CH}_6\text{N}_2(l)$	0,874	-1.305

- 5.102 Os hidrocarbonetos acetileno (C_2H_2) e benzeno (C_6H_6) têm a mesma fórmula mínima. O benzeno é um hidrocarboneto 'aromático', que é surpreendentemente estável por causa de sua estrutura. (a) Usando os dados do Apêndice C, determine a variação da entalpia padrão para a reação $3\text{C}_2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6(l)$. (b) Qual tem a maior entalpia, 3 mols de gás acetileno ou 1 mol de benzeno líquido? (c) Determine o calor específico de combustão em kJ/g para o acetileno e o benzeno.

- [5.103] Estão relacionados aqui três hidrocarbonetos comuns que contêm quatro carbonos, junto com suas entalpias padrão de formação:

Hidrocarboneto	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
1,3-butadieno	$\text{C}_4\text{H}_6(g)$	111,9
1-buteno	$\text{C}_4\text{H}_8(g)$	1,2
n-butano	$\text{C}_4\text{H}_{10}(g)$	-124,7

Exercícios cumulativos

- 5.107 Considere a combustão de uma única molécula de $\text{CH}_4(g)$. (a) Qual a energia, em J, produzida durante essa reação? (b) Um fóton característico de raios X tem uma energia de 8 keV. Como a energia de combustão se compara à energia do fóton de raios X?
- 5.108 Considere a dissolução do NaCl em água, ilustrada na Figura 4.3. Digamos que o sistema consiste de 0,1 mol de NaCl e 1 L de água. Considerando que o NaCl se dissolve prontamente em água e que os íons são fortemente estabilizados pelas moléculas de água, como mostrado na figura, é seguro concluir que a dissolução do NaCl em água resulta em uma entalpia mais baixa para o sistema? Justifique sua resposta. Qual evidência experimental você examinaria para testar essa pergunta?

(a) Para cada uma dessas substâncias, calcule a entalpia molar de combustão em $\text{CO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(l)$. (b) Calcule o calor específico de combustão em kJ/g para cada um desses compostos. (c) Para cada hidrocarboneto, determine a porcentagem em massa de hidrogênio. (d) Comparando suas respostas dos itens (b) e (c), proponha uma relação entre o conteúdo de hidrogênio e o calor específico de combustão dos hidrocarbonetos.

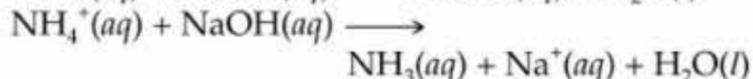
- 5.104 Os dois açúcares comuns, glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), são ambos carboidratos. Suas entalpias padrão de formação são dadas na Tabela 5.3. Usando esses dados, (a) calcule a entalpia molar de combustão em $\text{CO}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(l)$ para os dois açúcares; (b) calcule a entalpia de combustão por grama de cada açúcar; (c) determine como suas respostas para o item (b) comparam-se com o calor específico de combustão médio dos carboidratos abordados na Seção 5.8.

- [5.105] Estima-se que a quantidade líquida de dióxido de carbono fixada pela fotossíntese na superfície da Terra é $5,5 \times 10^{16}$ g/ano de CO_2 . Todo esse carbono é convertido em glicose. (a) Calcule a energia estocada pela fotossíntese na Terra por ano em kJ. (b) Calcule a taxa média de conversão de energia solar em energia das plantas em MW ($1 \text{ W} = 1 \text{ J}/\text{s}$). Uma usina nuclear grande produz aproximadamente 10^3 MW. A energia de quantas usinas nucleares como essa equivalem à conversão da energia solar?

- [5.106] A amônia (NH_3) ferve a -33°C ; a essa temperatura sua densidade é $0,81 \text{ g}/\text{cm}^3$. A entalpia de formação da $\text{NH}_3(g)$ é $-46,2 \text{ kJ}/\text{mol}$, e a entalpia de vaporização da $\text{NH}_3(g)$, $23,2 \text{ kJ}/\text{mol}$. Calcule a variação de entalpia quando 1 L de NH_3 líquida é queimada ao ar para produzir $\text{N}_2(g)$ e $\text{H}_2\text{O}(g)$. Como esse valor se compara com o ΔH para a combustão completa de 1 L de metanol líquido, $\text{CH}_3\text{OH}(l)$? Para o $\text{CH}_3\text{OH}(l)$, a densidade a 25°C é $0,792 \text{ g}/\text{cm}^3$ e o ΔH_f° é igual a $-239 \text{ kJ}/\text{mol}$.

* Usado há vários anos como combustível no Brasil (N. do T.)

[5.110] Considere as seguintes reações de neutralização ácida envolvendo a base forte NaOH(aq):



(a) Usando os dados do Apêndice C, calcule o ΔH° para cada uma das reações. (b) Como visto na Seção 4.3, o ácido nítrico e o ácido clorídrico são fortes. Escreva as equações iônicas simplificadas para a neutralização desses ácidos. (c) Compare os valores de ΔH° para as duas primeiras reações. O que se pode concluir? (d) Na terceira equação o $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ age como um ácido. Baseado no valor do ΔH° para essa reação, você acha que ele é um ácido forte ou fraco? Explique.

5.111 Considere duas soluções, a primeira sendo 50,0 mL de 1,00 mol/L de CuSO_4 e a outra 50,0 mL de 2,00 mol/L de KOH. Quando as duas soluções são misturadas em um calorímetro de pressão constante, forma-se um precipitado e a temperatura da mistura sobe de 21,5 °C para 27,7 °C. (a) Antes da mistura, quantos gramas de Cu estavam presentes na solução de CuSO_4 ? (b) Determine qual o precipitado formado. (c) Escreva as equações completa e iônica simplificada para a reação que ocorre quando as duas soluções são misturadas. (d) A partir dos dados calorimétricos, calcule o ΔH para a reação que ocorre na mistura. Suponha que o calorímetro absorva apenas quantidades desprezíveis de calor, que o volume total da solução seja 100,0 mL e que o calor específico e a densidade da solução após a mistura sejam os mesmos da água pura.

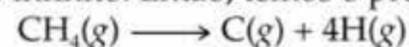
5.112 A reação de metátese entre $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ e $\text{NaCl}(\text{aq})$ ocorre como a seguir:



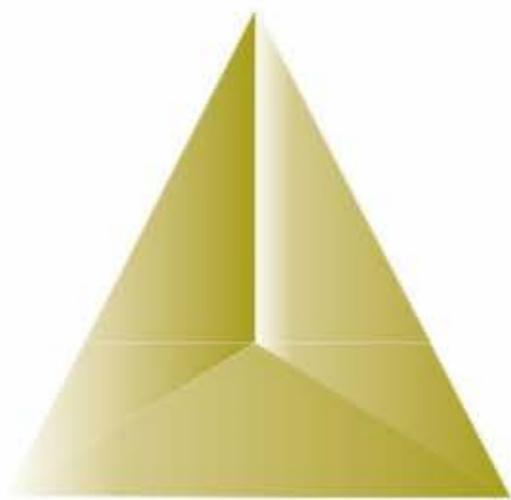
(a) usando o Apêndice C, calcule o ΔH° para a equação iônica simplificada dessa reação. (b) Qual valor você esperaria para o ΔH° da equação molecular total comparado com o da reação iônica simplificada? Explique. (c) Use os resultados de (a) e (b) junto com os dados do Apêndice C para determinar o valor de ΔH_f° para o $\text{AgNO}_3(\text{aq})$.

[5.113] Uma amostra de um hidrocarboneto sofre combustão completa em $\text{O}_2(\text{g})$ para produzir 21,83 g de $\text{CO}_2(\text{g})$, 4,47 g de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e 311 kJ de calor. (a) Qual massa da amostra de hidrocarboneto sofreu combustão? (b) Qual é a fórmula mínima do hidrocarboneto? (c) Calcule o valor do ΔH_f° por unidade de fórmula mínima do hidrocarboneto. (d) Você acha que o hidrocarboneto é um daqueles relacionados no Apêndice C? Justifique sua resposta.

5.114 A molécula de metano, CH_4 , tem a geometria mostrada na Figura 2.21. Imagine um processo hipotético no qual a molécula de metano é 'expandida' simultaneamente por meio do alongamento das quatro ligações C-H para o infinito. Então, temos o processo:



(a) Compare esse processo com a reação inversa que representa a entalpia padrão de formação. (b) Calcule a variação de entalpia em cada caso. Qual é o processo mais endotérmico? Qual a razão para a diferença nos valores de ΔH° ? (c) Suponha que 3,45 g de $\text{CH}_4(\text{g})$ reagem com 1,22 g de $\text{F}_2(\text{g})$, formando $\text{CF}_4(\text{g})$ e $\text{HF}(\text{g})$ como os únicos produtos. Qual é o reagente limitante da reação? Assumindo que a reação ocorre a pressão constante, qual a quantidade de calor liberado?



Capítulo 6

Estrutura eletrônica dos átomos

A **tabela periódica**, abordada no Capítulo 2, surgiu basicamente de observações experimentais. Os elementos que exibem propriedades similares foram colocados juntos na mesma coluna da tabela. Mas quais são as razões fundamentais para essas similaridades? Por que, por exemplo, tanto o sódio quanto o potássio são metais leves e reativos? Por que tanto o hélio quanto o neônio são gases não-reativos? Por que todos os halogênios reagem com o hidrogênio para formar compostos que contêm um átomo de hidrogênio e um átomo de halogênio?

Quando os átomos reagem, são os elétrons que interagem. O segredo para responder a perguntas como as propostas no parágrafo anterior está no entendimento do comportamento dos elétrons no átomo. A distribuição dos elétrons em um átomo é chamada **estrutura eletrônica**. A estrutura eletrônica de um átomo aplica-se não apenas ao número de elétrons que um átomo possui, mas também a suas distribuições ao redor do núcleo e a suas energias.

Como veremos, os elétrons não se comportam como nada que estamos acostumados no mundo macroscópico. O conhecimento de estrutura eletrônica é resultado de um dos principais desenvolvimentos da ciência no século XX, a *teoria quântica*. Neste capítulo descreveremos o desenvolvimento da teoria quântica e como esta levou a uma descrição consistente das estruturas eletrônicas dos elementos. Exploraremos algumas ferramentas usadas na *mecânica quântica*, a nova física que teve de ser desenvolvida para descrever os átomos corretamente. Nos capítulos seguintes, veremos como esses conceitos são usados para explicar as tendências na tabela periódica e a formação de ligações entre os átomos.

6.1 Natureza ondulatória da luz

Muito do entendimento atual sobre a estrutura eletrônica dos átomos veio da análise da luz emitida ou absorvida pelas substâncias. Para entender a base para o modelo atual de estrutura eletrônica, conseqüentemente, devemos primeiro compreender mais sobre a luz. A luz que podemos ver com nossos olhos, *luz visível*, é um tipo de **radiação eletromagnética**. Como a radiação eletromagnética transporta energia pelo espaço, ela é também conhecida como *energia radiante*. Existem vários tipos de radiação eletromagnética além da luz visível. Essas diferentes formas — como ondas de rádio que “transportam” música, a radiação infravermelho (calor) de lareiras

► O que está por vir ◀

- O entendimento de como a luz (energia radiante, ou *radiação eletromagnética*) interage com a matéria fornece uma compreensão clara do comportamento dos elétrons no átomo.
- A radiação eletromagnética tem propriedades ondulatórias caracterizadas por seu *comprimento de onda*, sua *freqüência* e sua *velocidade*.
- Estudos da radiação liberada por objetos quentes e da maneira pela qual a luz atinge uma superfície metálica desprendendo elétrons indicam que a radiação eletromagnética também tem característica de partículas e pode ser descrita em termos de *fótons*.
- O fato de os átomos desprenderem cores características de luz (*espectro de linhas*) fornece pistas sobre como os elétrons estão arranjados nos átomos, levando a dois importantes conceitos: os elétrons existem apenas em certos níveis de energia ao redor do núcleo e a energia está envolvida na movimentação de um elétron de um nível para outro.
- A matéria também tem propriedades ondulatórias e é impossível determinar simultaneamente a exata posição e o movimento preciso de um elétron em um átomo (*princípio da incerteza de Heisenberg*).
- A maneira como os elétrons estão distribuídos nos átomos é descrita pela mecânica quântica em termos de *orbitais*.
- O conhecimento das energias dos orbitais bem como algumas características fundamentais dos elétrons permitem-nos determinar os modos pelos quais os elétrons estão distribuídos entre vários orbitais em um átomo (*configurações eletrônicas*).
- A configuração eletrônica de um átomo está relacionada com a localização do elemento na tabela periódica.

incandescentes e os raios X usados por um dentista — podem *parecer* muito diferentes umas das outras, porém elas compartilham certas características fundamentais.

Todos os tipos de radiações eletromagnéticas movem-se no vácuo a uma velocidade de $3,00 \times 10^8$ m/s, a *velocidade da luz*. Além disso, todas têm características ondulatórias semelhantes às das ondas que se movem na água. As ondas de água são o resultado da energia transferida para a água, talvez pela queda de uma pedra ou o movimento de um barco em sua superfície (Figura 6.1). Essa energia é expressa como movimentos da água para cima e para baixo.

Uma seção transversal de onda de água (Figura 6.2) mostra que ela é periódica: o padrão de picos e depressões repetem-se a intervalos regulares. A distância entre picos (ou depressões) é chamada **comprimento de onda**. O número de comprimentos de onda completo, ou *ciclos*, que passam por determinado ponto a cada segundo, é a **freqüência** da onda. Podemos medir a freqüência da onda contando o número de vezes por segundo que uma rolha oscilando em sua superfície se move por um ciclo completo de movimentos para cima e para baixo.

As características ondulatórias de uma radiação eletromagnética devem-se a oscilações periódicas de intensidades de forças eletrônicas e magnéticas associadas com a radiação. Podemos apontar a freqüência e o comprimento de onda para essas ondas eletromagnéticas, como ilustrado na Figura 6.3. Como a radiação eletromagnética se move à velocidade da luz, o comprimento de onda e a freqüência estão relacionados. Se o comprimento de onda é longo, existirão menos ciclos da onda passando por um ponto por segundo; logo, a freqüência será baixa. De maneira inversa, para uma onda que tem freqüência alta, a distância entre os picos da onda deverá ser menor (comprimento de onda curto). Essa relação inversa entre a freqüência e o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética pode ser expressa pela seguinte equação:

$$v\lambda = c \quad [6.1]$$

onde v (ni) é a freqüência, λ (lambda) é o comprimento de onda e c é a velocidade da luz.

A Figura 6.4 mostra os vários tipos de radiação eletromagnética distribuídos em ordem crescente de comprimento de onda, um mostrador chamado *espectro eletromagnético*. Note que os comprimentos de onda se estendem por uma faixa enorme. Os comprimentos de onda dos raios gama são parecidos com os diâmetros dos núcleos atômicos, enquanto os de ondas de rádio podem ser mais longos do que um campo de futebol. Note também que a luz visível, que compreende os comprimentos de onda de aproximadamente 400 a 700 nm, é uma porção extremamente pequena do espectro eletromagnético.



Figura 6.1 As ondas são formadas a partir do movimento de barcos. A variação regular dos picos e depressões permitem-nos perceber o movimento, ou a *propagação*, das ondas.

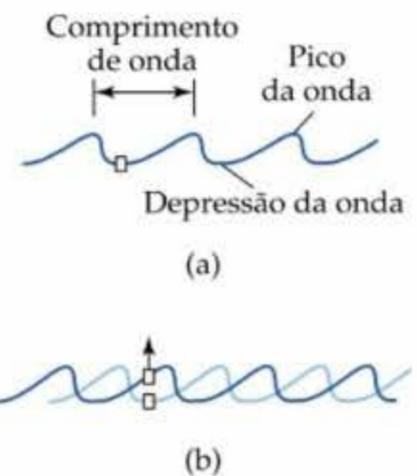


Figura 6.2 Ondas características de água. (a) A distância entre os pontos correspondentes em cada onda é chamado *comprimento de onda*. (b) O número de vezes por segundo que a rolha emerge ou afunda é chamado *freqüência*.

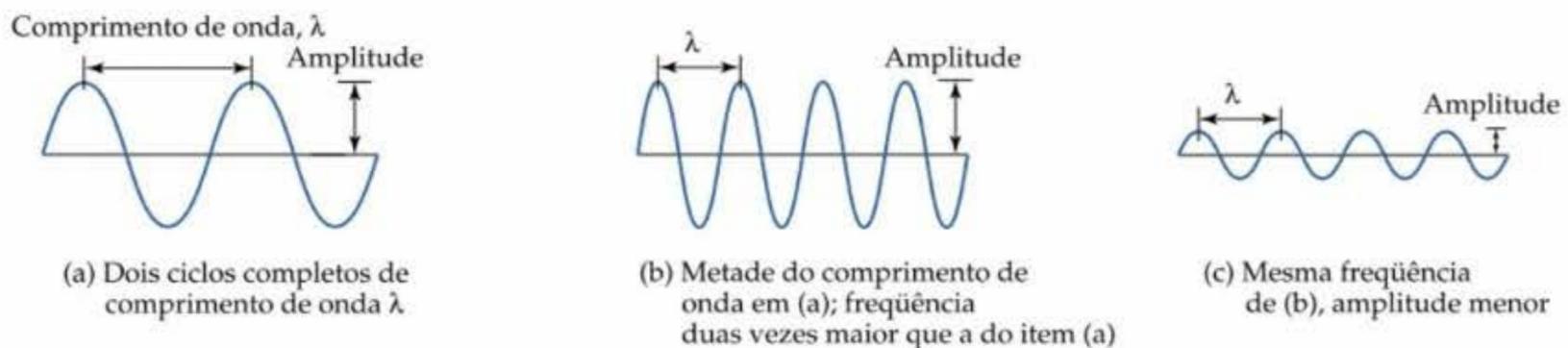
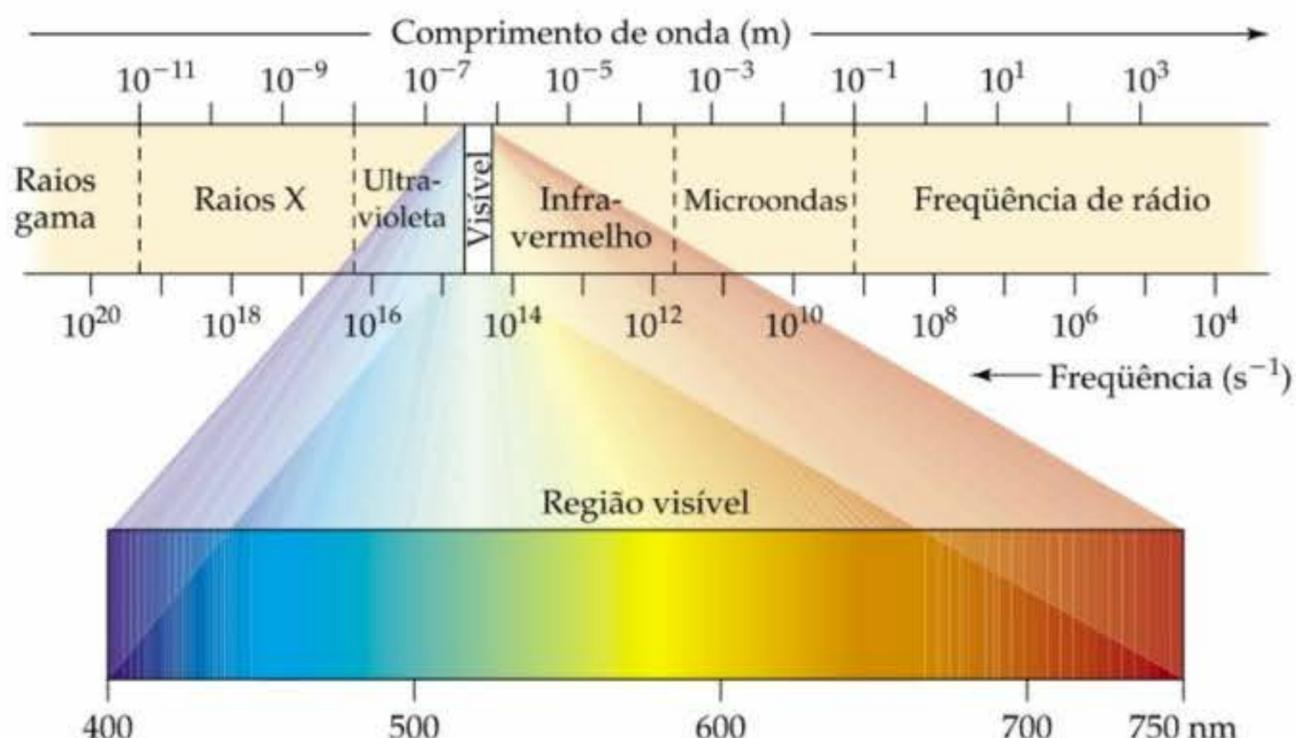


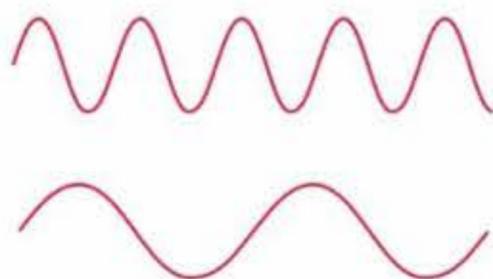
Figura 6.3 A energia radiante tem características de onda e constitui-se de ondas eletromagnéticas. Note que quanto mais curto o comprimento de onda, λ , mais alta é a freqüência, v . O comprimento de onda no item (b) tem a metade do comprimento da do item (a), e sua freqüência é, portanto, duas vezes maior. A *amplitude* das ondas está relacionada com a intensidade da radiação. Ela é a extensão máxima da oscilação de uma onda. Nesses diagramas, ela é medida como a distância vertical da linha média da onda até seu pico. As ondas em (a) e (b) têm a mesma amplitude. A onda em (c) tem a mesma freqüência daquela de (b), mas sua amplitude é mais baixa.

Figura 6.4 Comprimentos de onda de radiação eletromagnética característicos de várias regiões do espectro eletromagnético. Note que a cor pode ser expressa quantitativamente pelo comprimento de onda.



Podemos ver a luz visível por causa das reações químicas que ela provoca em nossos olhos. A unidade de comprimento normalmente escolhida para expressar o comprimento de onda depende do tipo de radiação, como mostrado na Tabela 6.1.

A frequência é expressa em ciclos por segundo, uma unidade também chamada *hertz* (Hz). Como se entende que ciclos estão envolvidos, as unidades de frequência são geralmente dadas como 'por segundo', indicado por s⁻¹ ou /s. Por exemplo, uma frequência de 820 quilohertz (kHz), típica de estação de rádio AM, poderia ser escrita como 820.000 s⁻¹.



COMO FAZER 6.1

Duas ondas eletromagnéticas são representadas ao lado. **(a)** Qual onda tem a maior frequência? **(b)** Se uma onda representa a luz visível e a outra, a radiação infravermelho, qual é uma e qual é outra?

Solução (a) A onda de baixo tem comprimento de onda mais longo (maior distância entre os picos). Quanto maior o comprimento de onda, menor a frequência ($\nu = c/\lambda$). Portanto, a onda de baixo tem frequência menor, e a onda de cima tem frequência maior.

(b) O espectro eletromagnético (Figura 6.4) indica que a radiação infravermelho tem comprimento de onda mais longo do que a luz visível. Assim, a onda de baixo seria a radiação infravermelho.

PRATIQUE

Se uma das ondas na margem representa a luz azul e a outra, a vermelha, qual seria qual?

Resposta: a onda de baixo tem comprimento de onda mais longo (menor frequência) e seria a luz vermelha.

TABELA 6.1 Unidades de comprimentos de onda comuns para radiações eletromagnéticas

Unidade	Símbolo	Comprimento (m)	Tipo de radiação
Angström	Å	10 ⁻¹⁰	Raios X
Nanômetro	nm	10 ⁻⁹	Ultravioleta, visível
Mícron	μm	10 ⁻⁶	Infravermelho
Milímetro	mm	10 ⁻³	Infravermelho
Centímetro	cm	10 ⁻²	Microondas
Metro	m	1	TV, rádio

COMO FAZER 6.2

A luz amarela emitida por uma lâmpada de vapor de sódio usada para iluminação pública tem um comprimento de onda de 589 nm. Qual é a frequência dessa radiação?

Solução

Análise: foi dado o comprimento de onda, λ , da radiação e pede-se calcular a frequência, ν .

Planejamento: a relação entre o comprimento de onda e a frequência é dada pela Equação 6.1:

$$\nu\lambda = c$$

Podemos resolver para frequência, ν , uma vez que conhecemos tanto λ quanto c . (A velocidade da luz, c , é uma constante fundamental cujo valor é dado no texto ou na tabela de constantes fundamentais no encarte que acompanha este livro.)

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Resolução: a resolução da Equação 6.1 para frequência fornece:

$$\nu = c/\lambda$$

Quando inserimos os valores de c e λ , observamos que as unidades de comprimento nessas duas grandezas são diferentes. Podemos converter o comprimento de onda de nanômetros para metros, de forma que as unidades se cancelem:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \text{ nm}} \right) \left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} \right) = 5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Conferência: a frequência alta é razoável por causa do comprimento de onda curto. A unidade é apropriada porque a frequência tem unidade de 'por segundo' ou s^{-1} .

PRATIQUE

(a) Um laser usado em cirurgia de olhos, para reparar retinas descoladas, produz radiação com comprimento de onda de 640,0 nm. Calcule a frequência dessa radiação. (b) Uma estação de rádio FM transmite radiação eletromagnética a uma frequência de 103,4 MHz (megahertz; $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$). Calcule o comprimento de onda dessa radiação.

Respostas: (a) $4,688 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$; (b) 2,901 m.

6.2 Energia quantizada e fótons

Apesar de o modelo ondulatório da luz explicar muitos aspectos de seu comportamento, existem vários fenômenos que ele não pode explicar. Três desses são especialmente pertinentes para o entendimento de como a radiação eletromagnética e os átomos interagem. Esses três fenômenos são (1) a emissão de luz por objetos quentes (chamada *radiação de corpo preto* porque os objetos estudados parecem pretos antes do aquecimento), (2) a emissão de elétrons a partir de uma superfície metálica onde a luz incide (*o efeito fotoelétrico*) e (3) a emissão de luz a partir de átomos de gás excitados eletronicamente (*espectros de emissão*). Examinaremos os dois primeiros a seguir e o terceiro na Seção 6.3.

Objetos quentes e quantização da energia

Quando os sólidos são aquecidos, eles emitem radiação, como visto na incandescência vermelha das trepas de um fogão elétrico e a luz branca brilhante de lâmpadas de tungstênio. A distribuição do comprimento de onda de uma radiação depende da temperatura, um objeto 'vermelho quente' que é mais frio do que um objeto 'quente branco' (Figura 6.5). No final do século XIX alguns físicos estudavam esse fenômeno, tentando entender a relação entre a temperatura e a intensidade e os comprimentos de onda da radiação emitida. As leis predominantes da física não podiam explicar essas observações.

Em 1900, um físico alemão chamado Max Planck (1858–1947) resolveu o problema fazendo uma suposição audaciosa: ele propôs que a energia podia ser liberada (ou absorvida) por átomos apenas em 'pedaços' distintos de tamanhos mínimos. Planck deu o nome **quantum** (significando 'quantidade fixa') para a menor quantidade de energia que podia ser emitida ou absorvida como radiação eletromagnética. Ele considerou que a energia, E , de um único quantum é igual à constante multiplicada pela frequência.



Figura 6.5 A cor e a intensidade de luz emitidas por um objeto quente depende da temperatura do objeto. A temperatura é mais alta no centro desse derramamento de aço fundido. Como resultado, a luz emitida do centro é mais intensa e de comprimento de onda mais curto.

Figura 6.6 A energia potencial de uma pessoa subindo uma rampa (a) aumenta de maneira uniforme e contínua, ao passo que a de uma pessoa subindo escada (b) aumenta de maneira gradual e quantizada.



(a)



(b)

$$E = hv \quad [6.2]$$

A constante h , conhecida como **constante de Planck**, tem valor de $6,63 \times 10^{-34}$ joule segundos (J s). De acordo com a teoria de Planck, a energia é sempre emitida ou absorvida pela matéria em múltiplos inteiros de hv , $2hv$, $3hv$ e assim por diante. Se a quantidade de energia emitida por um átomo for $3hv$, por exemplo, dizemos que foram emitidos três quanta de energia (quanta é o plural de quantum). Além disso, dizemos que as energias permitidas são quantizadas, isto é, seus valores são restritos a determinadas quantidades. A proposta revolucionária de Planck sobre a energia ser quantizada foi comprovada e ele ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1918 por seu trabalho sobre teoria quântica.

Se a noção de energias quantizadas lhe parece estranha, pode ser útil fazer uma comparação entre uma rampa e uma escada (Figura 6.6). À medida que você sobe a rampa, sua energia potencial aumenta uniformemente, de maneira contínua. Quando você sobe uma escada, você pode pisar apenas *em* degraus individuais, não *entre* eles, de modo que sua energia potencial está restrita a determinados valores e, portanto, é quantizada.

Se a teoria quântica de Planck está correta, por que seus efeitos não são mais óbvios no nosso dia-a-dia? Por que as variações de energia parecem ser contínuas em vez de quantizadas? Observe que a constante de Planck é um número extremamente pequeno. Portanto um quantum de energia, hv , será uma quantidade extremamente pequena. As regras de Planck com respeito à obtenção ou perda de energia são sempre as mesmas se estivermos preocupados com objetos na escala de tamanho de nossas experiências cotidianas ou com objetos microscópicos. Para objetos macroscópicos como os seres humanos, a obtenção ou a perda de energia de um único quantum de energia passa completamente despercebido. Entretanto, quando lidamos com matéria em nível atômico, o impacto das energias quantizadas é muito mais significativo.

O efeito fotoelétrico e fótons

Poucos anos após Planck apresentar sua teoria, os cientistas começaram a ver sua aplicabilidade para um grande número de observações experimentais. Rapidamente se tornou aparente que a teoria de Planck tinha com ela as sementes de uma revolução no modo como o mundo físico era visto. Em 1905, Albert Einstein (1879–1955) usou a teoria quântica de Planck para explicar o **efeito fotoelétrico**, ilustrado na Figura 6.7. Os experimentos tinham mostrado que a luz incidindo em uma superfície metálica limpa leva-a emitir elétrons. Para cada metal existe uma frequência mínima de luz abaixo da qual nenhum elétron é emitido. Por exemplo, a luz com frequência de $4,60 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ou maior faz com que o césio metálico emita elétrons, mas a luz de frequências mais baixas não tem efeito.

Para explicar o efeito fotoelétrico, Einstein supôs que a energia radiante atingindo a superfície metálica é um fluxo de pacotes minúsculos de energia. Cada pacote de energia, chamado **fóton**, comporta-se como uma partícula minúscula. Ampliando a teoria quântica de Planck, Einstein deduziu que cada fóton deveria ter uma energia proporcional à frequência da luz: $E = hv$. Portanto, a própria energia radiante é quantizada.

$$\text{Energia do fóton} = E = hv \quad [6.3]$$

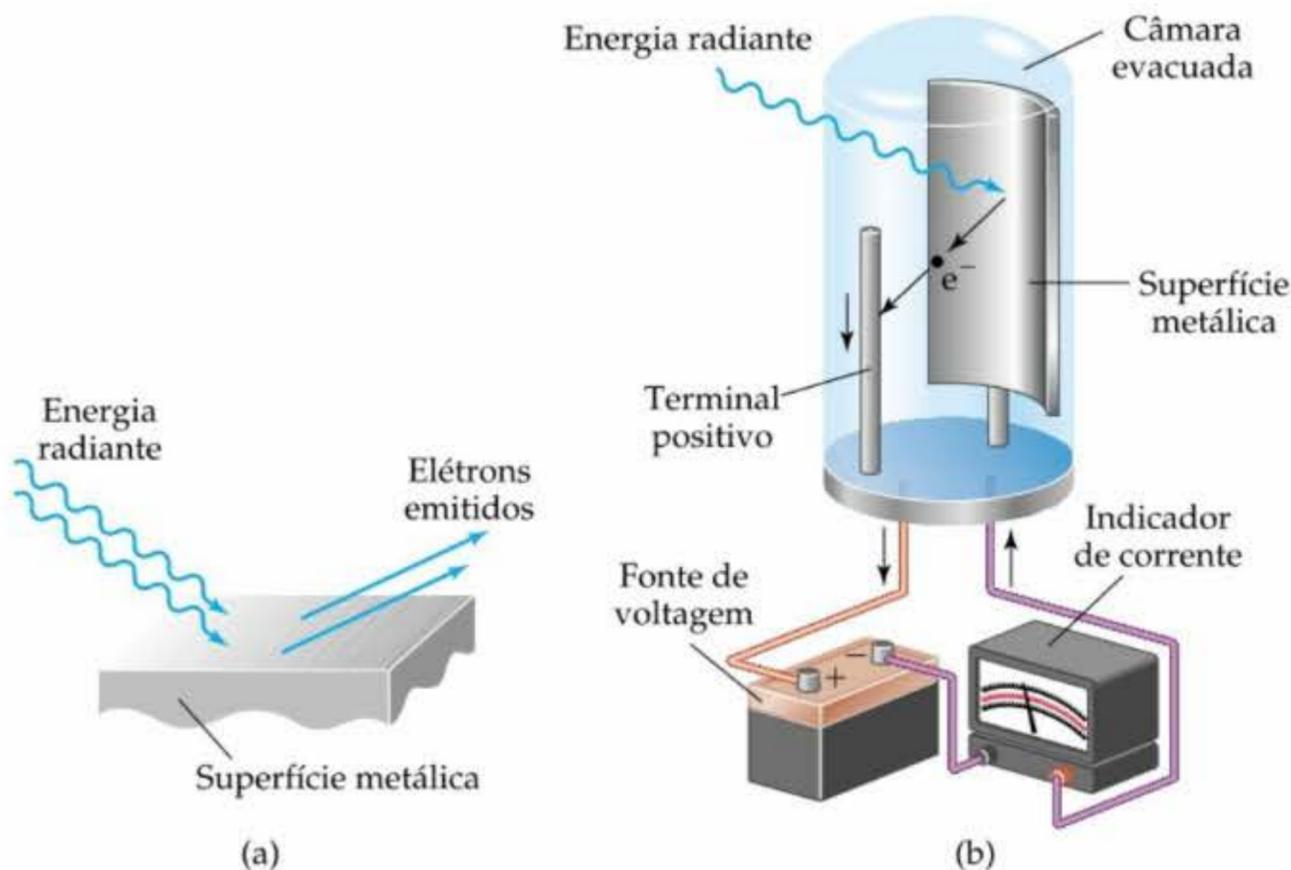


Figura 6.7 Efeito fotoelétrico. Quando fótons de energia suficientemente alta colidem com uma superfície metálica, elétrons são emitidos do metal, como em (a). O efeito fotoelétrico é a base da fotocélula mostrada em (b). Os elétrons emitidos são puxados para o terminal positivo. Como resultado, a corrente flui no circuito. As fotocélulas são usadas em medidores de luz para fotografia, bem como em numerosos outros dispositivos eletrônicos.

ANIMAÇÃO
Efeito fotoelétrico

Quando um fóton atinge o metal, ele pode literalmente desaparecer. Quando isso acontece, sua energia pode ser transferida para um elétron no metal. É necessária uma determinada quantidade de energia para que o elétron vença as forças atrativas que o prendem ao metal. Se os fótons da radiação têm menos energia do que o limiar de energia, os elétrons não adquirem energia suficiente para sair da superfície do metal, mesmo que o feixe de luz seja intenso. Se os fótons têm energia suficiente, os elétrons são emitidos. Se os fótons têm mais do que a energia mínima necessária para liberar os elétrons, o excesso aparece como energia cinética dos elétrons emitidos.

Para entender melhor o que é um fóton, imagine que você tem uma fonte de luz que produz radiação com um único comprimento de onda. Suponha também que você pode ligar e desligar a luz cada vez mais rapidamente de modo a fornecer manifestações repentinas e contínuas de energia. A teoria de fótons de Einstein nos diz que eventualmente você atingiria a menor manifestação repentina de energia, dada por $E = h\nu$. A menor manifestação de energia consiste em um único fóton de luz.

COMO FAZER 6.3

Calcule a energia de um fóton amarelo cujo comprimento de onda é 589 nm.

Solução

Análise: o objetivo é calcular a energia, E , de um fóton considerando $\lambda = 589$ nm.

Planejamento: podemos usar a Equação 6.1 para converter o comprimento de onda em frequência:

$$\nu = c/\lambda$$

Podemos, a seguir, usar a Equação 6.3 para calcular a energia:

$$E = h\nu$$

O valor da constante de Planck é dado tanto no texto quanto na tabela de constantes físicas no encarte que acompanha este livro:

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Resolução: a frequência, ν , é calculada a partir do comprimento de onda dado, como mostrado em “Como fazer 6.2”:

$$\nu = c/\lambda = 5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Portanto, temos:

$$E = (6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})(5,09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Comentário: se um fóton de energia radiante fornece $3,37 \times 10^{-19}$ J, um mol desses fótons fornecerá:

$$(6,02 \times 10^{23} \text{ fótons/mol}) (3,37 \times 10^{-19} \text{ J/fóton}) = 2,03 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

Essa é a ordem de grandeza de entalpias de reações (Seção 5.4), de forma que a radiação pode romper ligações químicas, produzindo as chamadas *reações fotoquímicas*.

PRATIQUE

(a) Um laser emite luz com frequência de $4,69 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Qual é a energia da radiação desse laser? (b) Se o laser emite uma explosão ou pulso de energia contendo $5,0 \times 10^{17}$ fótons de radiação, qual é a energia total desse pulso? (c) Se o laser emite $1,3 \times 10^{-2} \text{ J}$ de energia durante um pulso, quantos fótons são emitidos durante o pulso?

Respostas: (a) $3,11 \times 10^{-19} \text{ J}$; (b) $0,16 \text{ J}$; (c) $4,2 \times 10^{16}$ fótons.



FILME

Testes de chama para metais



Figura 6.8 Niels Bohr (à direita) com Albert Einstein. Bohr (1885–1962) fez importantes contribuições para a teoria quântica. De 1911 a 1913 estudou na Inglaterra, trabalhando primeiro com J. J. Thomson, na Universidade de Cambridge, e mais tarde com Ernest Rutherford, na Universidade de Manchester. Publicou sua teoria quântica do átomo em 1914 e recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1922.

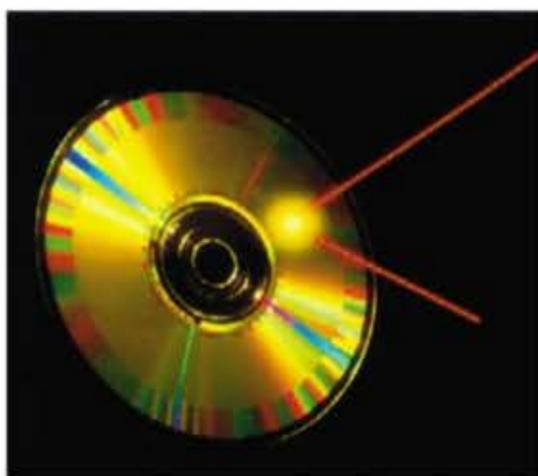


Figura 6.9 Um feixe de laser refletido a partir da superfície de um disco de CD. Aparelhos de CD e similares usam um pequeno feixe de laser para ler a informação no disco.

emitida pelo gás neônio é a familiar incandescência vermelhada-alaranjada de muitos letreiros luminosos, enquanto o vapor de sódio emite a luz característica de algumas luzes de rua modernas. Quando a luz vinda de tais tubos passa através de um prisma, apenas linhas de poucos comprimentos de onda estão presentes nos espectros resultantes, como mostrado na Figura 6.12. As linhas coloridas são separadas por regiões pretas, que correspondem a comprimentos de onda ausentes na luz. Um espectro contendo apenas radiações de comprimentos de onda específicos é chamado **espectro de linhas**.

A idéia de que a energia da luz depende de sua frequência ajuda-nos a entender os diversos efeitos que os diferentes tipos de radiação eletromagnética causam à matéria. Por exemplo, altas frequências (comprimento de onda curto) de raios X (Figura 6.4) fazem com que os fótons desse tipo tenham alta energia, suficiente para causar danos aos tecidos e até mesmo câncer. Portanto, normalmente são colocados avisos perto de equipamentos de raios X advertindo-nos da radiação de alta energia.

Apesar de a teoria de luz de Einstein explicar o efeito fotoelétrico e muitas outras observações, ela apresentou uma situação embaraçosa. A luz é uma onda ou ela compõe-se de partículas? O fato é que ela possui propriedades de ambos. Comporta-se macroscopicamente como uma onda, mas consiste em um conjunto de fótons. Quando examinamos o fenômeno em nível atômico, observamos suas propriedades de partículas. É como se passássemos da descrição de uma praia inteira para começar a examinar os grãos de areia dos quais a praia é constituída.

6.3 Espectros de linhas e o modelo de Bohr

Os trabalhos de Planck e Einstein abriram caminho para a compreensão de como os elétrons são distribuídos nos átomos. Em 1913 o físico dinamarquês Niels Bohr (Figura 6.8) propôs uma explicação teórica dos espectros de linhas, outro fenômeno que intrigava os cientistas no século XIX. Vamos a princípio examinar esse fenômeno e, em seguida, estudar como Bohr usou as idéias de Planck e Einstein.

Espectros de linhas

Uma fonte específica de energia radiante pode emitir um comprimento de onda único, como na luz de um laser (Figura 6.9). A radiação composta por um único comprimento de onda é chamada *monocromática*. Entretanto, a maioria das radiações comuns, incluindo lâmpadas incandescentes e estrelas, produz radiação contendo muitos comprimentos de onda diferentes. Quando a radiação de fontes como essas é separada em seus diferentes comprimentos de onda componentes, um **espectro** é produzido. A Figura 6.10 mostra como um prisma dispersa a luz de uma lâmpada incandescente. O espectro produzido constitui-se de uma faixa contínua de cores: o violeta funde-se ao azul; o azul, ao verde, e assim por diante, sem nenhum ponto branco. Esse arco-íris, contendo luz de todos os comprimentos de onda, é chamado **espectro contínuo**. O exemplo mais comum de um espectro contínuo é o arco-íris produzido pela dispersão da luz do sol através dos pingos de chuva ou neblina.

Nem todas as fontes de radiação produzem um espectro contínuo. Quando diferentes gases são colocados sob pressão em um tubo e uma alta voltagem é aplicada, os gases emitem diferentes cores de luz (Figura 6.11). A luz

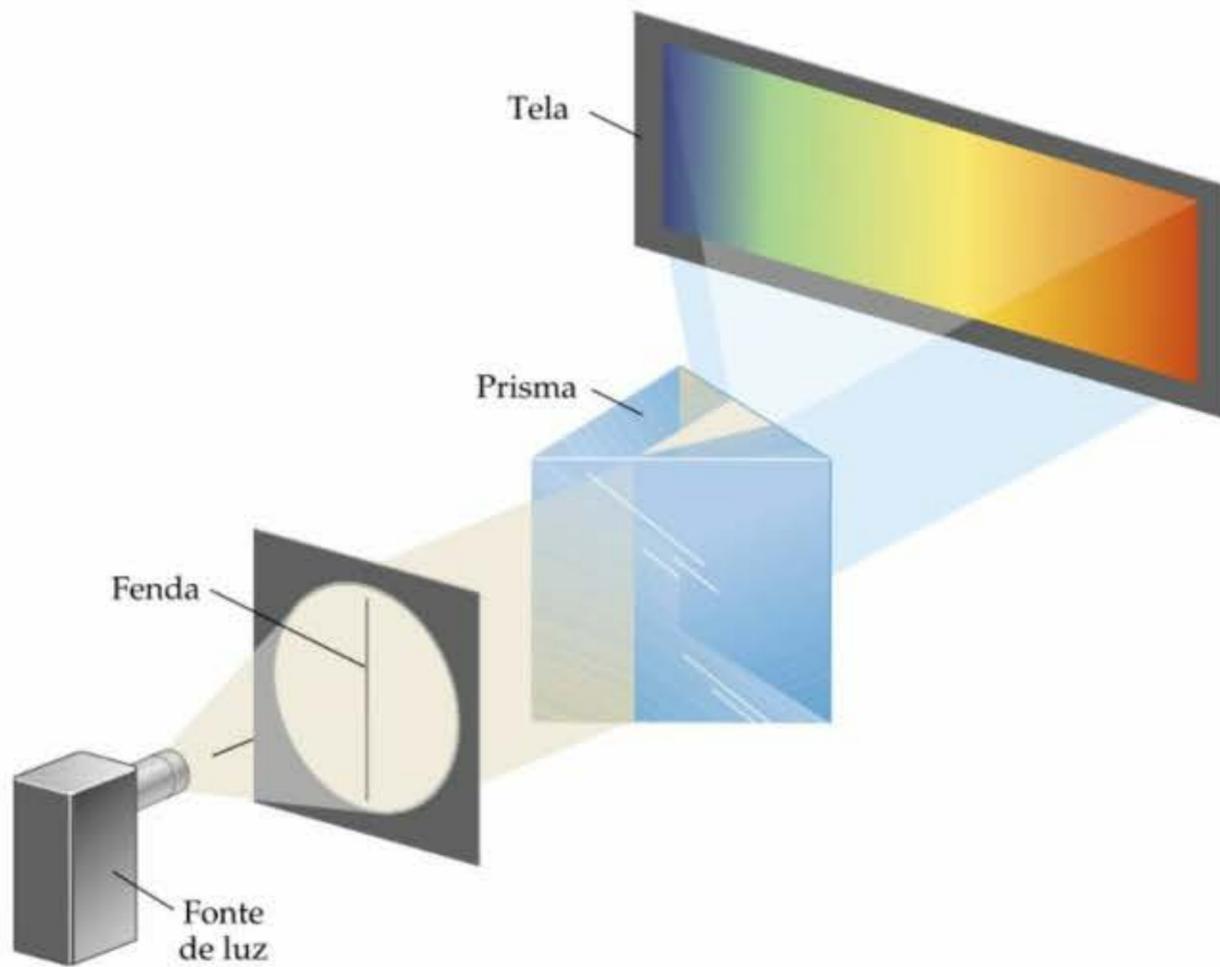


Figura 6.10 Um espectro visível contínuo é produzido quando um feixe estreito de luz branca atravessa um prisma. A luz branca poderia ser a luz do sol ou a luz de uma lâmpada incandescente.

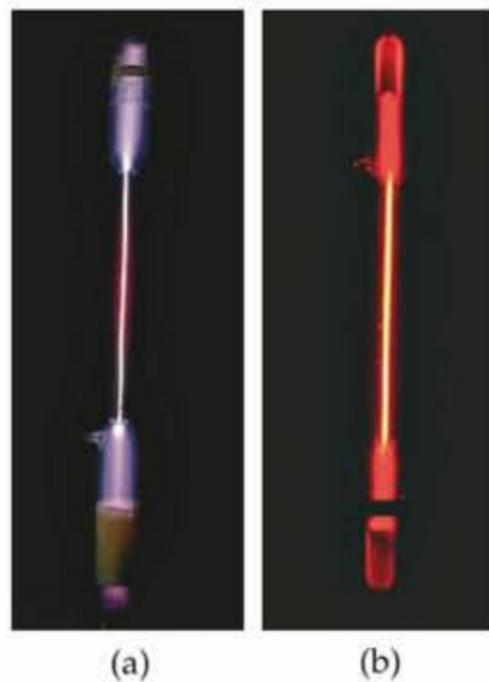


Figura 6.11 Gases diferentes emitem luz de cores características diferentes a partir da excitação com uma descarga elétrica: (a) hidrogênio; (b) neônio.

Quando os cientistas detectaram pela primeira vez o espectro de linhas do hidrogênio na metade do século XIX, ficaram fascinados pela sua simplicidade. Em 1885 um professor suíço chamado Johann Balmer observou que os comprimentos de onda das quatro linhas do hidrogênio mostrado na Figura 6.12 encaixa de maneira intrigante em uma fórmula simples. Descobriu-se que linhas adicionais ocorriam nas regiões do ultravioleta e do infravermelho.

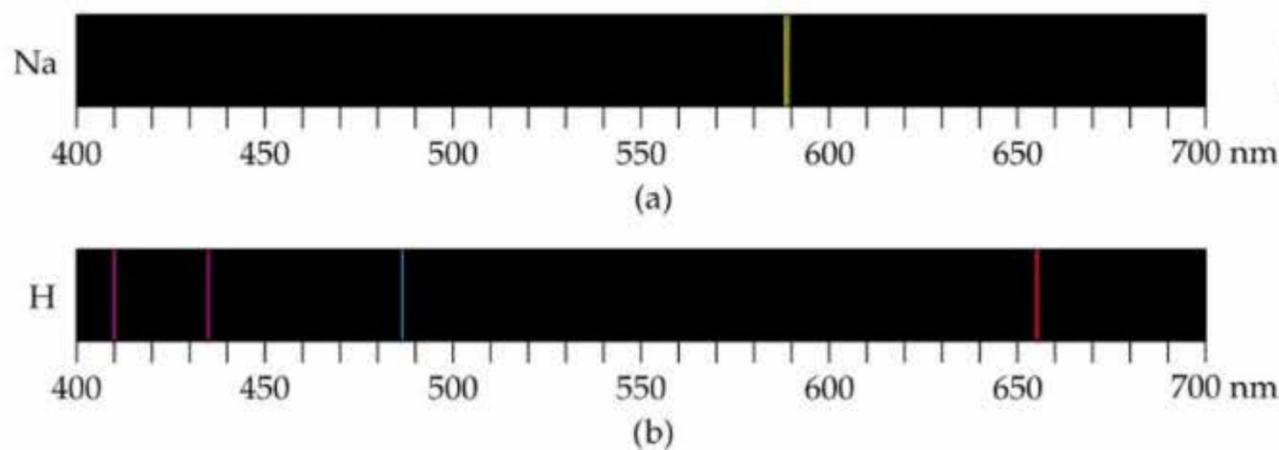


Figura 6.12 O espectro de linhas de (a) Na; (b) H.

Rapidamente a equação de Balmer foi estendida para uma equação mais geral, chamada *equação de Rydberg*, que permitiu calcular os comprimentos de onda de todas as linhas espectrais do hidrogênio:

$$\frac{1}{\lambda} = (R_H) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad [6.4]$$

Nessa fórmula, λ é o comprimento de onda de uma linha espectral, R_H é a *constante de Rydberg* ($1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) e n_1 e n_2 são números inteiros e positivos, sendo n_2 é maior que n_1 . Como a extraordinária simplicidade dessa equação poderia ser explicada? Passaram-se mais 30 anos para que essa pergunta fosse respondida, como veremos na próxima seção.

O modelo de Bohr

Depois que Rutherford descobriu a natureza nuclear do átomo (Seção 2.2), os cientistas pensavam no átomo como um 'sistema solar microscópico' no qual os elétrons descreviam uma órbita ao redor do núcleo. Para explicar o espectro de linhas do hidrogênio, Bohr começou supondo que os elétrons moviam-se em órbitas circulares ao redor do núcleo. Entretanto, de acordo com a física clássica, uma partícula carregada (como um elétron) que se move em uma trajetória circular perderia energia continuamente pela emissão de radiação eletromagnética. À medida que o elétron perde energia, ele deve mover-se em forma de espiral em direção ao núcleo. Bohr abordou esse problema quase da mesma forma que Planck tinha abordado o problema da natureza da radiação emitida por objetos quentes: Assumindo que as leis predominantes da física eram inadequadas para descrever todos os aspectos dos átomos. Além disso, ele adotou a idéia de Planck de que as energias eram quantizadas.

Bohr baseou seu modelo em três postulados:

1. Somente órbitas de certos raios, correspondendo a certas energias definidas, são permitidas para os elétrons em um átomo.
2. Um elétron em certa órbita permitida tem certa energia específica e está em um estado de energia 'permitido'. Um elétron em estado de energia permitido não irradiará energia e, portanto, não se moverá em forma de espiral em direção ao núcleo.
3. A energia só é emitida ou absorvida por um elétron quando ele muda de um estado de energia permitido para outro. Essa energia é emitida ou absorvida como fóton, $E = h\nu$.

Os estados de energia do átomo de hidrogênio

Começando com seus três postulados e usando as equações clássicas de movimento e para interação entre cargas elétricas, Bohr calculou as energias correspondentes a cada órbita permitida. Essas energias encaixavam-se na seguinte fórmula:

$$E = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad [6.5]$$

O número inteiro n , que pode assumir valores de 1 a infinito, é chamado *número quântico*. Cada órbita corresponde a um valor diferente de n e o raio da órbita aumenta à medida que n aumenta. Dessa forma, a primeira órbita permitida (a órbita mais próxima ao núcleo) tem $n = 1$, a próxima órbita permitida (a segunda mais próxima do núcleo) tem $n = 2$, e assim por diante.

As energias do elétron de um átomo de hidrogênio dadas pela Equação 6.5 são negativas para todos os valores de n . Quanto mais baixa (mais negativa) for a energia, mais estável será o átomo. A energia é mais baixa (mais negativa) para $n = 1$. À medida que n aumenta, a energia torna-se sucessivamente menos negativa e aumenta. Podemos comparar essa situação a uma escada na qual os degraus são numerados da base para cima. Quanto mais alto uma pessoa subir (maior o valor de n), maior a energia. O estado de energia mais baixa ($n = 1$, analogamente ao degrau da base) é chamado **estado fundamental** do átomo. Quando o elétron está em uma órbita de energia mais alta (menos negativa) — $n = 2$ ou mais alta — diz-se que o átomo está em **estado excitado**. A Figura 6.13 mostra a energia do elétron em um átomo de hidrogênio para vários valores de n .

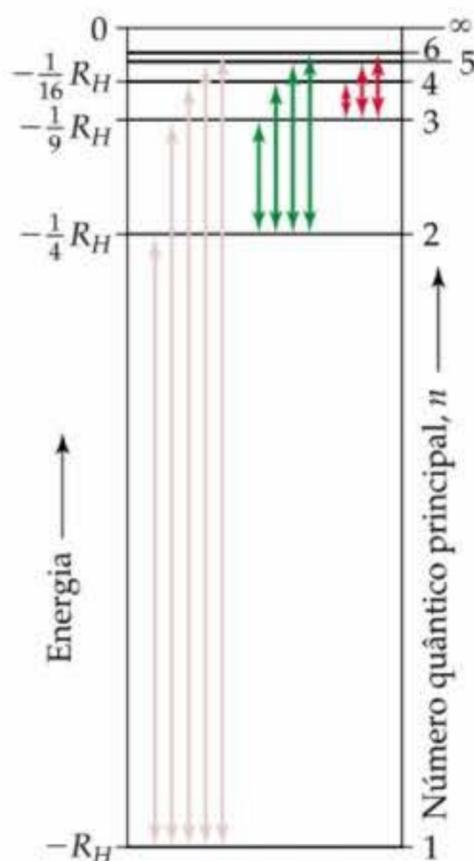


Figura 6.13 Níveis de energia no átomo de hidrogênio a partir do modelo de Bohr. As setas referem-se às transições do elétron de um estado de energia permitido para outro. Os estados mostrados são aqueles para os quais $n = 1$ a $n = 6$, e o estado para $n = \infty$, para o qual a energia, E , é igual a zero.

O que acontece ao raio da órbita e à energia na medida em que n se torna infinitamente grande? O raio aumenta com n^2 . Prontamente atingimos um ponto no qual o elétron está completamente separado de seu núcleo. Quando $n = \infty$, a energia é zero.

$$E = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{n^2} \right) = 0$$

Portanto, o estado no qual o elétron é removido do núcleo é o estado de referência, ou energia zero, do átomo de hidrogênio. Esse estado de energia zero é mais alto em energia que os estados com energias negativas.

No seu terceiro postulado, Bohr supôs que o elétron poderia 'pular' de um estado de energia permitido para outro, absorvendo ou emitindo fótons cuja energia radiante corresponda exatamente à diferença entre os dois estados. Um elétron deve absorver energia para que ele mude para um estado de mais alta energia (um estado com um valor mais alto de n). De maneira contrária, a energia radiante é emitida quando o elétron pula para um estado de energia mais baixa (um estado com menor valor de n). Assim, se o elétron pula de um estado inicial, com energia E_i para um estado final, com energia E_f , a variação de energia é dada pela seguinte relação:

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{\text{fóton}} = h\nu \quad [6.6]$$

Portanto, o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio afirma que apenas frequências específicas de luz que satisfazem a Equação 6.6 podem ser absorvidas ou emitidas pelo átomo.

Substituindo a expressão de energia da Equação 6.5 na Equação 6.6 e recalculando $\nu = c/\lambda$, temos:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad [6.7]$$

Nessa equação, n_i e n_f são os números quânticos principais dos estados inicial e final do átomo, respectivamente. Se n_f é menor que n_i , o elétron move-se para mais perto do núcleo e ΔE é um número negativo, indicando que o átomo libera energia. Por exemplo, se o elétron move-se de $n_i = 3$ para $n_f = 1$, temos:

$$\Delta E = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{8}{9} \right) = -1,94 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Sabendo a energia para o fóton emitido, podemos calcular sua frequência ou seu comprimento de onda. Para o comprimento de onda, temos:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{1,94 \times 10^{-18} \text{ J}} = 1,03 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Não incluímos o sinal negativo da energia nesse cálculo porque o comprimento de onda e a frequência são sempre fornecidos como grandezas positivas. O sentido do fluxo de energia é indicado quando se diz que o fóton de comprimento de onda $1,03 \times 10^{-7} \text{ m}$ foi *emitido*.

Se resolvermos a Equação 6.7 para $1/\lambda$ e excluirmos o sinal negativo, teremos que essa equação derivada da teoria de Bohr corresponde à equação de Rydberg, Equação 6.4, obtida com dados experimentais:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2,18 \times 10^{-18} \text{ J}}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

De fato, a combinação das constantes, $(2,18 \times 10^{-18} \text{ J})/hc$ é igual à constante de Rydberg, R_H , para três algarismos significativos, $1,10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$. Portanto, a existência de linhas espectrais pode ser atribuída aos pulos quantizados de elétrons entre os níveis de energia.

COMO FAZER 6.4

Usando a Figura 6.13, determine qual das seguintes transições eletrônicas produz a linha espectral de comprimento de onda mais longo: $n = 2$ para $n = 1$, $n = 3$ para $n = 2$ ou $n = 4$ para $n = 3$.

Solução O comprimento de onda aumenta à medida que a frequência diminui ($\lambda = c/\nu$). Naturalmente o comprimento de onda mais longo estará associado à menor frequência. De acordo com a equação de Planck, $E = h\nu$, a frequência mais baixa está associada à energia mais baixa. Na Figura 6.13, a linha mais curta representa a menor variação de energia. Portanto, a transição $n = 4$ para $n = 3$ produz a linha de comprimento de onda mais longa (frequência mais baixa).

PRATIQUE

Indique se cada uma das seguintes transições eletrônicas emite energia ou necessita de absorção de energia: **(a)** $n = 3$ para $n = 1$; **(b)** $n = 2$ para $n = 4$.

Respostas: **(a)** emite energia; **(b)** necessita de absorção de energia.

Limitações do modelo de Bohr

Enquanto o modelo de Bohr oferece uma explicação para o espectro de linhas do átomo de hidrogênio, ele não pode explicar o espectro de outros átomos, a não ser de uma maneira muito incipiente. Além disso, existe um problema em descrever um elétron meramente como uma partícula circulando ao redor do núcleo. Como vimos na Seção 6.4, o elétron exibe propriedades de ondas, fato que nosso modelo de estrutura eletrônica deve contemplar. O modelo de Bohr é apenas um importante passo em direção ao desenvolvimento de um modelo mais abrangente. O mais importante sobre a teoria de Bohr é que ela apresenta duas idéias principais que também são incorporadas por nosso modelo atual: (1) os elétrons existem apenas em níveis de energia distintos, que são descritos pelos números quânticos. (2) A energia está envolvida na movimentação de um elétron de um nível para outro. Além disso, parte do vocabulário associado com o novo modelo remonta ao modelo de Bohr. Por exemplo, ainda usamos a idéia de estados fundamentais e excitados para descrever as estruturas eletrônicas dos átomos.

6.4 Comportamento ondulatório da matéria

Nos anos posteriores ao desenvolvimento do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, a natureza dual da energia radiante tornou-se um conceito familiar. Dependendo das circunstâncias experimentais, a radiação parece ter um caráter ondulatório ou de partícula (fóton). Louis De Broglie (1892–1987), quando trabalhava em sua tese de doutoramento em física na Sorbonne, em Paris, corajosamente ampliou essa idéia. Se a energia radiante pudesse se comportar, sob condições apropriadas, como um feixe de partículas, a matéria, sob condições apropriadas, poderia possivelmente mostrar propriedades de uma onda? Suponha que o elétron girando em órbitas ao redor de um átomo de hidrogênio fosse visto como uma onda, com um comprimento de onda característico. De Broglie sugeriu que o elétron, em seu movimento ao redor do núcleo, tinha associado a ele um comprimento de onda particular. Ele propôs que o comprimento de onda característico do elétron ou qualquer outra partícula depende de sua massa, m , e de sua velocidade, v .

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad [6.8]$$

(h é a constante de Planck.) A grandeza mv para qualquer objeto é chamada seu **momento**. De Broglie usou o termo **ondas de matéria** para descrever as características ondulatórias das partículas materiais.

Como a hipótese de De Broglie é aplicável a toda matéria, qualquer objeto de massa m e velocidade v daria origem a uma onda de matéria característica. Entretanto, a Equação 6.8 indica que o comprimento de onda associado a um objeto de tamanho comum, como uma bola de golfe, é tão minúsculo que estará fora da faixa de qualquer observação possível. Esse não é o caso de um elétron porque sua massa é muito pequena, como veremos em “Como fazer 6.5”.

COMO FAZER 6.5

Qual é o comprimento de onda de um elétron com velocidade de $5,97 \times 10^6$ m/s? (A massa do elétron é $9,11 \times 10^{-28}$ g.)

Solução

Análise: dadas a massa, m , e a velocidade, v , do elétron, devemos calcular seu comprimento de onda de De Broglie, λ .

Planejamento: o comprimento de onda de uma partícula em movimento é dado pela Equação 6.8; o λ é calculado simplesmente pela substituição das grandezas conhecidas, h , m e v . Entretanto, ao fazer isso devemos prestar atenção nas unidades.

Resolução: usando o valor da constante de Planck, $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J s e lembrando que $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$, temos:

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})}{(9,11 \times 10^{-28} \text{ g})(5,97 \times 10^6 \text{ m/s})} \left(\frac{1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2}{1 \text{ J}} \right) \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) \\ &= 1,22 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,122 \text{ nm}\end{aligned}$$

Comentário: comparando esses valores com os comprimentos de onda de radiações eletromagnéticas mostrados na Figura 6.4, observamos que o comprimento de onda desse elétron é aproximadamente o mesmo do comprimento de onda dos raios X.

PRATIQUE

Calcule a velocidade de um nêutron cujo comprimento de onda de De Broglie é 500 pm. A massa de um nêutron é dada na tabela que consta no encarte deste livro.

Resposta: $7,92 \times 10^2$ m/s

Poucos anos após De Broglie publicar sua teoria, as propriedades ondulatórias do elétron foram demonstradas experimentalmente. Os elétrons eram difratados pelos cristais, do mesmo modo que os raios X sofriam difração. Assim, um fluxo de elétrons em movimento exhibe os mesmos tipos de comportamento ondulatório que a radiação eletromagnética.

A técnica de difração de elétrons tem se desenvolvido enormemente. No microscópio eletrônico as características ondulatórias do elétron são usadas para obter fotos de objetos minúsculos. Esse microscópio é uma importante ferramenta para estudar os fenômenos superficiais com ampliações muito grandes. A Figura 6.14 é uma fotografia de uma imagem de microscópio eletrônico, demonstrando que partículas minúsculas de matéria podem se comportar como ondas.

O princípio da incerteza

A descoberta das propriedades ondulatórias da matéria levantou algumas questões novas e interessantes sobre a física clássica. Considere, por exemplo, uma bola descendo uma rampa. Usando a física clássica, podemos calcular sua posição, direção de movimento e velocidade a qualquer momento, com grande exatidão. Podemos fazer o mesmo para um elétron que exhibe propriedades ondulatórias? Uma onda estende-se no espaço e sua localização não é definida de maneira precisa. Dessa forma, podemos antecipar que é impossível determinar exatamente onde um elétron está localizado em um tempo determinado.

O físico alemão Werner Heisenberg (Figura 6.15) concluiu que a natureza dual da matéria coloca uma limitação fundamental em como podemos determinar precisamente a posição e o momento de qualquer objeto. A limitação torna-se importante apenas quando trabalhamos com matéria em nível subatômico (isto é, com massas tão pequenas quanto a de um elétron). O princípio de Heisenberg é chamado de **princípio da incerteza**. Quando aplicado aos elétrons em um átomo, esse princípio afirma que é inerentemente impossível para nós saber de maneira simultânea tanto o exato momento do elétron quanto sua posição específica no espaço.

Heisenberg relacionou matematicamente a incerteza da posição (Δx) e o momento exatos (Δmv) para uma quantidade envolvendo a constante de Planck:

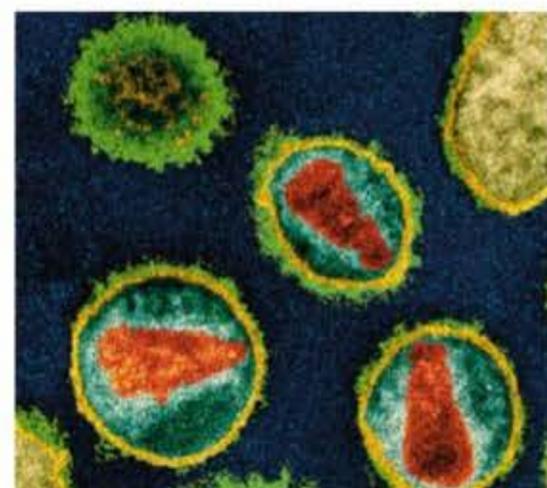


Figura 6.14 Imagem de microscopia eletrônica, em cores realçadas, de vírus da imunodeficiência humana (HIV) com ampliação de 240 mil. Em um microscópio eletrônico, o comportamento ondulatório de um feixe de elétrons é utilizado do mesmo modo que um microscópio convencional usa o comportamento ondulatório de um feixe de luz.



Figura 6.15 Werner Heisenberg (1901–1976). Durante seu estágio de pós-doutorado com Niels Bohr, Heisenberg formulou seu famoso princípio da incerteza. Aos 25 anos de idade, tornou-se o chefe da cadeira de física teórica na Universidade de Leipzig. Aos 32 anos, foi um dos mais jovens cientistas a receber o Prêmio Nobel.

aplicável. Nessa nova abordagem, qualquer tentativa de definir precisamente a localização e o momento instantâneos do elétron é abandonada. A natureza ondulatória do elétron é reconhecida, e seu comportamento é descrito em termos apropriados para ondas. O resultado é um modelo que descreve precisamente a energia do elétron enquanto define sua localização em termos de probabilidades.

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{4\pi} \quad [6.9]$$

Um cálculo rápido ilustra as implicações dramáticas do princípio da incerteza. O elétron tem massa de $9,11 \times 10^{-31}$ kg e move-se a uma velocidade média de aproximadamente 5×10^6 m/s em um átomo de hidrogênio. Vamos supor que conhecemos a velocidade para uma incerteza de 1% (isto é, uma incerteza de $(0,01)(5 \times 10^6 \text{ m/s}) = 5 \times 10^4$ m/s) e que essa é a única fonte importante de incerteza no momento para que $\Delta mv = m\Delta v$. Podemos usar a Equação 6.9 para calcular a incerteza na posição do elétron:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})}{4\pi (9,11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5 \times 10^4 \text{ m/s})} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Uma vez que o diâmetro de um átomo de hidrogênio é apenas 2×10^{-10} m, a incerteza é muito maior do que o tamanho do átomo. Portanto, essencialmente, não temos idéia de onde o elétron está localizado no átomo. Por outro lado, se fôssemos repetir os cálculos com um objeto de massa ordinária, como uma bola de tênis, a incerteza seria tão pequena que isso não teria importância. Nesse caso, m é grande, e Δx está fora do domínio da medida, portanto sem consequência prática.

A hipótese de De Broglie e o princípio da incerteza de Heisenberg estabeleceram a base para uma nova teoria de estrutura atômica e mais largamente

Uma olhar mais de perto Medição e o princípio da incerteza

Sempre que qualquer medida é feita, existe alguma incerteza. A experiência com objetos de dimensões comuns, como bolas ou trens, ou equipamentos de laboratório, indica que a incerteza de uma medição pode ser diminuída com o uso de instrumentos mais precisos. De fato, podemos esperar que a incerteza na medida possa tornar-se indefinidamente pequena. No entanto, o princípio da incerteza afirma que há um limite real para a precisão das medições. Esse limite não é uma restrição à precisão com que os instrumentos podem ser feitos; mais propriamente, é inerente à natureza. Esse limite não tem consequências práticas quando lidamos com objetos de tamanho usual, mas suas implicações são enormes quando lidamos com partículas subatômicas, como os elétrons.

Para medir um objeto, devemos perturbá-lo, ao menos um pouco, com nosso aparelho de medição. Imagine o uso de uma lanterna para localizar uma grande bola de borracha em um quarto escuro. Você vê a bola quando a luz da lanterna pula da bola e bate em seus olhos. Quando um feixe de fótons colide com um objeto desse tamanho, ele não altera sua posição ou momento em nenhuma extensão prática. Imagine, no entanto, que você queira localizar um elétron de forma similar, fazendo a luz pular dele para um detector qualquer. Os objetos podem ser localizados a uma precisão que não é maior que o comprimento de onda da radiação usada.

Assim, se desejamos uma medida precisa da posição de um elétron, devemos usar um comprimento de onda curto. Isso significa que fótons de alta energia devem ser empregados. Quanto mais energia os fótons têm, maior o momento que eles concedem ao elétron quando eles colidem, o que altera o movimento do elétron de forma imprevisível. A tentativa para se medir corretamente a posição do elétron introduz incertezas consideráveis em seu momento; o ato de medir a posição do elétron em um instante torna nosso conhecimento sobre sua futura posição impreciso.

Suponha, dessa forma, que utilizemos fótons de comprimento de onda longo. Uma vez que esses fótons têm energia mais baixa, a cinética do elétron não é tão primorosamente alterada durante a medição, mas sua posição será correspondentemente conhecida com menor precisão. Essa é a essência do princípio da incerteza: *há uma incerteza em saber se a posição ou o momento do elétron que não pode ser reduzido além de um certo nível mínimo*. Quanto mais corretamente um é conhecido, menos precisamente o outro o é. Apesar de não podermos nunca saber a posição e o momento exatos de um elétron, podemos falar sobre a probabilidade de ele estar em determinados lugares no espaço. Na Seção 6.5, introduzimos um modelo do átomo que fornece a probabilidade de encontrarmos elétrons de energias específicas em certas posições em átomos.

6.5 Mecânica quântica e os orbitais atômicos

Em 1926 o físico Austríaco Erwin Schrödinger (1887–1961) propôs uma equação, conhecida atualmente como equação de onda de Schrödinger, que incorpora tanto o comportamento ondulatório como o de partícula do elétron. Seu trabalho abriu uma nova maneira de lidar com partículas subatômicas conhecida como *mecânica quântica* ou *mecânica ondulatória*. A aplicação da equação de Schrödinger requer cálculos avançados, e não nos preocuparemos com os detalhes de sua abordagem. Entretanto, consideraremos qualitativamente os resultados que esse cientista obteve, porque eles nos fornecem uma maneira nova e poderosa de ver a estrutura eletrônica. Vamos começar examinando a estrutura eletrônica do átomo mais simples, o hidrogênio.

A resolução da equação de Schrödinger leva a uma série de funções matemáticas chamadas **funções de onda** que descrevem a questão ondulatória do elétron. Essas funções são geralmente representadas pelo símbolo ψ (a letra grega minúscula psi). Apesar de a função de onda em si não ter um significado físico direto, o quadrado da função de onda, ψ^2 , fornece informações importantes sobre a localização de um elétron quando ele está em estado de energia permitido.

Para o átomo de hidrogênio, as energias permitidas são as mesmas previstas pelo modelo de Bohr. Contudo, o modelo de Bohr supõe que o elétron está em órbita circular com alguns raios específicos ao redor do núcleo. No modelo da mecânica quântica, a localização do elétron não pode ser descrita de maneira tão simples. De acordo com o princípio da incerteza, quando determinamos o momento do elétron com grande precisão, o conhecimento simultâneo de sua localização é muito incerto. Não podemos especificar a localização exata de um elétron individual ao redor do núcleo. Mais propriamente, devemos nos contentar com uma espécie de conhecimento estatístico. No modelo da mecânica quântica, por essa razão falamos da *probabilidade* de o elétron ser encontrado em certa região do espaço em determinado instante. Resulta que o quadrado da função de onda, ψ^2 , em um ponto determinado do espaço representa a probabilidade de o elétron ser encontrado nessa posição. Por essa razão, ψ^2 é chamado **densidade de probabilidade**.

Uma maneira de representar a probabilidade de encontrar o elétron em várias regiões de um átomo é mostrada na Figura 6.16. Nessa figura a densidade de pontos representa a probabilidade de encontrar o elétron. As regiões com densidade alta de pontos correspondem a valores relativamente altos para ψ^2 . A **densidade eletrônica** é outra maneira de expressar a probabilidade: as regiões onde existe alta probabilidade de encontrar o elétron são regiões de alta densidade eletrônica. Na Seção 6.6 falaremos mais sobre os modos de representar a densidade eletrônica.

Orbitais e números quânticos

A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio produz um conjunto de funções de onda e energias correspondentes. Essas funções de onda são chamadas **orbitais**. Cada orbital descreve uma distribuição específica de densidade eletrônica no espaço, como determinado pela probabilidade de densidade. Cada orbital, conseqüentemente, tem energia e forma características. Por exemplo, o orbital de mais baixa energia no átomo de hidrogênio tem energia de $-2,18 \times 10^{-18}$ J e o formato ilustrado na Figura 6.16. Observe que um *orbital* (modelo da mecânica quântica) não é o mesmo que *órbita* (modelo de Bohr). O modelo da mecânica quântica não se refere a órbitas porque o movimento do elétron em um átomo não pode ser medido ou localizado com precisão (princípio da incerteza de Heisenberg).

O modelo de Bohr introduziu um único número quântico, n , para descrever certa órbita. O modelo da mecânica quântica usa três números quânticos, n , l e m_l , para descrever um orbital. Consideremos quais informações podemos obter a partir de cada um desses e como eles estão relacionados entre si.

1. O **número quântico principal**, n , pode ter valores positivos e inteiros de 1, 2, 3, e assim por diante. À medida que n aumenta, o orbital torna-se maior, e o elétron passa mais tempo mais distante do núcleo. Um aumento em n significa também que o elétron tem energia alta e, por isso, está menos fortemente preso ao núcleo. Para o átomo de hidrogênio, $E_n = -(2,18 \times 10^{-18} \text{ J})(1/n^2)$, como também previsto pelo modelo de Bohr.
2. O segundo número quântico — o **número quântico azimutal**, l — pode ter valores inteiros de 0 a $n - 1$ para cada valor de n . Esse número quântico define o formato do orbital. (Consideraremos esses formatos na

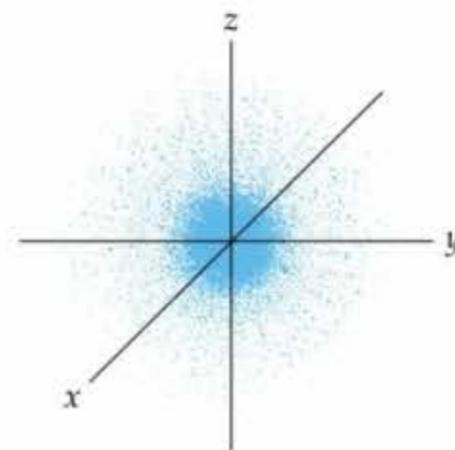


Figura 6.16 Distribuição da densidade eletrônica no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

Seção 6.6.) O valor de l para determinado orbital é normalmente assinalado pelas letras s , p , d e f ¹, correspondendo aos valores de l de 0, 1, 2 e 3, respectivamente, como resumido aqui*.

Valor de l	0	1	2	3
Letra usada	s	p	d	f

3. *número quântico magnético*, pode ter valores inteiros entre l e $-l$, inclusive zero. Esse número quântico descreve a orientação do orbital no espaço, como abordaremos na Seção 6.6.

O conjunto de orbitais com o mesmo valor de n é chamado **nível eletrônico**. Por exemplo, todos os orbitais que têm $n = 3$ chamados terceiro nível. Além disso, o conjunto de orbitais que têm os mesmos valores de n e l é chamado **subnível**. Cada subnível é designado por um número (o valor de n) e uma letra (s , p , d ou f , correspondendo ao valor de l). Por exemplo, os orbitais que têm $n = 3$ e $l = 2$ são chamados orbitais $3d$ e estão no subnível $3d$.

TABELA 6.2 Relação entre os valores de n , l e m_l até $n = 4$

n	Valores possíveis de l	Designação do subnível	Valores possíveis de m_l	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	1, 0, -1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

A Tabela 6.2 resume os possíveis valores dos números quânticos l e m_l para os valores de n até $n = 4$. As restrições aos possíveis valores dos números quânticos dão origem às seguintes observações mais importantes:

- O nível com o número quântico principal n consistirá em exatamente n subníveis. Cada subnível corresponde a um valor permitido diferente de l de 1 a $n - 1$. Portanto, o primeiro nível ($n = 1$) consiste em apenas um subnível, o $1s$ ($l = 0$); o segundo nível ($n = 2$) consiste em dois subníveis, o $2s$ ($l = 0$) e o $2p$ ($l = 1$); o terceiro nível consiste em três subníveis, $3s$, $3p$ e $3d$, e assim por diante.
- Cada subnível consiste em um número específico de orbitais. Cada orbital corresponde a diferentes valores permitidos de m_l . Para determinado valor de l , existem $2l + 1$ valores permitidos de m_l , variando de $-l$ a $+l$. Portanto, cada subnível s ($l = 0$) consiste de um orbital; cada subnível p ($l = 1$) consiste em três orbitais; cada subnível d ($l = 2$) consiste em cinco orbitais, e assim por diante.
- O número total de orbitais em um subnível é n^2 , onde n é o número quântico principal do nível. O número de orbitais resultantes para os subníveis — 1, 4, 9, 16 — está relacionado com um padrão observado na tabela periódica: vemos que o número de elementos em uma de suas linhas — 2, 8, 18 e 32 — é igual a duas vezes esses números. Discutiremos essa relação mais tarde na Seção 6.9.

A Figura 6.17 mostra as energias relativas dos orbitais do átomo de hidrogênio até $n = 3$. Cada quadrícula representa um orbital; os orbitais de mesmo subnível, como os do $2p$, estão agrupados juntos. Quando o elétron está em um orbital de energia mais baixa (o orbital $1s$), diz-se que o átomo de hidrogênio está no seu *estado fundamental*. Quando o elétron está em qualquer outro orbital, o átomo está em *estado excitado*. A temperaturas ordinárias prati-



ATIVIDADE
Números quânticos

1 As letras s , p , d e f vêm das palavras 'sharp' (estreita), principal, difusa e fundamental, que foram usadas para descrever certas características do espectro antes do desenvolvimento da mecânica quântica.

* Uma vez que l varia de 0 a $n - 1$ e n varia de 1 a infinito, l pode assumir valores superiores a 3. Nesse caso continuaremos usando letras para representar os subníveis, ou seja $l = 4$ (g), 5 (h) e assim por diante, em ordem alfabética (N. do T.).

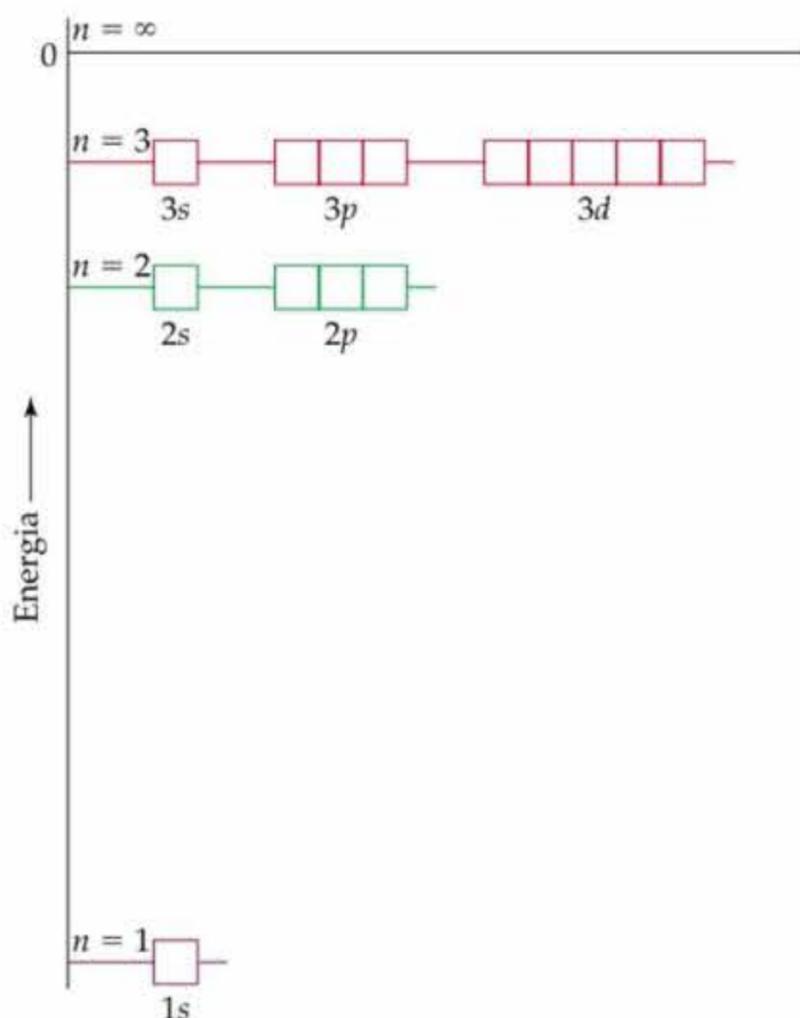


Figura 6.17 Níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio. Cada quadrícula representa um orbital. Observe que todos os orbitais com o mesmo valor para o número quântico principal, n , têm a mesma energia. Isso se aplica apenas a sistemas de um elétron.

camente todos os átomos de hidrogênio estão em seus estados fundamentais. O elétron pode ser excitado para um orbital de mais alta energia pela absorção de um fóton de energia apropriada.

COMO FAZER 6.6

(a) Sem consultar a Tabela 6.2, determine o número de subníveis no quarto nível, isto é, para $n = 4$. (b) Dê nome para cada um desses subníveis. (c) Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

Solução (a) Existem 4 subníveis no quarto nível, correspondendo a quatro valores de l (0, 1, 2 e 3).

(b) Esses subníveis são chamados $4s$, $4p$, $4d$ e $4f$. O número dado na designação de um subnível é o número quântico principal, n ; a letra seguinte designa o valor do número quântico azimutal, l .

(c) Existe um orbital $4s$ (quando $l = 0$, há apenas um valor possível para m_l : 0). Existem três orbitais $4p$ (quando $l = 1$ há três valores possíveis para m_l : 1, 0 e -1). Existem cinco orbitais $4d$ (quando $l = 2$, há quatro valores possíveis para m_l : 2, 1, 0, -1 , -2). Existem sete orbitais $4f$ (quando $l = 3$, há sete valores possíveis para m_l : 3, 2, 1, 0, -1 , -2 , -3).

PRATIQUE

(a) Qual é a designação para o subnível $n = 5$ e $l = 1$? (b) Quantos orbitais existem nesse subnível? (c) Indique os valores de m_l para cada um desses orbitais.

Respostas: (a) $5p$; (b) 3; (c) 1, 0, -1 .

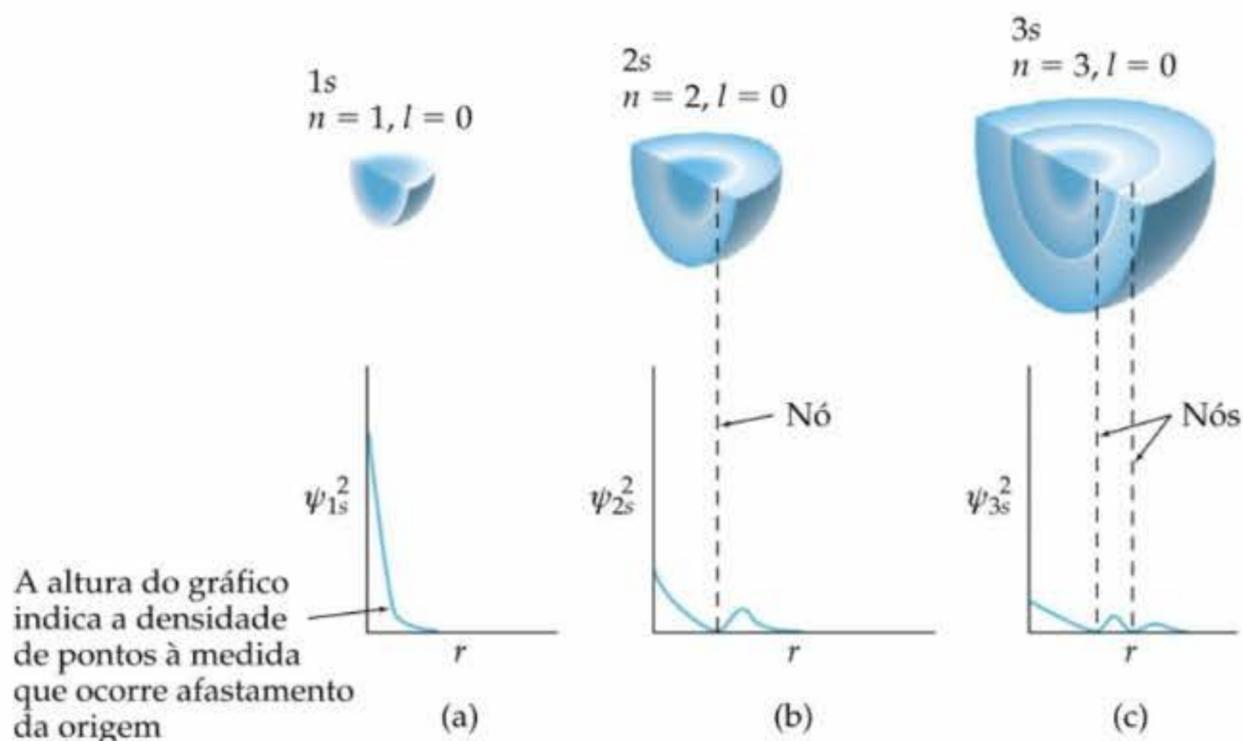
6.6 Representações de orbitais

Na discussão sobre orbitais enfatizamos até agora suas energias. No entanto a função de onda também fornece informações sobre a localização do elétron no espaço quando ele está em estado específico de energia permitido. Vamos examinar as maneiras pelas quais podemos visualizar os orbitais.

Orbitais s

O orbital de mais baixa energia, o $1s$, é esférico, como mostrado na Figura 6.16. As figuras desse tipo, mostrando a densidade eletrônica, é um dos vários modos usados para auxílio na visualização dos orbitais. Essa figura indica que a probabilidade de encontrar o elétron diminui à medida que nos afastamos do núcleo em qualquer direção específica. Quando a função de probabilidade, ψ^2 , para o orbital $1s$ é colocada em um gráfico como função

Figura 6.18 Distribuição de densidade eletrônica nos orbitais 1s, 2s e 3s. A parte inferior da figura mostra como a densidade eletrônica, representada por ψ^2 , varia como função da distância r ao núcleo. Nos orbitais 2s e 3s a função de densidade eletrônica cai para zero a certas distâncias do núcleo. As superfícies ao redor do núcleo nas quais ψ^2 é zero são chamadas *nós*.



ANIMAÇÃO
Distribuição eletrônica radial

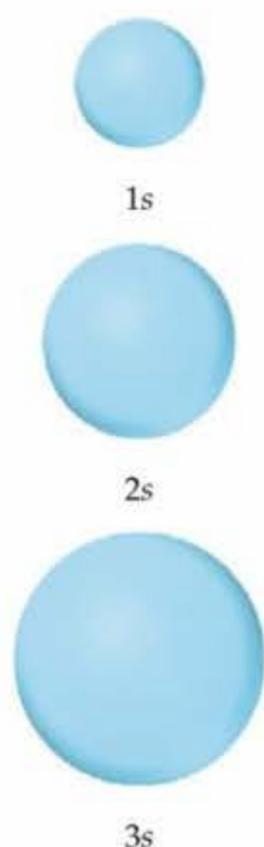


Figura 6.19 Representações de superfícies limite para os orbitais 1s, 2s e 3s. Os raios relativos das esferas correspondem à probabilidade de 90% de se encontrar o elétron dentro de cada esfera.

da distância a partir do núcleo, r , ela aproxima-se de zero rapidamente, como mostrado na Figura 6.18 (a). Esse efeito indica que o elétron, puxado em direção ao núcleo por forças eletrostáticas, é improvável de ser encontrado longe do núcleo.

Se considerarmos analogamente os orbitais 2s e 3s do hidrogênio, descobriremos que eles são também esfericamente simétricos. Na realidade, *todos* os orbitais *s* são esfericamente simétricos. A maneira pela qual a função de probabilidade, ψ^2 , varia com r para os orbitais 2s e 3s é mostrada na Figura 6.18 (b) e (c). Observe que para o orbital 2s, ψ^2 vai para zero e depois aumenta de novo em valor antes de finalmente se aproximar de zero a um maior valor de r . As regiões intermediárias onde ψ^2 é zero são chamadas **nós**. O número de nós aumenta com a elevação do valor do número quântico principal, n . O orbital 3s possui dois nós, como ilustrado na Figura 6.18 (c). Observe também que à medida que n aumenta, é cada vez mais provável que o elétron seja encontrado distante do núcleo. Isto é, o tamanho do orbital aumenta com o aumento de n .

Um método muito utilizado para representar orbitais é mostrar uma superfície limite que inclui alguma porção substancial, digamos 90%, da densidade eletrônica total para o orbital. Para os orbitais *s*, essas representações de contorno são simplesmente esferas. As representações de superfície limite ou de contorno dos orbitais 1s, 2s e 3s estão mostradas na Figura 6.19. Elas têm o mesmo formato, mas diferem no tamanho. Apesar de os detalhes de como a densidade eletrônica varia dentro da superfície se perderem nessas representações, essa não é uma desvantagem séria. Para a maioria das abordagens qualitativas, as mais importantes características dos orbitais são os tamanhos relativos e os formatos. Essas características são adequadamente mostradas pelas representações de superfície limite.

Orbitais *p*

A distribuição da densidade eletrônica para um orbital 2*p* é mostrada na Figura 6.20 (a). Como podemos ver a partir dessa figura, a densidade eletrônica não está distribuída de forma esférica como em um orbital *s*. Em vez disso, a densidade eletrônica está concentrada em duas regiões em ambos os lados do núcleo, separadas por um nó no núcleo. Dizemos que esse orbital na forma de halteres tem dois *lóbulos*. É útil lembrar que não estamos fazendo afirmações de como o elétron está se movendo dentro do orbital; a Figura 6.20 (a) retrata a distribuição *média* da densidade eletrônica em um orbital 2*p*.

Cada nível começando com $n = 2$ tem três orbitais; portanto, existem três orbitais 2*p*, três orbitais 3*p*, e assim por diante. Os orbitais de determinado valor de n (isto é, de determinado subnível) têm o mesmo tamanho e forma, mas diferem entre eles na orientação espacial. Geralmente representamos os orbitais *p* desenhando o formato e a orientação de suas funções de onda, como mostrado na Figura 6.20 (b). É conveniente rotulá-los como

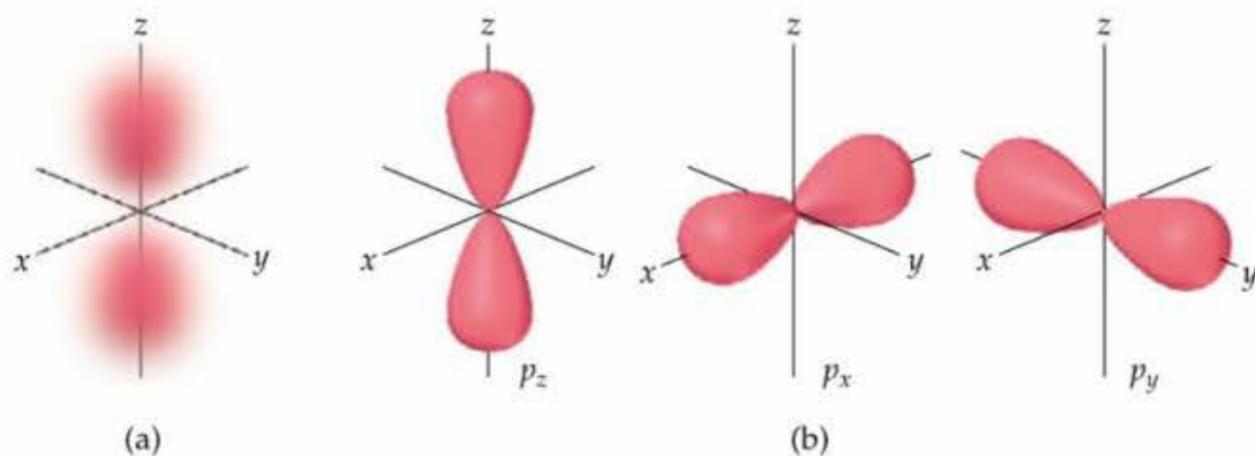


Figura 6.20 (a) Distribuição de densidade eletrônica de um orbital $2p$. (b) Representações dos três orbitais p . Observe que o índice inferior nos símbolos dos orbitais indica o eixo ao longo do qual o orbital se encontra.

orbitais p_x , p_y e p_z . Os índices inferiores de letras indicam o eixo ao longo do qual o orbital está orientado.² Do mesmo modo que os orbitais s , os orbitais p aumentam de tamanho quando passamos de $2p$ para $3p$, deste para $4p$, e assim por diante.

Orbitais d e f

Quando n é igual ou maior que 3, encontramos os orbitais d (para o qual $l = 2$). Existem cinco orbitais $3d$, cinco orbitais $4d$ etc. Os diferentes orbitais d em determinado nível têm diferentes formatos e orientações no espaço, como mostrado na Figura 6.21. Quatro das superfícies limite dos orbitais d têm formato de 'trevo de quatro folhas' e cada uma se encontra principalmente em um plano. Os d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} situam-se nos planos xy , xz e yz , respectivamente, como os lóbulos orientados entre os eixos. Os lóbulos do orbital $d_{x^2-y^2}$ também se situam no plano xy , mas os lóbulos localizam-se ao longo dos eixos x e y . O orbital d_{z^2} tem aspecto muito diferente dos outros quatro: dois lóbulos ao longo do eixo z e uma 'rosquinha' no plano xy . Mesmo que o orbital d_{z^2} pareça diferente, ele tem a mesma energia que os outros quatro orbitais d . As representações na Figura 6.21 são normalmente utilizadas independentemente do número quântico principal.

Quando n é maior ou igual a 4, existem sete orbitais f equivalentes (para os quais $l = 3$). As formas dos orbitais f são ainda mais complicadas do que as dos orbitais d . Não apresentaremos as formas dos orbitais f . Entretanto, como veremos na próxima seção, devemos estar informados sobre os orbitais f à medida que consideramos a estrutura eletrônica dos átomos da parte de baixo da tabela periódica.

Em muitos casos que serão apresentados posteriormente neste livro descobriremos que saber o número e a forma dos orbitais atômicos ajuda no entendimento da química em nível molecular. Dessa forma, você descobrirá que é útil memorizar os formatos dos orbitais mostrados nas figuras 6.19 a 6.21.

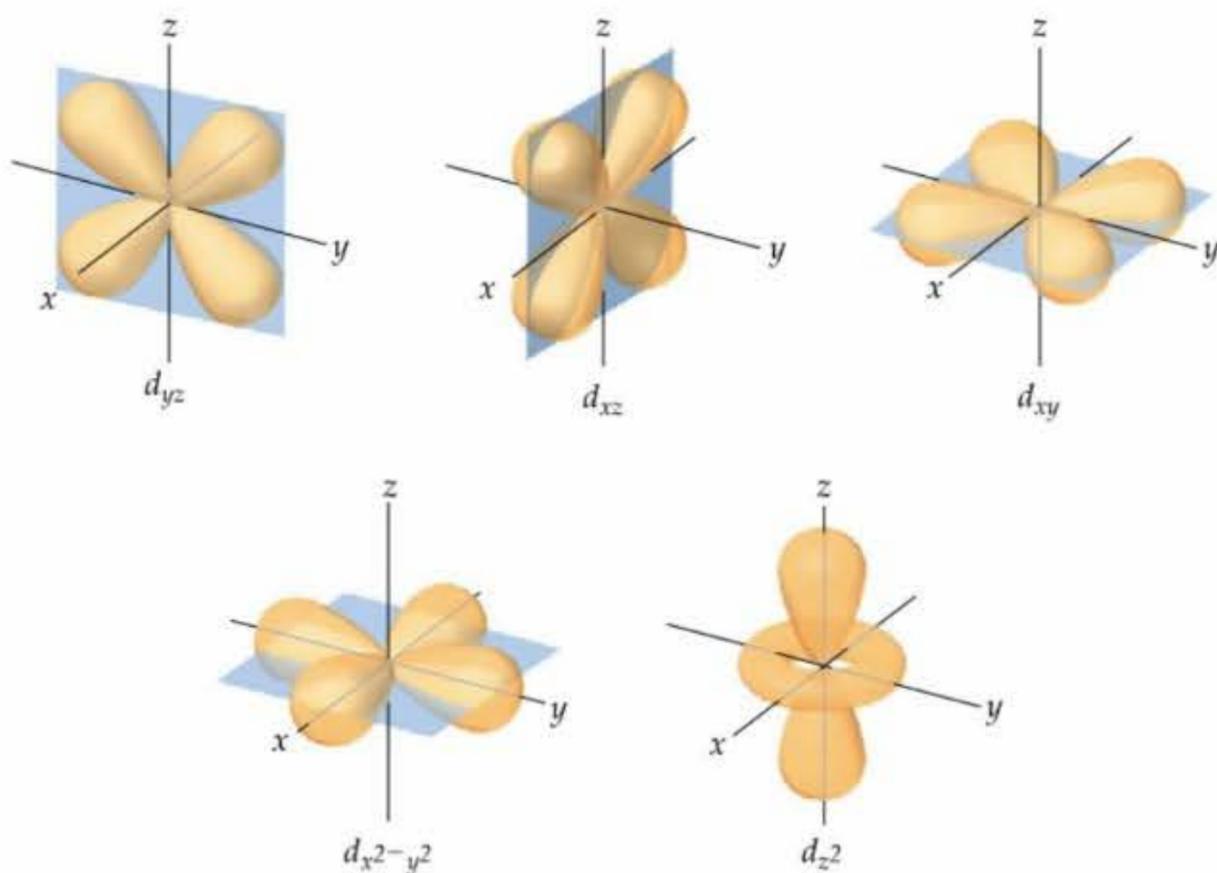


Figura 6.21 Representações dos cinco orbitais d .

² Não podemos fazer uma simples correspondência entre os índices inferiores (x , y e z) e os valores permitidos de m_l (1, 0 e -1). Explicar o porquê estaria além dos objetivos deste livro, de caráter introdutório.

6.7 Átomos polieletrônicos

Um de nossos objetivos neste capítulo tem sido determinar as estruturas eletrônicas dos átomos. Até aqui temos visto que a mecânica quântica conduz a uma descrição muito elegante do átomo de hidrogênio. Entretanto, ele tem apenas um elétron. Como nossa descrição da estrutura eletrônica atômica mudaria quando considerássemos átomos com dois ou mais elétrons (um átomo *polieletrônico*)? Para descrever esses átomos, devemos considerar não apenas a natureza dos orbitais e suas energias, mas também como os elétrons ocupam os orbitais disponíveis.

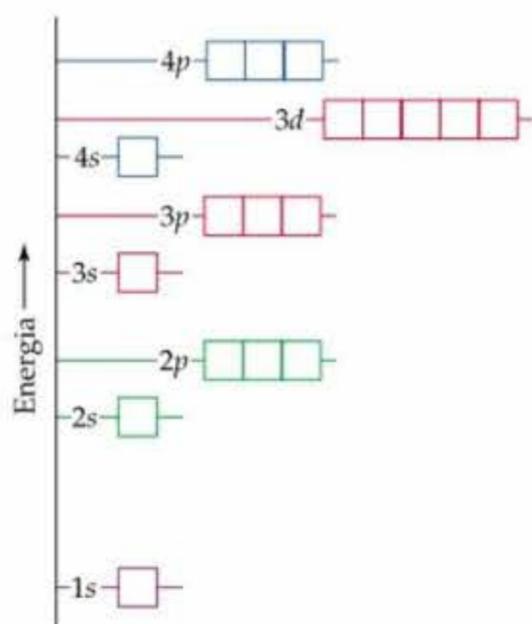


Figura 6.22 Disposição de níveis de energia do orbital em átomos polieletrônicos, até os orbitais $4p$. Como na Figura 6.17, que mostra os níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio, cada quadrícula representa um orbital. Note que os orbitais em diferentes subníveis diferem em energia.

subnível (como os orbitais $3d$) ainda têm a mesma energia da mesma forma que no átomo de hidrogênio. Dizemos que os orbitais com a mesma energia são **degenerados**.

Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

Acabamos de ver que podemos usar orbitais semelhantes aos do hidrogênio para descrever átomos polieletrônicos. Entretanto, o que determina os orbitais nos quais os elétrons se situam? Isto é, como os elétrons de um átomo polieletrônico preenchem os orbitais disponíveis? Para responder a essa pergunta, devemos considerar uma propriedade adicional do elétron.

Quando os cientistas estudaram os espectros de linhas de átomos polieletrônicos mais detalhadamente, eles



ATIVIDADE Espectro de linhas do sódio

observaram uma característica muito intrigante: eram as linhas que originalmente eram tidas como únicas, na realidade pares pouco espaçados. Isso significava, essencialmente, que havia duas vezes mais níveis de energia do que se 'supunha'. Em 1925, os físicos holandeses George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit propuseram uma solução para esse dilema. Eles postularam que os

elétrons tinham uma propriedade intrínseca, chamada spin eletrônico. O elétron aparentemente comportava-se como se fosse uma esfera minúscula rodando em torno de seu próprio eixo.

A essa altura provavelmente não é surpresa para você aprender que o spin eletrônico é quantizado. Essa observação levou à atribuição de um novo número quântico para o elétron, além dos n , l e m_l que já discutimos. Esse novo número quântico, o **número quântico magnético de spin**, é simbolizado por m_s (o índice inferior s significa *spin*). Apenas dois valores possíveis são permitidos para m_s , $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$, que foi primeiro interpretado como indicador dos dois sentidos opostos nos quais o elétron pode girar. Uma carga giratória produz um campo magnético. Os

Orbitais e suas energias

O modelo da mecânica quântica não seria muito útil se não pudéssemos estender aos outros átomos o que aprendemos sobre hidrogênio. Felizmente, os orbitais atômicos em um átomo polieletrônico são semelhantes aos do átomo de hidrogênio. Podemos continuar, pois, designando os orbitais como $1s$, $2p_x$ etc. Esses orbitais têm a mesma forma geral que os orbitais correspondentes do hidrogênio.

Apesar de as formas dos orbitais dos átomos polieletrônicos serem as mesmas daquelas para o hidrogênio, a presença de mais de um elétron muda bastante as energias dos orbitais. No hidrogênio a energia de um orbital depende apenas do seu número quântico principal, n (Figura 6.17); os subníveis $3s$, $3p$ e $3d$, por exemplo, têm todos a mesma energia. Em um átomo polieletrônico, entretanto, a repulsão elétron-elétron faz com que os diferentes subníveis estejam em diferentes níveis de energia, como mostrado na Figura 6.22. Por exemplo, o subnível $2s$ é mais baixo em energia que o subnível $2p$. Para entender o porquê disso, temos de considerar as forças entre os elétrons e como estas são afetadas pelas formas dos orbitais. Por enquanto adiaremos essa análise até o Capítulo 7.

A idéia importante é esta: *em um átomo polieletrônico, para certo valor de n , a energia de um orbital aumenta com o aumento do valor de l .* Você pode ver isso ilustrado na Figura 6.22. Observe, por exemplo, que os orbitais com $n = 3$ aumentam sua energia na ordem $s < p < d$. A Figura 6.22 é um diagrama de níveis de energia *qualitativo*; as energias exatas e suas diferenças de espaçamento diferem de um átomo para outro. Observe que todos os orbitais de determinado

dois sentidos opostos de rotação produzem campos magnéticos diretamente opostos, como mostrado na Figura 6.23.³ Esses dois campos magnéticos opostos levam à separação das linhas espectrais em pares muito próximos.

O spin eletrônico é crucial para o entendimento das estruturas eletrônicas dos átomos. Em 1925, o físico austríaco Wolfgang Pauli (1900–1958) descobriu o princípio que governa a distribuição dos elétrons em átomos polieletrônicos. O **princípio da exclusão de Pauli** afirma que *dois elétrons em um átomo não podem ter o conjunto de quatro números quânticos n , l , m_l e m_s iguais*. Para um dado orbital ($1s$, $2p_z$ etc.), os valores de n , l e m são fixos. Se quisermos colocar mais de um elétron em um orbital e satisfazer o princípio da exclusão de Pauli, nossa única escolha é assinalar diferentes valores de m_s para os elétrons. Como existem apenas dois desses valores, concluímos que *um orbital pode receber o máximo de dois elétrons, e eles devem ter spins opostos*. Essa restrição permite-nos relacionar os elétrons em um átomo, dando seus números quânticos e definindo a região no espaço onde cada elétron é mais provável de ser encontrado. Ela fornece também o segredo para um dos grandes problemas da química — entender a estrutura dos elementos da tabela periódica. Abordaremos essas questões nas duas próximas seções.

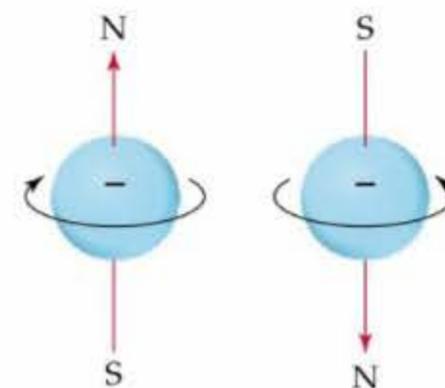


Figura 6.23 O elétron se comporta como se estivesse girando em volta de um eixo através de seu centro, dessa forma gerando um campo magnético cuja direção depende do sentido da rotação. As duas direções para o campo magnético correspondem aos dois valores possíveis para o número quântico de spin, m_s .



Uma olhar mais de perto Evidência experimental do spin eletrônico

Mesmo antes de o spin eletrônico ser proposto, havia evidências experimentais de que os elétrons tinham uma propriedade adicional que necessitava explicações. Em 1921, Otto Stern e Walter Gerlach obtiveram sucesso ao separar um feixe de átomos neutros em dois grupos, passando-os através de um campo magnético não-homogêneo. Seu experimento está esboçado na Figura 6.24. Suponhamos que eles usaram um feixe de átomos de hidrogênio (na realidade, eles utilizaram átomos de prata, que contêm somente um elétron desemparelhado). Normalmente esperaríamos que átomos neutros não fossem afetados por um campo magnético. No entanto, o campo magnético que surge a partir do spin do elétron interage com o campo do magneto, desviando o átomo de seu caminho retilíneo. Como mostrado na Figura 6.24, o campo magnético separa o feixe em dois, sugerindo que há dois (e somente dois) valores equivalentes para o campo magnético do próprio elétron. O experimento Stern–Gerlach pôde ser prontamente interpretado quando se percebeu que existem exatamente dois valores para o spin eletrônico. Esses valores produzirão campos magnéticos iguais que são opostos em direção.

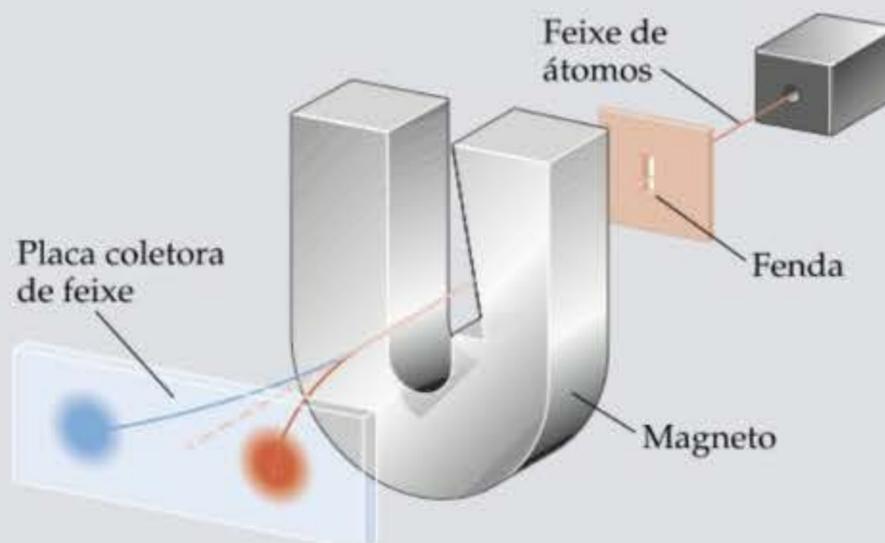


Figura 6.24 Ilustração do experimento Stern–Gerlach. Átomos nos quais o número quântico de spin eletrônico (m_s) dos elétrons desemparelhados é $+\frac{1}{2}$ são desviados em um sentido, e aqueles nos quais m_s é $-\frac{1}{2}$, no outro.

6.8 Configurações eletrônicas

Munidos do conhecimento das energias relativas dos orbitais e do princípio da exclusão de Pauli, estamos agora em uma posição para abordar a distribuição dos elétrons nos átomos. A maneira na qual os elétrons são distribuídos entre os vários orbitais de um átomo é chamada **configuração eletrônica**. A mais estável configuração eletrônica, ou estado fundamental, de um átomo é aquela na qual os elétrons estão nos estados mais baixos possíveis de energia. Se não existissem restrições nos possíveis valores para os números quânticos dos elétrons, todos os elétrons se aglomerariam no orbital $1s$ porque é o mais baixo em energia (Figura 6.22). Entretanto, o princípio da exclusão de Pauli nos diz que pode haver no máximo dois elétrons em um único orbital. Assim, *os orbitais são preenchidos*

3 Como discutimos anteriormente, o elétron tem propriedades tanto de partícula como ondulatórias. Assim, a figura de um elétron como esfera carregada em rotação é, especificamente falando, apenas uma representação útil pelas figuras que nos ajudam a entender os dois sentidos do campo magnético que um elétron possui.

em ordem crescente de energia, com não mais que dois elétrons por orbital. Por exemplo, considere o átomo de lítio, que tem três elétrons. (Lembre-se de que o número de elétrons em um átomo neutro é igual ao seu número atômico.) O orbital 1s pode acomodar dois elétrons. O terceiro elétron vai para o próximo orbital de mais baixa energia, o 2s.



A química e a vida Spin nuclear e imagem de ressonância magnética

Um grande desafio para o diagnóstico médico é ver o interior do corpo humano a partir do exterior. Até recentemente, isso era alcançado primariamente pelo uso de raios X para se obter a imagem dos ossos, músculos e órgãos humanos. No entanto, existem várias desvantagens no uso de raios X para imagens com fim de utilização médica. Primeiro, raios X não fornecem imagens bem determinadas de estruturas fisiológicas sobrepostas. Além disso, uma vez que o tecido doente ou danificado frequentemente produz a mesma imagem que um tecido sadio, os raios X quase sempre falham na detecção de doenças ou ferimentos. Finalmente, os raios X são radiação de alta energia que podem causar danos fisiológicos, mesmo que em pequenas doses.

Nos anos 80 uma nova técnica chamada *imagem por ressonância magnética* (IRM) alcançou o primeiro plano no cenário da tecnologia de imagem para utilização médica. A base da IRM é um fenômeno chamado ressonância magnética nuclear (RMN), que foi descoberta em meados dos anos 40. Atualmente, a RMN tornou-se um dos métodos espectroscópicos mais importantes usados na química. É baseada na observação de que, como os elétrons, os núcleos de muitos elementos possuem um spin intrínseco. Como o spin eletrônico, o spin nuclear é quantizado. Por exemplo, o núcleo de ^1H (um próton) tem dois possíveis números quânticos de spin

nuclear magnético, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. O núcleo do hidrogênio é o mais comumente estudado por RMN.

Um núcleo de hidrogênio girando atua como um pequeno ímã. Na ausência de efeitos externos, os dois estados de spin têm a mesma energia. No entanto, quando os núcleos são colocados em um campo magnético externo, eles podem se alinhar paralela ou contrariamente (antiparalelo) ao campo, dependendo de seus spins. O alinhamento paralelo é mais baixo em energia do que o antiparalelo por uma certa quantidade, ΔE (Figura 6.25). Se os núcleos são irradiados com fótons com energia igual a ΔE , o spin dos núcleos pode ser 'movido', isto é, excitado do alinhamento paralelo para o antiparalelo. A detecção do movimento de núcleos entre os dois estados de spin leva a um espectro de RMN. A radiação utilizada em um experimento de RMN está na faixa radiofrecüencial de, normalmente, 100 a 500 MHz.

Uma vez que o hidrogênio é um importante constituinte dos fluidos aquosos do corpo e do tecido gorduroso, o núcleo do hidrogênio é o mais conveniente para o estudo através de IRM. No IRM, o corpo de uma pessoa é colocado em um forte campo magnético. Com a irradiação no corpo de pulsos de radiação de radiofrecüência e utilizando sofisticadas técnicas de detecção, o tecido pode ser visto em imagens em profundidades específicas dentro do corpo, fornecendo imagens com nível de detalhes espetacular (Figura 6.26). A habilidade para fornecer amostras em diferentes profundidades permite aos médicos construir uma imagem tridimensional do corpo.

A IRM não tem nenhuma das desvantagens dos raios X. Tecidos doentes aparecem de forma bem diferente do tecido sadio; a determinação de estruturas superpostas em diferentes profundidades no corpo é muito mais fácil, e a radiação de radiofrecüência não é prejudicial a humanos nas dosagens utilizadas. A maior desvantagem do IRM é o custo: a utilização de um aparelho novo de IRM para aplicações clínicas está na faixa de mais de 1,5 milhão de dólares.

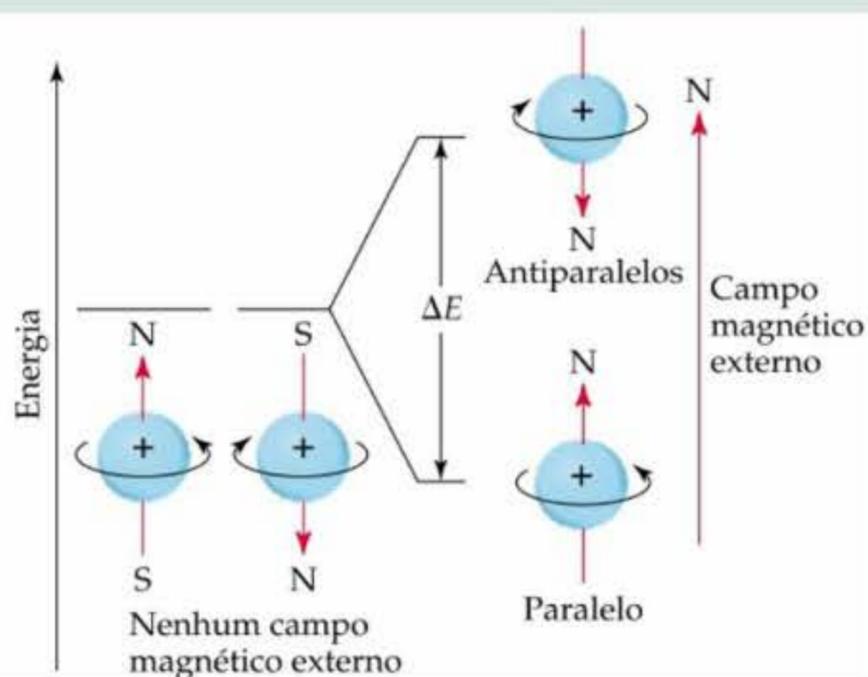


Figura 6.25 Como o spin eletrônico, o spin nuclear cria um pequeno campo magnético e tem dois valores permitidos; na ausência de um campo magnético externo (esquerda), os dois estados de spin têm a mesma energia. Se um campo magnético externo é aplicado (à direita), o alinhamento paralelo do campo magnético nuclear é mais baixo em energia do que o alinhamento antiparalelo. A diferença de energia, ΔE , está na porção de radiofrecüência do espectro eletromagnético.

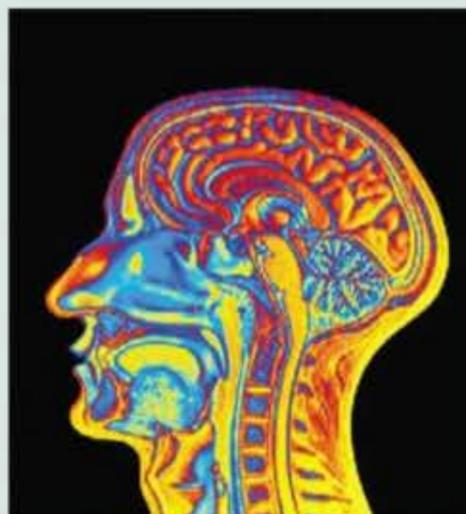
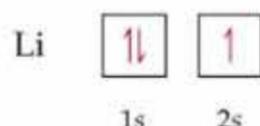


Figura 6.26 Imagem de IRM de uma cabeça humana, mostrando as estruturas de um cérebro normal, canais respiratórios e tecidos faciais.

Podemos resumir qualquer configuração eletrônica escrevendo o símbolo para cada subnível ocupado e adicionando um índice superior para *indicar* o número de elétrons em cada subnível. Por exemplo, para o lítio escrevemos $1s^2 2s^1$ (lê-se '1s dois, 2s um'). Podemos também mostrar a distribuição dos elétrons como

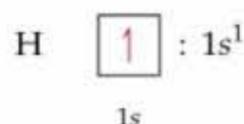


Nesse tipo de representação, que chamaremos *configuração de quadriculas*, cada orbital é representado por uma quadricula e cada elétron, por uma meia-seta. Uma meia-seta apontando para cima (\uparrow) representa um elétron com número quântico magnético de spin positivo ($m_s = +\frac{1}{2}$) e a meia-seta apontando para baixo (\downarrow) representa um elétron com número quântico magnético de spin negativo ($m_s = -\frac{1}{2}$). Essa representação por figuras do spin do elétron é bastante conveniente. De fato, químicos e físicos geralmente se referem aos elétrons como 'spin para cima' e 'spin para baixo' em vez de especificar o valor de m_s .

Dizemos que os elétrons que possuem spins contrários são *emparelhados* quando estão em um mesmo orbital ($\uparrow\downarrow$). Um *elétron desemparelhado* não está acompanhado por um companheiro de spin contrário. No átomo de lítio os dois elétrons no orbital 1s estão emparelhados, e o elétron no orbital 2s está desemparelhado.

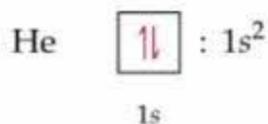
Regra de Hund

Considere agora como as configurações eletrônicas dos elementos variam à medida que passamos de um elemento para outro ao longo da tabela periódica. O hidrogênio tem um elétron, que ocupa o orbital 1s em seu estado fundamental.



Aqui, a escolha de um elétron de spin $+\frac{1}{2}$ é arbitrária; poderíamos igualmente mostrar o estado fundamental com um elétron de spin $-\frac{1}{2}$ no orbital 1s. Entretanto, é habitual mostrar os elétrons desemparelhados com seus spins para cima.

O próximo elemento, o hélio, tem dois elétrons. Uma vez que dois elétrons com spins contrários podem ocupar um orbital, ambos os elétrons do hélio estão em um orbital 1s.



Os dois elétrons presentes no hélio completam o primeiro nível. Essa distribuição representa uma configuração muito estável, como é evidenciado pela inatividade química do hélio.

As configurações eletrônicas do lítio e de vários elementos posteriores a ele na tabela periódica são mostradas na Tabela 6.3. Para o terceiro elétron do lítio, a mudança no número quântico principal representa um salto largo na energia e um salto correspondente na distância média do elétron ao núcleo. Ela representa o início de um novo nível de elétrons. Como podemos observar pelo exame da tabela periódica, o lítio começa um novo período da tabela periódica. Ele é o primeiro membro dos metais alcalinos (grupo 1A).



ATIVIDADE Configurações eletrônicas

O elemento posterior ao lítio é o berílio; sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2$ (Tabela 6.3). O boro, número atômico 5, tem configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$. O quinto elétron deve ser colocado em um orbital 2p porque o orbital 2s está preenchido. Como todos os três orbitais 2p estão com energias iguais, não importa qual orbital 2p é ocupado.

Com o próximo elemento, o carbono, deparamos com uma situação nova. Sabemos que o sexto elétron tem de ir para um orbital 2p. Entretanto, esse novo elétron vai para o orbital 2p, que já tem um elétron, ou para um dos outros? Essa pergunta é respondida pela **regra de Hund**, que afirma que *para orbitais degenerados, a menor energia será obtida quando o número de elétrons com o mesmo spin for maximizado*. Isso significa que os elétrons ocuparão individualmente os orbitais até a máxima extensão possível, com o mesmo número quântico magnético de spin. Diz-se que os elétrons distribuídos dessa forma têm *spins paralelos*. Portanto, para um átomo de carbono atingir sua energia mais baixa, os dois elétrons 2p terão o mesmo spin. Para que isso aconteça, os elétrons devem estar em orbitais 2p dife-

rentes, como mostrado na Tabela 6.3. Assim, um átomo de carbono em seu estado fundamental tem dois elétrons desemparelhados. Da mesma forma, para o nitrogênio em seu estado fundamental, a regra de Hund requer que os três elétrons $2p$ ocupem individualmente cada um dos três orbitais $2p$. Essa é a única maneira com a qual todos os três elétrons terão o mesmo spin. Para o oxigênio e o flúor, colocamos quatro e cinco elétrons, respectivamente, nos orbitais $2p$. Para conseguir isso, emparelhamos os elétrons nos orbitais $2p$, como veremos em “Como fazer 6.7”.

TABELA 6.3 Configurações eletrônicas de vários elementos mais leves

Elemento	Total de elétrons	Configuração de quadrículas				Configuração eletrônica
		1s	2s	2p	3s	
Li	3	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\square \square \square	\square	$1s^2 2s^1$
Be	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\square \square \square	\square	$1s^2 2s^2$
B	5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \square \square	\square	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \square	\square	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \uparrow	\square	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ne	10	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\square	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

A regra de Hund é baseada em parte no fato de que os elétrons se repelem. Ocupando orbitais diferentes, os elétrons permanecem tão afastados quanto possível um do outro, assim minimizando as repulsões elétron-elétron.

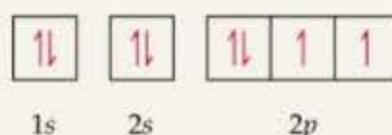
COMO FAZER 6.7

Faça a configuração de quadrículas para o oxigênio, número atômico 8. Quantos elétrons desemparelhados o átomo de oxigênio possui?

Solução

Análise e Planejamento: uma vez que o oxigênio tem número atômico 8, o átomo tem 8 elétrons. A Figura 6.22 mostra a ordem dos orbitais. Os elétrons (representados por setas) são colocados nos orbitais (representados por quadrículas), começando com o orbital $1s$ de mais baixa energia. Cada orbital pode comportar um máximo de dois elétrons (o princípio da exclusão de Pauli). Como os orbitais $2p$ são degenerados, colocamos um elétron em cada um desses orbitais (spins para cima) antes de emparelhar qualquer elétron (regra de Hund).

Resolução: dois pares de elétrons vão para os orbitais $1s$ e $2s$ com seus spins emparelhados. Com isso sobram quatro elétrons para os três orbitais degenerados $2p$. Seguindo a regra de Hund, colocamos um elétron em cada orbital $2p$ até todos os três terem um cada. O quarto elétron é emparelhado com um dos três que já estão em um orbital $2p$, de tal modo que a representação seja:



A configuração eletrônica correspondente é escrita $1s^2 2s^2 2p^4$. O átomo tem dois elétrons desemparelhados.

PRATIQUE

(a) Escreva a configuração eletrônica do fósforo, elemento 15. (b) Quantos elétrons desemparelhados um átomo de fósforo possui?

Respostas: (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; (b) três.

Configurações eletrônicas condensadas

O preenchimento do subnível $2p$ está completo no neônio (Tabela 6.3), que tem configuração estável com oito elétrons (*um octeto*) em nível mais externo. O próximo elemento, o sódio, número atômico 11, marca o início de um novo período da tabela periódica. O sódio tem um único elétron $3s$ além da configuração estável do neônio. Podemos abreviar a configuração eletrônica do sódio como a seguir:



O símbolo [Ne] representa a configuração eletrônica dos dez elétrons do neônio, $1s^2 2s^2 2p^6$. Escrever a configuração eletrônica dessa maneira ajuda a focalizar a atenção nos elétrons mais externos do átomo. Eles são os principais responsáveis pelo comportamento químico de um elemento.

Ao escrever a *configuração eletrônica condensada* de um elemento, a configuração eletrônica do gás nobre de menor número atômico mais próximo é representada por seu símbolo químico entre colchetes. Por exemplo, podemos escrever a configuração eletrônica do lítio como:



Referimo-nos aos elétrons representados pelo símbolo de um gás nobre como o cerne de gás nobre de um átomo. Mais habitualmente, esses níveis mais internos são chamados meramente **elétrons internos**. Os elétrons listados depois do cerne de gás nobre são chamados elétrons mais externos, ou **elétrons de valência**.

Comparando a configuração eletrônica do lítio com a do sódio, podemos estimar por que esses dois elementos são tão quimicamente similares: eles têm o mesmo tipo de configuração eletrônica mais externa. De fato, todos os membros do grupo dos metais alcalinos (1A) têm um único elétron s além da configuração do gás nobre.

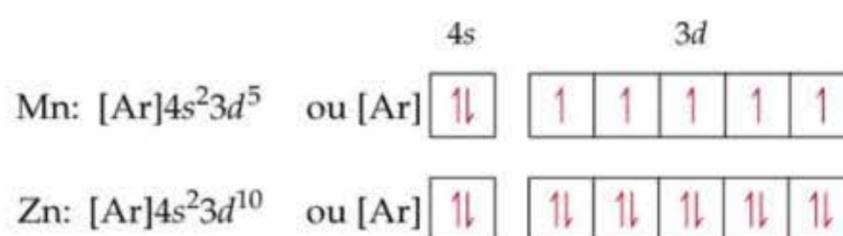
Metais de transição

O elemento gás nobre argônio marca o final do período iniciado pelo sódio. A configuração do argônio é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. O próximo elemento após o argônio na tabela periódica é o potássio (K), número atômico 19. Em todas as suas propriedades químicas, o potássio é claramente um membro do grupo dos metais alcalinos. Os fatos experimentais sobre as propriedades do potássio não deixam dúvidas de que o elétron mais externo desse elemento ocupa um orbital s . Mas isso significa que o elétron de mais alta energia não foi para um orbital $3d$, como esperaríamos que fosse. Aqui a ordem dos níveis de energia é tal que o orbital $4s$ é mais baixo em energia do que o $3d$ (Figura 6.22). Naturalmente, a configuração condensada do potássio é:



Após o preenchimento completo do orbital $4s$ (isso ocorre no átomo de cálcio), o próximo conjunto de orbitais equivalentes a serem preenchidos é o $3d$. (Você descobrirá que é útil, à medida que prosseguirmos, recorrer com frequência à tabela periódica que se encontra no encarte deste livro.) Começando com o escândio e estendendo até o zinco, os elétrons são adicionados aos cinco orbitais $3d$ até que eles estejam completamente preenchidos. O quarto período da tabela periódica tem dez elementos a mais que os dois anteriores. Esses dez elementos são conhecidos como **elementos de transição**, ou **metais de transição**. Observe a posição deles na tabela periódica.

De acordo com a regra de Hund, os elétrons são adicionados individualmente aos orbitais $3d$ até que os cinco orbitais tenham um elétron cada. Os elétrons adicionais são colocados nos orbitais $3d$ com spins emparelhados até que o nível esteja completamente preenchido. As representações de configurações eletrônicas condensadas e configurações de quadriculas correspondente de dois elementos de transição são como seguem:



Após a série de transição $3d$ estar completa, os orbitais $4p$ começam a ser ocupados até que o octeto dos elétrons externos ($4s^2 4p^6$) seja atingido no criptônio (Kr), número atômico 36, outro gás nobre. Recorra outra vez à tabela periódica na contracapa. Observe que o período é em todos os aspectos semelhante ao anterior, exceto quanto ao valor de n , que é maior em 1.

Lantanídeos e actinídeos

O sexto período da tabela periódica começa de maneira similar ao anterior: um elétron no orbital 6s do céσιο (Cs) e dois elétrons no orbital 6s do bário (Ba). Observe, entretanto, que a tabela periódica tem uma quebra, e o conjunto subsequente de elementos (elementos 57–70) é colocado abaixo da parte principal da tabela. É o local em que começamos a encontrar um novo conjunto de orbitais, os 4f.

Existem sete orbitais degenerados 4f, correspondendo aos sete valores permitidos de m_l , variando de 3 a -3. Assim, são necessários 14 elétrons para preencher completamente os orbitais 4f. Os 14 elementos 4f são conhecidos como **lantanídeos** (ou terras raras). Os lantanídeos são colocados abaixo dos outros elementos para evitar seja feita uma tabela injustificavelmente extensa. As propriedades dos lantanídeos são todas bastante similares e eles são encontrados juntos na natureza. Por muitos anos era virtualmente impossível separá-los.

Em virtude de as energias dos orbitais 4f e 5d serem muito próximas, as configurações eletrônicas de alguns lantanídeos envolvem elétrons 5d. Por exemplo, o elemento lântano (La), cério (Ce) e praseodímio (Pr) têm as seguintes configurações:



La, que tem um único elétron 5d, é algumas vezes colocado abaixo do ítrio (Y) como o primeiro membro da terceira série dos elementos de transição, e Ce, como o primeiro membro dos lantanídeos. Entretanto, baseado em sua química, La pode ser considerado o primeiro elemento na série dos lantanídeos. Distribuídos dessa forma, existem aparentemente menos exceções ao preenchimento regular dos orbitais 4f entre os membros posteriores da série.

Depois da série dos lantanídeos, a terceira série dos elementos de transição é completada pelo preenchimento dos orbitais 5d, seguido pelo preenchimento dos orbitais 6p. Isso nos trás ao radônio (Rn), o mais pesado dos gases nobres conhecidos. O último período da tabela periódica começa com o preenchimento do orbital 7s. Os **actinídeos**, dos quais o urânio (U, elemento 92) e o plutônio (Pu, elemento 94) são os mais conhecidos, são então constituídos pelo preenchimento dos orbitais 5f. Os actinídeos são radioativos, e a maioria deles não é encontrada na natureza.

TABELA 6.4 Configurações eletrônicas dos elementos do grupo 2A e 3A

Grupo 2A	
Be	$[\text{He}]2s^2$
Mg	$[\text{Ne}]3s^2$
Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
Sr	$[\text{Kr}]5s^2$
Ba	$[\text{Xe}]6s^2$
Ra	$[\text{Rn}]7s^2$
Grupo 3A	
B	$[\text{He}]2s^22p^1$
Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$
Ga	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$
In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$
Tl	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$

6.9 Configurações eletrônicas e a tabela periódica

O levantamento um tanto breve das configurações eletrônicas dos elementos nos levou até a tabela periódica. Vimos que as configurações eletrônicas dos elementos estão relacionadas com a respectiva localização na tabela periódica. A tabela periódica é estruturada de forma que os elementos com o mesmo padrão de configurações eletrônicas de níveis mais externos (valência) estejam distribuídos em colunas. Por exemplo, as configurações eletrônicas para os elementos nos grupos 2A e 3A são dadas na Tabela 6.4.

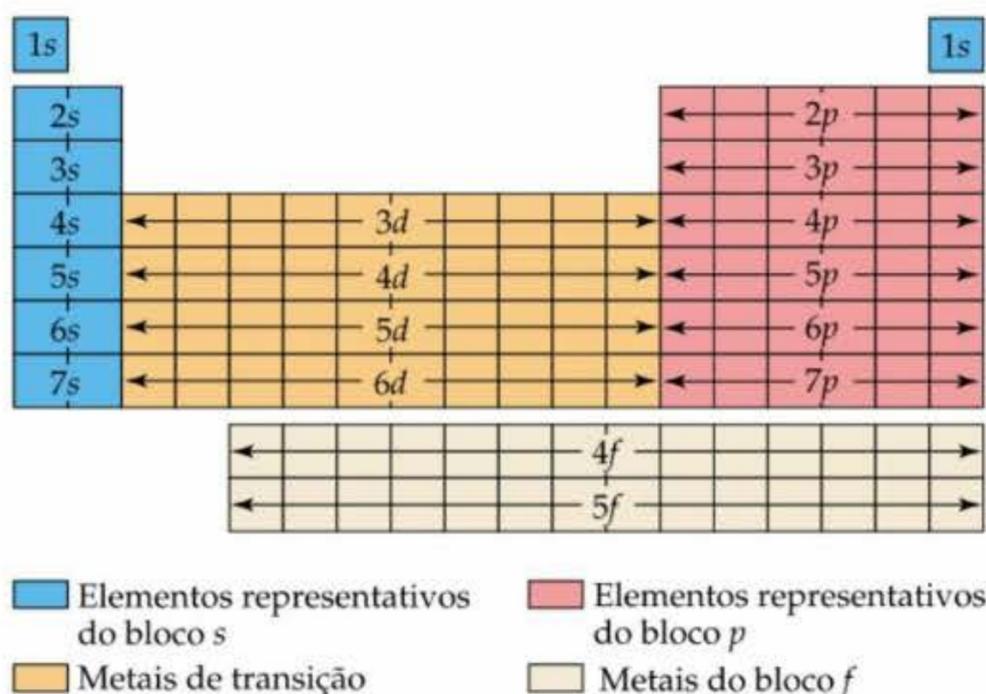


Figura 6.27 Diagrama de bloco da tabela periódica mostrando a disposição dos elementos de acordo com o tipo de orbital sendo preenchido pelos elétrons.

Vemos que todos os elementos da 2A têm configuração mais externa ns^2 , enquanto os elementos da 3A têm configurações ns^2np^1 .

Anteriormente, na Tabela 6.2, dissemos que o número total de orbitais em cada nível era igual a n^2 : 1, 4, 9 ou 16. Como cada orbital pode comportar dois elétrons, cada nível pode acomodar até $2n^2$ elétrons: 2, 8, 18 ou 32. A estrutura da tabela periódica reflete essa estrutura de orbital. O primeiro período pode comportar dois elementos, o segundo e o terceiro períodos têm oito elementos, o quarto e quinto, 18, e o sexto período tem 32 elementos (incluindo os lantanídeos). Alguns dos números se repetem porque atingimos o final de um período da tabela periódica antes de preencher completamente um nível. Por exemplo, o terceiro período tem oito elementos, o que corresponde a preencher os orbitais $3s$ e $3p$. Os orbitais restantes do terceiro nível, os $3d$, não começam a ser preenchidos até o quarto período da tabela periódica (e depois do orbital $4s$ estar preenchido). Da mesma forma, os orbitais $4d$ não começam a ser preenchidos até o quinto período da tabela, e os $4f$ não começam a ser preenchidos até o sexto período.

Todas essas observações são evidentes na estrutura da tabela periódica. Por essa razão, enfatizamos que *a tabela periódica é seu guia para a ordem na qual os orbitais são preenchidos*. Você pode facilmente escrever a configuração eletrônica de um elemento com base em sua localização na tabela periódica. O padrão está resumido na Figura 6.27. Observe que os elementos podem ser agrupados pelos tipos de orbital dentro dos quais os elétrons são colocados. À esquerda estão duas colunas de elementos. Esses elementos, conhecidos como metais alcalinos (grupo 1A) e metais alcalinos terrosos (grupo 2A), são aqueles nos quais os orbitais s do nível mais externo são preenchidos. À direita está um bloco de seis colunas. Esses são os elementos nos quais os orbitais p mais externos são preenchidos. Os blocos s e p da tabela periódica contêm os **elementos representativos** (ou **grupo principal**). No meio da tabela está um bloco de dez colunas que contém os metais de transição. Esses são os elementos nos quais os orbitais d são preenchidos. Abaixo da parte principal da tabela estão dois períodos contendo 14 colunas. Esses elementos são normalmente chamados **metais do bloco f** porque são aqueles nos quais os orbitais f são preenchidos. Lembre-se de que os números 2, 6, 10 e 14 são exatamente o número de elétrons que podem preencher os subníveis s , p , d e f , respectivamente. Lembre-se também de que o subnível $1s$ é o primeiro subnível s , o $2p$ é o primeiro subnível p , o $3d$ é o primeiro subnível d e o $4f$, o primeiro subnível f .

COMO FAZER 6.8

Qual é a configuração eletrônica característica do nível mais externo dos elementos do grupo 7A, os halogênios?

Solução

Análise e Planejamento: primeiro localizamos os halogênios na tabela periódica, escrevemos as configurações eletrônicas para os dois primeiros elementos e, a seguir, determinamos a similaridade geral entre eles.

Resolução: o primeiro membro do grupo dos halogênios é o flúor, número atômico 9. A forma abreviada da configuração eletrônica para o flúor é F: $[\text{He}]2s^22p^5$

Igualmente, a forma abreviada da configuração eletrônica para o cloro, o segundo halogênio, é Cl: $[\text{Ne}]3s^23p^5$

A partir desses dois exemplos, vemos que a configuração eletrônica característica do nível mais externo de um halogênio é ns^2np^5 , onde n varia de 2 no caso do flúor até 6 no caso do astatínio.

PRATIQUE

Qual família de elementos é caracterizada por ter uma configuração ns^2np^2 para o nível mais externo?

Resposta: grupo 4A.

COMO FAZER 6.9

(a) Escreva a configuração eletrônica completa para o bismuto, elemento número 83. (b) Escreva a configuração eletrônica condensada para esse elemento, mostrando o cerne de gás nobre apropriado. (c) Quantos elétrons desemparelhados o átomo de bismuto possui?

Solução (a) Escrevemos a configuração completa simplesmente passando pela tabela periódica um período de cada vez e escrevendo a ocupação dos orbitais correspondente a cada período (recorra à Figura 6.27).

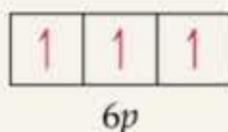
Primeiro período	$1s^2$
Segundo período	$2s^2 2p^6$
Terceiro período	$3s^2 3p^6$
Quarto período	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
Quinto período	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
Sexto período	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
Total:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

Observe que 3 é o menor valor possível que n pode ter para um orbital d e que 4 é o menor valor possível de n para um orbital f .

A soma dos números dos índices superiores deve ser igual ao número atômico do bismuto, 83. Os elétrons podem ser listados, como mostrado aqui, em ordem crescente do número quântico principal. Entretanto, é igualmente correto relacionar os orbitais em uma configuração eletrônica na ordem na qual eles foram interpretados a partir da tabela periódica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$.

(b) Podemos usar a tabela periódica para escrever a configuração eletrônica condensada de um elemento. Primeiro localizamos o elemento de interesse (nesse caso o elemento 83) e, então, movemos para trás até o primeiro gás nobre que é encontrado (nesse caso Xe, elemento 54). Assim o cerne de gás nobre é [Xe]. Os elétrons mais externos são interpretados a partir da tabela periódica como anteriormente. Passando do Xe para o Cs, elemento 55, nos encontramos no sexto período. Movendo através desse período até o Bi nos dá os elétrons mais externos. Assim a configuração eletrônica abreviada é a seguinte: $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$.

(c) Podemos ver a partir da configuração abreviada que o único subnível parcialmente preenchido é o $6p$. A representação de configuração de quadriculas para esse subnível é como segue:



De acordo com a regra de Hund, os três elétrons $6p$ ocupam individualmente três orbitais $6p$, como seus spins paralelos. Dessa forma, existem três elétrons desemparelhados em cada átomo de bismuto.

PRATIQUE

Use a tabela periódica para escrever as configurações condensadas para os seguintes átomos: (a) Co (número atômico 27); (b) Te (número atômico 52).

Respostas: (a) $[\text{Ar}]4s^2 3d^7$ ou $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$; (b) $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$ ou $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^4$

A Figura 6.28 fornece a configuração eletrônica do estado fundamental do nível mais externo dos elementos. É possível usar essa figura para conferir suas respostas à medida que você pratica escrevendo as configurações eletrônicas. Escrevemos essas configurações com os orbitais em ordem crescente de número quântico principal. Como vimos no "Como fazer 6.9", os orbitais podem também ser relacionados em ordem de preenchimento, como eles seriam interpretados a partir da tabela periódica.

Configurações eletrônicas anômalas

Se você fizer uma inspeção cuidadosa na Figura 6.28, verá que as configurações eletrônicas de determinados elementos parecem violar as regras que acabamos de abordar. Por exemplo, a configuração eletrônica do cromo é $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ em vez de $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$, como esperaríamos. Analogamente, a configuração do cobre é $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ em vez de $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$. Esse comportamento anômalo é basicamente uma consequência da proximidade entre as energias dos orbitais $3d$ e $4s$. Ela ocorre frequentemente quando existem elétrons suficientes para fazer com que orbitais degenerados tornem-se parcialmente preenchidos (como no cromo) ou totalmente preenchidos (como no cobre). Existem poucos casos similares entre os metais de transição mais pesados (aqueles com orbitais $4d$ ou $5d$ parcialmente preenchidos) e entre os metais do bloco f . Apesar de esses pequenos desvios da expectativa serem interessantes, eles não têm grande relevância química.

	1A 1																		8A 18
	1 H 1s ¹	2A 2																	2 He 1s ²
Cerne																			
[He]	3 Li 2s ¹	4 Be 2s ²											5 B 2s ² 2p ¹	6 C 2s ² 2p ²	7 N 2s ² 2p ³	8 O 2s ² 2p ⁴	9 F 2s ² 2p ⁵	10 Ne 2s ² 2p ⁶	
[Ne]	11 Na 3s ¹	12 Mg 3s ²	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8	9	10	1B 11	2B 12	13 Al 3s ² 3p ¹	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3s ² 3p ³	16 S 3s ² 3p ⁴	17 Cl 3s ² 3p ⁵	18 Ar 3s ² 3p ⁶	
[Ar]	19 K 4s ¹	20 Ca 4s ²	21 Sc 3d ¹ 4s ²	22 Ti 3d ² 4s ²	23 V 3d ³ 4s ²	24 Cr 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn 3d ⁵ 4s ²	26 Fe 3d ⁶ 4s ²	27 Co 3d ⁷ 4s ²	28 Ni 3d ⁸ 4s ²	29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	32 Ge 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33 As 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	34 Se 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	35 Br 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	36 Kr 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	
[Kr]	37 Rb 5s ¹	38 Sr 5s ²	39 Y 4d ¹ 5s ²	40 Zr 4d ² 5s ²	41 Nb 4d ³ 5s ²	42 Mo 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc 4d ⁵ 5s ²	44 Ru 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd 4d ¹⁰ 5s ²	49 In 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	50 Sn 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	51 Sb 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	52 Te 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	53 I 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	54 Xe 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	
[Xe]	55 Cs 6s ¹	56 Ba 6s ²	71 Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	72 Hf 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	73 Ta 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	74 W 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	75 Re 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	76 Os 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	77 Ir 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	78 Pt 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	79 Au 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	81 Tl 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	82 Pb 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	83 Bi 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	84 Po 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	85 At 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	86 Rn 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	
[Rn]	87 Fr 7s ¹	88 Ra 7s ²	103 Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	104 Rf 5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	105 Db 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	106 Sg 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	107 Bh 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	108 Hs 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	109 Mt 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	110	111	112		114		116			
[Xe]	Série dos lantanídeos		57 La 5d ¹ 6s ²	58 Ce 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr 4f ³ 6s ²	60 Nd 4f ⁴ 6s ²	61 Pm 4f ⁵ 6s ²	62 Sm 4f ⁶ 6s ²	63 Eu 4f ⁷ 6s ²	64 Gd 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb 4f ⁹ 6s ²	66 Dy 4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho 4f ¹¹ 6s ²	68 Er 4f ¹² 6s ²	69 Tm 4f ¹³ 6s ²	70 Yb 4f ¹⁴ 6s ²			
[Rn]	Série dos actinídeos		89 Ac 6d ¹ 7s ²	90 Th 6d ² 7s ²	91 Pa 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu 5f ⁶ 7s ²	95 Am 5f ⁷ 7s ²	96 Cm 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk 5f ⁹ 7s ²	98 Cf 5f ¹⁰ 7s ²	99 Es 5f ¹¹ 7s ²	100 Fm 5f ¹² 7s ²	101 Md 5f ¹³ 7s ²	102 No 5f ¹⁴ 7s ²			
			Metals	Metalóides	Não-metals														

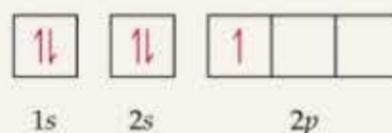
Figura 6.28 Configurações eletrônicas dos níveis mais externos no estado fundamental

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O boro de número atômico 5, ocorre na natureza como dois isótopos, ¹⁰B e ¹¹B, com abundâncias de 19,9% e 80,1%, respectivamente. (a) Qual a diferença entre os dois isótopos? As configurações eletrônicas do ¹⁰B e do ¹¹B são diferentes? (b) Desenhe a representação pela configuração de quadrículas completa para um átomo de ¹¹B. Quais são os elétrons de valência (os envolvidos nas reações químicas)? (c) Indique três diferenças principais entre os elétrons 1s e 2s do boro. (d) O boro elementar reage com o flúor para formar BF₃, um gás. Escreva a equação química balanceada para a reação do boro sólido com o gás flúor. (e) O ΔH_f para BF₃(g) é -1.135,6 kJ mol⁻¹. Calcule a variação de entalpia padrão na reação do boro com o flúor. (f) Quando o BCl₃, também um gás à temperatura ambiente, entra em contato com água reage formando ácido clorídrico e ácido bórico, H₃BO₃, um ácido muito fraco em água. Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para essa reação.

Solução (a) Os dois nuclídeos de boro diferem no número de nêutrons no núcleo. (Seções 2.3 e 2.4) Cada um dos nuclídeos contém cinco prótons, mas ¹⁰B contém cinco nêutrons, enquanto ¹¹B contém seis. Os dois isótopos do boro têm configurações eletrônicas idênticas, 1s²2s²2p¹, uma vez que cada um tem cinco elétrons.

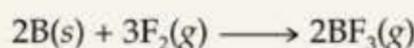
(b) A configuração de quadrículas completa é:



Os elétrons de valência são os do nível mais externo, os elétrons 2s² e 2p¹. Os elétrons 1s² constituem os elétrons de cerne, que representamos como [He] quando escrevemos a configuração eletrônica condensada, [He]2s²2p¹.

(c) Os orbitais $1s$ e $2s$ são ambos esféricos, mas eles diferem-se em três aspectos importantes: em primeiro lugar, o orbital $1s$ é de mais baixa energia que o orbital $2s$. Em segundo lugar, a distância média dos elétrons $2s$ ao núcleo é maior que a dos elétrons $1s$; logo, o orbital $1s$ é menor que o $2s$. Em terceiro lugar, o orbital $2s$ tem um nó radial, enquanto o orbital $1s$ não tem nós (Figura 6.18).

(d) A equação química balanceada é a seguinte:



(e) $\Delta H^\circ = 2(-1.135,6) - [0 + 0] = -2.271,2 \text{ kJ}$. A reação é extremamente exotérmica.

(f) $BCl_3(g) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3BO_3(aq) + 3H^+(aq) + 3Cl^-(aq)$. Observe que uma vez que H_3BO_3 é um ácido muito fraco, sua fórmula química é escrita na forma molecular, como discutido na Seção 4.4.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 6.1 A **estrutura eletrônica** de um átomo descreve as energias e os arranjos dos elétrons ao redor do átomo. Muito do que se sabe sobre a estrutura eletrônica dos átomos foi obtido pela observação da interação da luz com a matéria. A luz visível e outras formas de **radiação eletromagnética** (também conhecida como luz radiante) propagam-se no vácuo à velocidade da luz, $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$. A radiação eletromagnética tem componentes tanto elétricos quanto magnéticos que variam periodicamente sua feição ondulatória. As características ondulatórias da energia radiante permite que ela seja descrita em termos de **comprimento de onda**, λ , e **freqüência**, ν , que são inter-relacionados: $\lambda\nu = c$.

Seção 6.2 Planck propôs que a quantidade mínima de energia radiante que um objeto pode ganhar ou perder está relacionada com a freqüência da radiação: $E = h\nu$. Essa menor quantidade de energia é chamada **quantum** de energia. A constante h é chamada **constante de Planck**, sendo $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$. Na teoria quântica, a energia é quantizada, o que significa que ela pode ter certos valores permitidos. Einstein usou a teoria quântica para explicar o **efeito fotoelétrico**, a emissão de elétrons a partir da superfície de metais pela luz. Ele supôs que a luz se comporta como se consistisse de pacotes de energia quantizada chamados **fótons**. Cada fóton possui $E = h\nu$ de energia.

Seção 6.3 A dispersão da radiação em seus comprimentos de onda componentes produz um **espectro**. Se o espectro contém todos os comprimentos de onda, é chamado **espectro contínuo**; se contiver apenas certos comprimentos de onda específicos é chamado **espectro de linhas**. A radiação emitida pelos átomos de hidrogênio excitados forma um espectro de linhas; as freqüências observadas no espectro seguem uma relação matemática simples que envolve pequenos números inteiros.

Bohr propôs um modelo para o átomo de hidrogênio que explica o espectro de linhas. Nesse modelo, a

energia do átomo de hidrogênio depende do valor de um número n , chamado **número quântico**. O valor de n deve ser um número inteiro positivo ($1, 2, 3, \dots$), e cada valor de n corresponde a uma energia diferente, E_n . A energia do átomo aumenta à medida que n aumenta. A energia mais baixa é atingida quando $n = 1$; a isso dá-se o nome de **estado fundamental** do átomo de hidrogênio. Outros valores de n correspondem aos **estados excitados** do átomo. A luz é emitida quando o elétron sai de um estado de energia mais elevado para um mais baixo; a luz deve ser absorvida para excitar o elétron de um estado de energia mais baixo para um mais alto. A freqüência da luz emitida ou absorvida deve ser tal que $h\nu$ seja igual à diferença de energia entre os dois estados permitidos do átomo.

Seção 6.4 De Broglie propôs que a matéria, como o elétron, deve exibir propriedades ondulatórias; essa hipótese de **ondas de matéria** foi provada experimentalmente pela observação da difração de elétrons. Um objeto tem comprimento de onda característico que depende de sua **cinética**, mv : $\lambda = h/mv$. A descoberta das propriedades ondulatórias do elétron levou ao **princípio da incerteza** de Heisenberg, que afirmou existir um limite próprio para a exatidão com a qual a posição e a energia cinética de uma partícula podem ser medidas simultaneamente.

Seção 6.5 No modelo da mecânica quântica do átomo de hidrogênio, o comportamento do elétron é descrito por funções matemáticas chamadas **funções de onda**, representadas pela letra grega ψ . Cada função de onda permitida tem uma energia precisamente conhecida, mas a localização do elétron não pode ser determinada com exatidão; mais precisamente, a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela **densidade de probabilidade**, ψ^2 . A distribuição de densidade eletrônica é um mapa da probabilidade de encontrar o elétron em todos os pontos do espaço.

As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas **orbitais**. Um orbital é descrito pela combinação de um número inteiro e uma letra, correspondendo aos valores de três números quânticos para o orbital. O número quântico principal, n , é indicado pelos números inteiros 1, 2, 3, ... Esse número quântico diz respeito de maneira mais direta ao tamanho e à energia do orbital. O número quântico azimutal ou secundário, l , é indicado pelas letras s, p, d, f , e daí por diante, correspondendo aos valores de 0, 1, 2, 3, ... O número quântico l define a forma do orbital. Para determinado valor de n, l pode ter valores inteiros variando de 0 a $n - 1$. O número quântico magnético, m_l , diz respeito à orientação do orbital no espaço. Para determinado valor de l, m_l pode ter valor inteiro variando de $-l$ a l . As legendas cartesianas podem ser usadas para rotular as orientações dos orbitais. Por exemplo, os três orbitais $3p$ são indicados como $3p_x, 3p_y, 3p_z$, com os índices inferiores indicando o eixo ao longo do qual o orbital está orientado.

Um **nível eletrônico** é o conjunto de orbitais com o mesmo valor de n , como $3s, 3p$ e $3d$. No átomo de hidrogênio todos os orbitais em um mesmo nível eletrônico têm a mesma energia. Um **subnível** é o conjunto de um ou mais orbitais que têm os mesmos valores de n e l ; por exemplo, $3s, 3p$ e $3d$ são, cada um, subníveis do nível $n = 3$. Existe um orbital em um subnível s , três em um subnível p , cinco em um subnível d e sete em um subnível f .

Seção 6.6 Diagramas de superfície limite são úteis para visualizar as características (formas) dos orbitais. Representados dessa forma, os orbitais s aparecem como esferas que aumentam de tamanho à medida que n aumenta. A função de onda para cada orbital p tem dois lóbulos em lados opostos ao núcleo. Eles são orientados ao longo do eixos x, y e z . Quatro dos orbitais d têm formas com quatro lóbulos ao redor do núcleo; o quinto, o orbital d_{z^2} , é representado com dois lóbulos ao longo do eixo z e uma 'rosquinha' no plano xy . As regiões nas quais a função de onda é zero são chamadas **nós**. A probabilidade de o elétron ser encontrado em um nó é zero.

Seção 6.7 Em átomos polieletrônicos (átomos com muitos elétrons), os diferentes subníveis de mesmo nível eletrônico têm diferentes energias. A energia dos subníveis aumenta na ordem $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$

Os orbitais no mesmo subnível ainda são **degenerados**, ou seja, eles possuem a mesma energia.

Os elétrons têm uma propriedade intrínseca chamada **spin eletrônico**, que é quantizado. O **número quântico magnético de spin**, m_s , pode assumir dois va-

lores possíveis, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, que podem ser vistos como os dois sentidos de rotação de um elétron ao redor de certo eixo. O **princípio da exclusão de Pauli** afirma que dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos valores para n, l, m_l e m_s . Esse princípio coloca um limite de dois para o número de elétrons que podem ocupar qualquer orbital atômico. Esses dois elétrons diferem em seus valores de m_s .

Seções 6.8 e 6.9 A **configuração eletrônica** de um átomo descreve como os elétrons são distribuídos entre os orbitais do átomo. As configurações eletrônicas do estado fundamental são geralmente obtidas colocando-se os elétrons nos orbitais atômicos de mais baixa energia possível com a restrição de que cada orbital não pode comportar mais de dois elétrons. Quando os elétrons ocupam um subnível com mais do que um orbital degenerado, como o subnível $2p$, a **regra de Hund** afirma que a energia mais baixa é atingida pela maximização do número de elétrons de mesmo spin eletrônico. Por exemplo, na configuração eletrônica do estado fundamental do carbono, os elétrons $2p$ têm o mesmo spin e têm de ocupar dois orbitais $2p$.

Os elementos em qualquer grupo determinado na tabela periódica têm o mesmo tipo de arranjo eletrônico em seus níveis mais externos. Por exemplo, as configurações eletrônicas dos halogênios flúor e cloro são $[\text{He}]2s^2 2p^5$ e $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$, respectivamente. Os níveis eletrônicos mais externos, os que se localizam além dos orbitais ocupados no elemento gás nobre anterior, são chamados **elétrons de valência**, enquanto os elétrons nos níveis mais internos são chamados **elétrons internos**.

A tabela periódica é dividida em três tipos diferentes de elementos, baseados em configurações eletrônicas. Os elementos nos quais o subnível mais externo é um subnível s ou p são chamados **elementos representativos** (ou **grupo principal**). Os metais alcalinos (grupo 1A), halogênios (grupo 7A) e gases nobres (grupo 8A) são elementos representativos. Aqueles elementos nos quais um subnível d é preenchido são chamados **elementos de transição** (ou **metais de transição**). Os elementos nos quais o subnível $4f$ é preenchido são chamados **lantânídeos**. Os **actinídeos** são aqueles nos quais o subnível $5f$ é preenchido. O conjunto dos elementos lantânídeos e actinídeos são chamados **metais do bloco f**. Esses elementos são mostrados como duas linhas de 14 elementos abaixo da parte principal da tabela periódica. A estrutura da tabela periódica, resumida na Figura 6.27, permite-nos escrever a configuração eletrônica de um elemento a partir de sua posição na tabela periódica.

Exercícios

Energia radiante

- 6.1 Quais são as unidades SI básicas para (a) o comprimento de onda da luz, (b) a frequência da luz, (c) a velocidade da luz?
- 6.2 (a) Qual é a relação entre o comprimento de onda e a frequência da energia radiante? (b) O ozônio na camada superior da atmosfera absorve energia na faixa de 210–230 nm do espectro. Em qual região do espectro eletromagnético essa radiação ocorre?
- 6.3 Classifique cada uma das seguintes afirmativas como falsas ou verdadeiras. Corrija as afirmativas que são falsas. (a) A luz visível é uma forma de radiação eletromagnética. (b) A frequência de radiação aumenta à medida que o comprimento de onda aumenta. (c) A luz ultravioleta tem comprimentos de onda maiores que a luz visível. (d) A radiação eletromagnética e as ondas sonoras movem-se à mesma velocidade.
- 6.4 Determine quais das seguintes afirmativas são falsas e corrija-as. (a) A radiação eletromagnética é incapaz de atravessar a água. (b) A radiação eletromagnética move-se no vácuo a uma velocidade constante, não importando o comprimento de onda. (c) A luz infravermelho tem frequências mais altas que a luz visível. (d) O calor de uma lareira, a energia em um forno de microondas e o toque da buzina de navios são todos formas de radiação eletromagnética.
- 6.5 Organize os seguintes tipos de energia eletromagnética em ordem crescente de comprimento de onda: infravermelho, luz verde, luz vermelha, ondas de rádio, raios X, luz ultravioleta.
- 6.6 Liste os seguintes tipos de radiação eletromagnética em ordem crescente de comprimento: (a) os raios gama produzidos por um radionuclídeo utilizado em formação de imagens na área médica; (b) a radiação de uma estação de rádio FM a 93,1 MHz no mostrador; (c) um sinal de rádio oriundo de uma estação de rádio AM a 680 MHz no mostrador; (d) a luz amarela de lâmpadas de vapor de sódio dos postes de rua; (e) a luz vermelha de um diodo emissor de luz, como em um mostrador de calculadora.
- 6.7 (a) Qual é a frequência de radiação que tem um comprimento de onda de 0,452 pm? (b) Qual é o comprimento de onda de radiação que tem uma frequência de $2,55 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$? (c) Quais radiações seriam visíveis a olho nu, as do item (a) ou do item (b)? (d) Qual a distância percorrida por uma radiação eletromagnética em 7,50 ms?
- 6.8 (a) Qual é a frequência da radiação cujo comprimento de onda é de 589 nm? (b) Qual é o comprimento de onda da radiação que tem a frequência de $1,2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$? (c) Quais radiações seriam detectadas por um detector de radiação infravermelho, as do item (a) ou do item (b)? (d) Qual a distância percorrida por uma radiação eletromagnética em $10,0 \mu\text{s}$?
- 6.9 Átomos de mercúrio excitados emitem luz intensa em um comprimento de onda de 436 nm. Qual é a frequência desta radiação? Utilizando a Figura 6.4, determine a cor associada ao seu comprimento de onda.
- 6.10 Um laser de íon de argônio emite luz a 489 nm. Qual é a frequência de sua radiação? Essa emissão está no espectro visível? No caso de resposta afirmativa à pergunta anterior, qual é a cor dessa emissão?

Energia quantizada e fótons

- 6.11 (a) O que significa dizer que a energia é quantizada? (b) Por que não notamos a quantização da energia nas atividades cotidianas?
- 6.12 O primeiro artigo de Einstein de 1905 sobre o efeito fotoelétrico foi a primeira importante aplicação da hipótese de quantum de Planck. Descreva a hipótese original de Planck e explique como Einstein a usou em sua teoria do efeito fotoelétrico.
- 6.13 (a) Calcule o menor incremento de energia (um quantum) que pode ser emitido ou absorvido a um comprimento de onda de 812 nm. (b) Calcule a energia de um fóton de frequência $2,72 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. (c) Que comprimento de onda de radiação tem fótons de energia $7,84 \times 10^{18} \text{ J}$? Em que porção do espectro eletromagnético essa radiação seria encontrada?
- 6.14 (a) Calcule o menor incremento de energia que pode ser emitido ou absorvido a um comprimento de onda de 3,80 mm. (b) Calcule a energia de um fóton de frequência de 80,5 MHz. (c) Que frequência de radiação tem fótons com energia de $1,77 \times 10^{-19} \text{ J}$? Em qual região do espectro eletromagnético essa radiação seria encontrada?
- 6.15 (a) Calcule e compare a energia de um fóton de comprimento de onda de $3,3 \mu\text{m}$ com um de comprimento de onda de 0,154 nm. (b) Utilize a Figura 6.4 para identificar a região do espectro eletromagnético à qual cada um pertence.
- 6.16 Uma estação de rádio AM transmite a 1.440 kHz, e sua parceira FM transmite a 94,5 MHz. Calcule e compare a energia dos fótons emitidos por essas duas estações de rádio.
- 6.17 Um tipo de queimadura de sol ocorre com a exposição à luz UV de comprimento de onda na vizinhança de 325 nm. (a) Qual é a energia de um fóton com esse comprimento de onda? (b) Qual é a energia de um mol desses fótons? (c) Quantos fótons existem em uma rajada de 1,00 mJ dessa radiação?
- 6.18 A energia de radiação pode ser utilizada para causar a ruptura de ligações químicas. Uma energia mínima de 495 kJ/mol é necessária para quebrar a ligação oxigênio-oxigênio no O_2 . Qual é o comprimento de onda mais longo da radiação que possui a energia necessária para quebrar a ligação? Que tipo de radiação eletromagnética é essa?
- 6.19 Um laser diodo emite um comprimento de onda de 987 nm. Toda a sua potência de energia é absorvida em um detector que mede uma energia total de 0,52 J durante um período de 32 s. Quantos fótons por segundo são emitidos pelo laser?

- 6.20 Um objeto estelar está emitindo radiação a 1.350 nm. Se o detector está capturando 8×10^7 fótons por segundo nesse comprimento de onda, qual é a energia total dos fótons detectados em uma hora?
- 6.21 O molibdênio metálico tem de absorver radiação com a frequência mínima de $1,09 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ antes que ele emita um elétron de sua superfície via efeito fotoelétrico. (a) Qual é a energia mínima necessária para produzir esse efeito? (b) Qual comprimento de onda de radiação fornecerá um fóton com essa energia? (c) Se o molibdênio é irradiado com luz com comprimento de onda de 120 nm, qual é a possível energia cinética máxima dos elétrons emitidos?
- 6.22 É necessário um fóton com energia mínima de $4,41 \times 10^{-19} \text{ J}$ para emitir elétrons do metal de sódio. (a) Qual é a frequência mínima de luz necessária para emitir elétrons do sódio pelo efeito fotoelétrico? (b) Qual é o comprimento de onda dessa luz? (c) Se o sódio é irradiado com luz de 439 nm, qual é a possível energia cinética máxima dos elétrons emitidos? (d) Qual número máximo de elétrons pode ser liberado por uma rajada de luz cuja energia total é de $1,00 \mu\text{J}$?

O modelo de Bohr; ondas de matéria

- 6.23 Explique como a existência de espectro de linhas é consistente com a teoria de Bohr sobre energias quantizadas para o elétron no átomo de hidrogênio.
- 6.24 (a) Nos termos da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, qual processo ocorre quando seus átomos excitados emitem energia radiante com determinados comprimentos de onda e apenas aqueles comprimentos de onda? (b) Um átomo de hidrogênio 'expande-se ou 'contraí-se' ao mover-se de seu estado fundamental para um estado excitado?
- 6.25 Quando as seguintes transições eletrônicas ocorrem no hidrogênio, a energia é emitida ou absorvida? (a) de $n = 4$ para $n = 2$; (b) de uma órbita de raio 2,12 Å para uma de raio 8,48 Å; (c) um elétron se junta ao íon H^+ e fica no nível $n = 3$.
- 6.26 Indique se a energia é emitida ou absorvida quando as seguintes transições eletrônicas ocorrem no hidrogênio: (a) de $n = 2$ para $n = 6$; (b) de uma órbita de raio 4,77 Å para uma de raio 0,530 Å; (c) de $n = 6$ para o estado $n = 9$;
- 6.27 Utilizando a Equação 6.5, calcule a energia de um elétron no átomo de hidrogênio quando $n = 2$ e quando $n = 6$. Calcule o comprimento de onda da radiação liberada quando um elétron se move de $n = 6$ para $n = 2$. Essa linha está na região visível do espectro eletromagnético? Se a resposta for sim, qual sua cor?
- 6.28 Para cada uma das seguintes transições eletrônicas para o átomo de hidrogênio, calcule a energia, a frequência e o comprimento de onda da radiação associada, e determine se a radiação é emitida ou absorvida durante a transição: (a) de $n = 5$ para $n = 1$; (b) de $n = 4$ para $n = 2$; (c) de $n = 4$ para $n = 6$. Alguma dessas transições emite ou absorve luz visível?
- 6.29 Todas as linhas de emissão visíveis observadas por Balmer envolviam $n_f = 2$. (a) Explique por que somente as linhas com $n_f = 2$ foram observadas na região visível do espectro eletromagnético. (b) Calcule os comprimentos de onda das primeiras três linhas na série de Balmer — aquelas cujo $n_i = 3, 4$ e 5 — e identifique essas linhas no espectro de emissão mostrado na Figura 6.12.
- 6.30 A série de linhas de emissão de Lyman para o átomo de hidrogênio são aquelas para as quais $n_f = 1$. (a) Determine a região do espectro eletromagnético na qual as linhas da série de Lyman são observadas. (b) Calcule os comprimentos de onda das primeiras três linhas na série de Lyman — aquelas para as quais $n_i = 2, 3$ e 4 .
- [6.31] Uma das linhas de emissão do átomo de hidrogênio tem comprimento de onda de 93,8 nm. (a) Em qual região do espectro eletromagnético essa emissão é encontrada? (b) Determine os valores inicial e final de n associados a essa emissão.
- [6.32] O átomo de hidrogênio pode absorver luz com comprimento de onda de 4.055 nm. (a) Em qual região do espectro eletromagnético essa absorção é encontrada? (b) Determine os valores inicial e final de n associados a essa absorção.
- 6.33 Utilize a relação de De Broglie para determinar os comprimentos de onda dos seguintes objetos: (a) uma pessoa de 85 kg esquiando a 50 km/h; (b) uma bala de revólver de 10,0 g detonada a 250 m/s; (c) um átomo de lítio movimentando-se a $2,5 \times 10^5 \text{ m/s}$.
- 6.34 Entre as partículas subatômicas elementares da física está o muon, o qual se decompõe poucos nanossegundos após sua formação. O muon tem massa em estado de repouso absoluto de 206,8 vezes a massa do elétron. Calcule o comprimento de onda de De Broglie associado com o muon movendo-se a uma velocidade de $8,85 \times 10^5 \text{ cm/s}$.
- 6.35 A difração de nêutrons é uma importante técnica para determinar as estruturas das moléculas. Calcule a velocidade de um nêutron que tem comprimento de onda característico de 0,955 Å. (Consulte o encarte deste livro para a massa do nêutron.)
- 6.36 O microscópio eletrônico tem sido muito usado para a obtenção de imagens altamente ampliadas, tanto de materiais biológicos como de outros tipos. Quando um elétron é acelerado por um campo potencial específico, ele atinge uma velocidade de $5,93 \times 10^6 \text{ m/s}$. Qual é o comprimento de onda característico desse elétron? O comprimento de onda é comparável ao tamanho dos átomos?
- 6.37 Usando o princípio da incerteza de Heisenberg, calcule a incerteza na posição de (a) um mosquito de 1,50 mg movendo-se a uma velocidade de 1,40 m/s, sabendo que a velocidade está dentro da faixa de $\pm 0,01 \text{ m/s}$; (b) um próton movimentando-se a uma velocidade de $(5,00 \pm 0,01) \times 10^4 \text{ m/s}$. (A massa de um próton é dada na tabela de constantes fundamentais no encarte que acompanha este livro.)

- 6.38 Calcule a incerteza na posição de (a) um elétron movendo-se a uma velocidade de $(3,00 \pm 0,01) \times 10^5$ m/s; (b) um nêutron movendo-se à mesma velocidade. (As massas de um elétron e de um nêutron são dadas na ta-

bela de constantes fundamentais no encarte que acompanha este livro.) (c) Quais são as implicações desses cálculos para nosso modelo de átomo?

Mecânica quântica e orbitais atômicos

- 6.39 De acordo com o modelo de Bohr, um elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio move-se em órbita ao redor do núcleo com um raio específico de 0,53 Å. Na descrição do átomo de hidrogênio pela mecânica quântica, a distância mais provável do elétron ao núcleo é 0,53 Å. Por que essas duas afirmativas são diferentes?
- 6.40 (a) Na descrição do átomo de hidrogênio pela mecânica quântica, qual é o significado físico do quadrado da função de onda, ψ^2 ? (b) O que significa a expressão 'densidade eletrônica'? (c) O que é um orbital?
- 6.41 (a) Para $n = 4$, quais são os possíveis valores de l ? (b) Para $l = 2$, quais são os possíveis valores de m_l ?
- 6.42 Quantos valores possíveis existem para l e m_l quando (a) $n = 3$; (b) $n = 5$?
- 6.43 Dê os valores numéricos de n e l correspondentes a cada uma das seguintes designações: (a) $3p$; (b) $2s$; (c) $4f$; (d) $5d$.
- 6.44 Dê os valores para n , l e m_l para (a) cada orbital no subnível $2p$; (b) cada orbital no subnível $5d$.
- 6.45 Quais das seguintes alternativas representam combinações impossíveis de n e l : (a) $1p$; (b) $4s$; (c) $5f$; (d) $2d$?
- 6.46 Quais das seguintes alternativas são conjuntos permitidos de números quânticos para um elétron em um átomo de hidrogênio: (a) $n = 2, l = 1, m_l = 1$; (b) $n = 1, l = 0, m_l = -1$; (c) $n = 4, l = 2, m_l = -2$; (d) $n = 3, l = 3, m_l = 0$? Para as combinações que forem permitidas, escreva a designação apropriada para o subnível a que o orbital pertence (isto é, $1s$, e assim por diante).
- 6.47 Faça um esboço da forma e orientação dos seguintes tipos de orbitais: (a) s ; (b) p_z ; (c) d_{xy} .
- 6.48 Faça um esboço da forma e orientação dos seguintes tipos de orbitais: (a) p_x ; (b) d_{z^2} ; (c) $d_{x^2 - y^2}$.
- 6.49 (a) Quais são as similaridades e diferenças entre os orbitais $1s$ e $2s$ do átomo de hidrogênio? (b) Em que sentido um orbital $2p$ tem caráter direcional? Compare as características 'direcionais' dos orbitais p_x e $d_{x^2 - y^2}$ (isto é, em qual direção ou região do espaço a densidade do elétron é concentrada?). (c) O que você pode dizer sobre a distância média do núcleo de um elétron em um orbital $2s$ quando comparada a um orbital $3s$? (d) Para o átomo de hidrogênio, liste os seguintes orbitais na ordem crescente de energia (ou seja, os mais estáveis primeiro): $4f, 6s, 3d, 1s, 2p$.
- 6.50 (a) Com referência à Figura 6.18, qual é a relação entre o número de nós em um orbital s e o valor do número quântico principal? (b) Identifique o número de nós, isto é, identifique os lugares onde a densidade eletrônica é zero, no orbital $2p_x$; no orbital $3s$. (c) Os nós no orbital s são superfícies esféricas (Figura 6.18). Em que tipo de superfície você espera que os nós estejam nos orbitais p (Figura 6.20)? (d) Para o átomo de hidrogênio, liste os seguintes orbitais na ordem crescente de energia: $3s, 2s, 2p, 5s, 4d$.

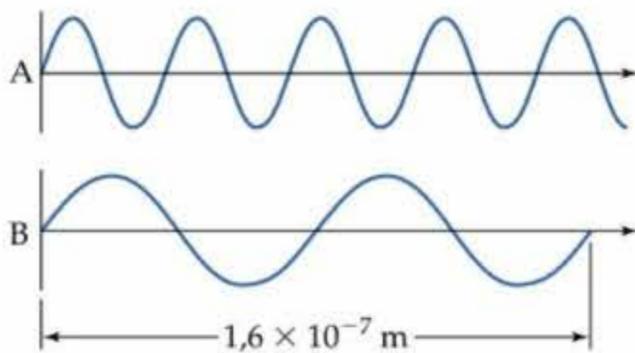
Átomos polieletrônicos e configurações eletrônicas

- 6.51 Para certo valor do número quântico principal, n , como as energias dos subníveis s , p , d e f variam para (a) hidrogênio; (b) um átomo polieletrônico?
- 6.52 (a) A distância média do núcleo de um elétron $3s$ em um átomo de cloro é menor que para um elétron $3p$. Considerando esse fato, qual orbital é de energia mais alta? (b) Você esperaria que a remoção de um elétron $3s$ de um átomo de cloro necessite de mais ou menos energia quando comparado a um elétron $2p$? Explique.
- 6.53 (a) Quais são os possíveis valores do número quântico de spin do elétron? (b) Que peça de equipamento experimental pode ser utilizada para distinguir os elétrons que tenham valores diferentes do número quântico de spin de elétron? (c) Dois elétrons em um átomo ocupam o orbital $1s$. Qual grandeza deve ser diferente para os dois elétrons? Que princípio governa a resposta a essa pergunta?
- 6.54 (a) Explique o princípio da exclusão de Pauli com suas próprias palavras. (b) O princípio da exclusão de Pauli é, em um sentido importante, o segredo para a compreensão da tabela periódica. Explique por quê.
- 6.55 Qual é o número máximo de elétrons que podem ocupar cada um dos seguintes subníveis: (a) $3d$; (b) $4s$; (c) $2p$; (d) $5f$?
- 6.56 Qual é o número máximo de elétrons em um átomo que podem ter os seguintes números quânticos: (a) $n = 2, m_s = -1/2$; (b) $n = 5, l = 3$; (c) $n = 4, l = 3, m_l = -3$; (d) $n = 4, l = 1, m_l = 1$.
- 6.57 (a) O que cada quadrícula em uma configuração de quadrículas representa? (b) Que grandeza é representada pelo sentido (para cima ou para baixo) das setas em uma configuração de quadrículas? (c) A regra de Hund é necessária para se escrever a configuração eletrônica do berílio? Explique.
- 6.58 (a) O que são 'elétrons de nível mais externo'? (b) O que são 'elétrons desemparelhados'? (c) Quantos elétrons de nível mais externo um átomo de Si possui? Quantos deles são desemparelhados?

- 6.59 Escreva as configurações eletrônicas condensadas para os seguintes átomos, usando as abreviaturas de núcleo de gás nobre apropriadas: (a) Cs; (b) Ni; (c) Se; (d) Cd; (e) Ac; (f) Pb.
- 6.60 Escreva as configurações eletrônicas condensadas para os seguintes átomos: (a) Al; (b) Sc; (c) Co; (d) Br; (e) Ba; (f) Re; (g) Lu.
- 6.61 Faça a configuração de quadrículas para os elétrons de valência de cada um dos seguintes elementos e indique quantos elétrons desemparelhados cada um tem: (a) S; (b) Sr; (c) Fe; (d) Zr; (e) Sb; (f) U.
- 6.62 Utilizando a configuração de quadrículas, determine o número de elétrons desemparelhados em cada um dos seguintes átomos: (a) Ti; (b) Ga; (c) Rh; (d) I; (e) Po.
- 6.63 Identifique o elemento específico que corresponde a cada uma das seguintes configurações eletrônicas:
- (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; (b) $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$; (c) $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$; (d) $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^4$.
- 6.64 Identifique o grupo de elementos que corresponde a cada uma das seguintes configurações eletrônicas gerais:
- (a) $[\text{gás nobre}]ns^2 np^5$
 (b) $[\text{gás nobre}]ns^2(n-1)d^2$
 (c) $[\text{gás nobre}]ns^2(n-1)d^{10} np^1$
 (d) $[\text{gás nobre}]ns^2(n-2)f^6$
- 6.65 O que está errado nas seguintes configurações eletrônicas para átomos em seus estados fundamentais?
- (a) $1s^2 2s^2 3s^1$; (b) $[\text{Ne}]2s^2 2p^3$; (c) $[\text{Ne}]3s^2 3d^5$.
- 6.66 As seguintes configurações eletrônicas representam estados excitados. Identifique o elemento e escreva sua configuração eletrônica condensada para estado fundamental. (a) $1s^2 2s^2 3p^2 4p^1$; (b) $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1 4p^4 5s^1$; (c) $[\text{Kr}]4d^6 5s^2 5p^1$.

Exercícios adicionais

- 6.67 Considere as duas ondas mostradas a seguir, que representam duas radiações eletromagnéticas:



- (a) Qual é o comprimento de onda da onda A? E da onda B?
- (b) Qual é a frequência da onda A? E da onda B?
- (c) Identifique as regiões do espectro eletromagnético às quais as ondas A e B pertencem.
- 6.68 Certos elementos emitem luz de um comprimento de onda específico quando são queimados. Historicamente, os químicos utilizavam tais comprimentos de onda de emissão para determinar se certos elementos estavam presentes em uma amostra. Alguns comprimentos de onda característicos para alguns desses elementos são:
- | | | | |
|----|----------|----|----------|
| Ag | 328,1 nm | Fe | 372,0 nm |
| Au | 267,6 nm | K | 404,7 nm |
| Ba | 455,4 nm | Mg | 285,2 nm |
| Ca | 422,7 nm | Na | 589,6 nm |
| Cu | 324,8 nm | Ni | 341,5 nm |
- (a) Determine quais elementos emitem radiação na parte visível do espectro. (b) Qual elemento emite fótons de energia mais alta? E de energia mais baixa? (c) Ao ser queimada, uma amostra de substância desconhecida emite luz de frequência $6,59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Qual desses elementos provavelmente está na amostra?
- 6.69 Imagens de Ganymede, a maior lua de Júpiter, foram transmitidas da *Galileo*, nave espacial não tripulada, quando sua distância da Terra era de 522 milhões de milhas. Quanto tempo os sinais transmitidos levariam para percorrer a distância entre a nave espacial e a Terra?

- 6.70 Os raios do sol que causam o bronzeamento e as queimaduras estão na porção ultravioleta do espectro eletromagnético. Esses raios são categorizados por comprimento de onda: a chamada radiação UV-A tem comprimentos de onda na faixa de 320–380 nm, enquanto a radiação UV-B tem comprimentos de onda na faixa de 290–320 nm. (a) Calcule a frequência de luz que tem comprimento de onda de 320 nm. (b) Calcule a energia de um mol de fótons de 320 nm. (c) Quais são mais energéticos, fótons de radiação UV-A ou de radiação UV-B? (d) A radiação UV-B do sol é considerada maior causadora de queimaduras em humanos do que a radiação UV-A. Essa observação é consistente com sua resposta ao item (c)?
- 6.71 O watt é a unidade derivada SI que indica potência, a medida de energia por unidade de tempo: $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$. Um laser semiconductor em um aparelho de CD tem comprimento de onda igual a 780 nm e nível de potência de 0,10 mW. Quantos fótons incidem em sua superfície durante a execução de um CD com 69 minutos de duração?
- 6.72 Carotenóides, presentes em todos os organismos capazes de realizar fotossíntese, ampliam a faixa de luz absorvida pelo organismo. Eles exibem capacidade máxima para absorção de luz na faixa de 440–470 nm. Calcule a energia representada pela absorção de um número de Avogadro de fótons de comprimento de onda de 455 nm.
- [6.73] Uma fotocélula, como a ilustrada na Figura 6.7 (b), é um aparelho utilizado para medir a intensidade de luz. Em certo experimento, quando uma luz de comprimento de onda de 550 nm é dirigida para a fotocélula, elétrons são emitidos à proporção de $5,8 \times 10^{-13} \text{ C/s}$. Suponha que cada fóton que colide na fotocélula emita um elétron. Quantos fótons por segundo atingem a fotocélula? Quanto de energia por segundo a fotocélula absorve?
- 6.74 Uma substância sensível à luz no filme fotográfico preto-e-branco é AgBr. Os fótons fornecem a energia necessária para transferir um elétron de Br^- para Ag^+ a fim de produzir Ag e Br e, por meio disso, escurecer o filme.

- (a) Se um mínimo de energia de $2,00 \times 10^5$ J/mol é necessária para esse processo, qual é a energia mínima necessária para cada fóton? (b) Calcule o comprimento de onda de luz necessário para fornecer essa energia para os fótons. (c) Explique por que esse filme pode ser manuseado em um quarto escuro sob luz vermelha.
- 6.75 Quando o espectro de luz do sol é examinado em alta resolução em determinado experimento similar ao ilustrado na Figura 6.10, linhas escuras são evidentes. Essas são chamadas linhas Fraunhofer, em homenagem ao cientista que as estudou extensivamente no início do século XIX. De modo geral, cerca de 25 mil linhas foram identificadas no espectro solar entre 2.950 Å e 10 mil Å. As linhas Fraunhofer são atribuídas à absorção de determinados comprimentos de onda de luz 'branca' do sol por elementos gasosos na atmosfera solar. (a) Descreva o processo que causa a absorção de comprimentos de onda específicos de luz do espectro solar. (b) Se um cientista quisesse saber quais linhas Fraunhofer pertencem a dado elemento, digamos o neônio, que experimentos poderiam ser conduzidos aqui na Terra para fornecer dados?
- [6.76] O modelo de Bohr pode ser utilizado para íons semelhantes ao hidrogênio — íons que tenham apenas um elétron, como He^+ e Li^{2+} . (a) Por que o modelo de Bohr é aplicável para íons de He^+ , mas não para átomos neutros de He? (b) As energias do estado fundamental de H, He^+ e Li^{2+} são arranjadas em tabela como segue:

Átomo ou íon	H	He^+	Li^{2+}
Energia do estado fundamental	$-2,18 \times 10^{-18}$ J	$-8,72 \times 10^{-18}$ J	$-1,96 \times 10^{-17}$ J

Após examinar esses números, proponha uma relação entre a energia do estado fundamental de sistemas semelhantes ao hidrogênio e a carga nuclear, Z . (c) Utilize a relação que você obtiver no item (b) para fazer determinar a energia do estado fundamental do íon de C^{5+} .

- 6.77 Em condições apropriadas, o molibdênio emite raios X que têm comprimento de onda característico de 0,711 Å. Esses raios X são utilizados em experimentos de difração para determinar as estruturas de moléculas. Qual a rapidez com que um elétron teria de se mover para ter o mesmo comprimento de onda desses raios X?
- [6.78] Um elétron é acelerado por um potencial elétrico para uma energia cinética de 82,4 KeV. Qual é seu comprimento de onda característico? (Dica: lembre-se de que a energia cinética de um objeto em movimento é $E = \frac{1}{2}mv^2$, onde m é a massa do objeto e v , a velocidade do objeto.)
- 6.79 Qual dos números quânticos governa (a) a forma de um orbital; (b) a energia de um orbital; (c) as propriedades de spin de um elétron; (d) a orientação espacial do orbital?
- 6.80 Dê a designação do subnível para cada um dos seguintes casos: (a) $n = 3, l = 1$; (b) $n = 6, l = 4$; (c) $n = 2, l = 0$; (d) $n = 4, l = 3$.
- 6.81 Quantos orbitais em um átomo podem ter cada uma das seguintes designações: (a) 3s; (b) 2p; (c) 4d; (d) $n = 3$?
- 6.82 Os 'números mágicos' na tabela periódica são os números atômicos dos elementos com alta estabilidade (os gases nobres): 2, 10, 18, 36, 54 e 86. Em termos de valores permitidos de orbitais e números quânticos de spin, explique por que esses arranjos de elétrons correspondem à estabilidade especial.
- [6.83] Para orbitais simétricos não-esféricos, as representações de superfície limite (como nas figuras 6.20 e 6.21) sugerem onde existem planos nodais (isto é, onde a densidade eletrônica é zero). Por exemplo, o orbital p_x tem um nó onde quer que $x = 0$; essa equação é satisfeita por todos os pontos no plano yz ; tal plano é chamado plano nodal do orbital p_x . (a) Determine o plano nodal do orbital p_z . (b) Quais são os dois planos nodais do orbital d_{xy} ? (c) Quais são os dois planos nodais do orbital $d_{x^2 - y^2}$?
- 6.84 Utilizando somente um tabela periódica como guia, escreva as configurações eletrônicas condensadas para os seguintes átomos: (a) Se; (b) Rh; (c) Si; (d) Hg; (e) Hf.
- 6.85 O meitnério, Mt, elemento 109, nome dado em homenagem à cientista Lisa Meitner, é um metal de transição que se espera ter a mesma configuração eletrônica externa do irídio. Usando essa observação (e sem olhar a Figura 6.28), escreva a configuração eletrônica do meitnério. Use [Rn] para representar os primeiros 86 elétrons da configuração eletrônica.
- 6.86 Cientistas têm considerado que o elemento 126 possa ter estabilidade moderada que o permite ser sintetizado e caracterizado. Faça a previsão de como deve ser a configuração eletrônica condensada desse elemento.

Exercícios cumulativos

- [6.87] Os fornos de microondas utilizam radiação de micro-onda para aquecer os alimentos. As microondas são absorvidas pela umidade no alimento, que é transferida para outros componentes do alimento. Suponha que a radiação de microonda tenha comprimento de onda de 11,2 cm. Quantos fótons são necessários para aquecer 200 mL de café de 23 °C para 60 °C?
- 6.88 A camada de ozônio estratosférico (O_3) ajuda a nos proteger da radiação ultravioleta prejudicial. Ela o faz absorvendo luz ultravioleta e se decompondo em uma molécula de O_2 e um átomo de oxigênio, processo conhecido como fotodissociação:
- $$\text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$$
- Utilize os dados do Apêndice C para calcular a variação de entalpia para essa reação. Qual é o comprimento de onda máximo que um fóton pode ter se ele deve possuir energia suficiente para causar essa dissociação? Em qual porção do espectro esse comprimento de onda ocorre?
- 6.89 A descoberta do háfnio, elemento número 72, promoveu um episódio controverso na química. G. Urbain, um

químico francês, alegou em 1911 ter isolado um elemento número 72 de uma amostra de compostos de terra rara (elementos 58 – 71). No entanto, Niels Bohr acreditava que háfnio seria mais provável de ser encontrado com zircônio do que com terras raras. D. Coster e G. von Hevesy, que trabalhavam no laboratório de Bohr em Copenhague, mostraram em 1922 que o elemento 72 estava presente em uma amostra de zircão norueguês, um mineral de zircônio. (O nome háfnio vem do nome latino para Copenhague, *Hafnia*).

(a) Como você utilizaria os argumentos de configuração eletrônica para justificar a previsão de Bohr? **(b)** O zircônio, vizinho do háfnio no grupo 4B, pode ser produzido como um metal pela redução do sólido $ZrCl_4$ com metal de sódio fundido. Escreva uma equação química balanceada para a reação. Ela é uma reação de oxirredução? Se for, o que é reduzido e o que é oxidado? **(c)** O dióxido de zircônio sólido, ZrO_2 , reage com gás cloro na presença de carbono. Os produtos da reação são $ZrCl_4$ e dois gases, CO_2 e CO , na proporção 1 : 2. Escreva uma equação química balanceada para a reação. Começando com uma amostra de 55,4 g de ZrO_2 , calcule a massa formada de $ZrCl_4$, supondo que ZrO_2 é o reagente limitante e supondo 100% de rendimento. **(d)** Utilizando suas configurações eletrônicas, considere o fato de Zr e Hf formarem cloreto MCl_4 e óxido MO_2 .

6.90 **(a)** Considere a formação das seguintes séries de óxidos em termos de configurações eletrônicas dos elementos

e da abordagem sobre compostos iônicos na Seção 2.7: K_2O , CaO , Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 . **(b)** Dê os nomes desses óxidos. **(c)** Considere os óxidos de metal cujas entalpias de formação (em kJ mol^{-1}) estão listadas aqui.

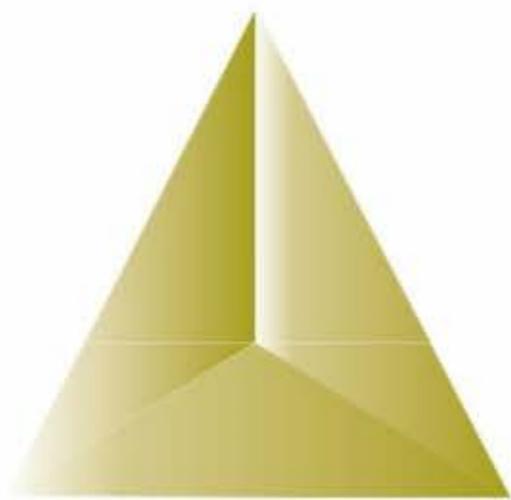
Óxido	$K_2O(s)$	$CaO(s)$	$TiO_2(s)$	$V_2O_5(s)$
ΔH_f°	-363,2	-635,1	-938,7	-1.550,6

Calcule as variações de entalpia na seguinte reação geral para cada caso:



(Você precisará escrever a equação balanceada para cada caso, e só então calcular ΔH°) **(d)** Baseado nas informações fornecidas, estime o valor de ΔH_f° para $Sc_2O_3(s)$.

6.91 Os primeiros 25 anos do século XX foram significativos para a rápida mudança na compreensão dos cientistas sobre a natureza da matéria. **(a)** De que forma os experimentos de Rutherford, sobre dispersão de partículas α ao longo de uma chapa de ouro, prepararam o terreno para a teoria de Bohr sobre o átomo de hidrogênio? **(b)** De que modo a hipótese de De Broglie, quando aplicada aos elétrons, é consistente com a conclusão de J. J. Thomson de que o elétron tem massa? Em que sentido ela corrobora com a proposta de que raios catódicos deveriam ser tratados como fenômenos ondulatórios nos experimentos que precederam os trabalhos de Thomson?



Capítulo 7

Propriedade periódica dos elementos

A **tabela periódica** é a mais importante ferramenta que os químicos utilizam para organizar e lembrar fatos químicos. Como vimos no Capítulo 6, a tabela periódica surge a partir de padrões periódicos nas configurações eletrônicas dos elementos. Os elementos em uma mesma coluna contêm o mesmo número de elétrons em seus orbitais do nível mais externo, ou **orbitais de valência**. Por exemplo, o O ($[\text{He}]2s^22p^4$) e o S ($[\text{Ne}]3s^23p^4$) são ambos membros do grupo 6A; a similaridade na ocupação de seus orbitais de valência s e p levam a similaridades de propriedades.

Entretanto, quando comparamos O e S, é evidente que eles exibem diferenças também (Figura 7.1). Uma das principais diferenças entre os elementos é a configuração eletrônica: os elétrons mais externos de O estão no segundo nível, enquanto os de S estão no terceiro. Veremos que as configurações eletrônicas podem ser usadas para explicar as diferenças, bem como as similaridades nas propriedades dos elementos.

Neste capítulo, exploraremos como determinadas propriedades dos elementos variam à medida que nos movemos através de uma linha (período) ou para baixo, em uma coluna (família) da tabela periódica. Em muitos casos, as tendências dentro de uma linha ou coluna formam padrões que nos permitem determinar propriedades físicas e químicas.

7.1 O desenvolvimento da tabela periódica

A descoberta de novos elementos químicos tem sido um processo de avanços desde os tempos da Antigüidade (Figura 7.2). Determinados elementos, como o ouro, aparecem na natureza na forma elementar e foram descobertos milhares de anos atrás. Em contraste, alguns elementos são radioativos e intrinsecamente instáveis. Viemos conhecê-los apenas com a tecnologia do século XX.

A maioria dos elementos, apesar de estáveis, está vastamente dispersa na natureza e está incorporada em grande número de compostos. Por séculos os cientistas não tinham conhecimento de sua existência. No início do século XIX, os avanços na química fizeram com que ficasse mais fácil isolá-los a partir de seus compostos. Como resultado, o número de elementos conhecidos mais que dobrou, de 31 em 1800 para 63 por volta de 1865.

► O que está por vir ◀

- Abordagem começa com uma breve história da tabela periódica.
- Veremos que muitas propriedades dos átomos dependem tanto da atração líquida entre o núcleo e os elétrons externos (devido à *carga nuclear efetiva*) quanto da distância média desses elétrons para o núcleo.
- Examinaremos as tendências periódicas de três propriedades-chave dos átomos: *tamanho atômico*, *energia de ionização* (a energia necessária para remover elétrons) e a *afinidade eletrônica* (a energia associada à adição de elétrons).
- Como parte dessa abordagem, examinaremos também os tamanhos de íons e suas configurações eletrônicas.
- O *caráter metálico* de um elemento é demonstrado pela tendência do elemento para formar cátions e pela basicidade de seu óxido de metálico.
- Examinaremos algumas diferenças nas propriedades físicas e químicas de metais e não-metais.
- Finalmente, abordamos algumas tendências periódicas na química dos metais ativos (grupos 1A e 2A) e de vários não-metais (hidrogênio e grupos 6A a 8A).

À medida que o número de elementos conhecidos aumenta, os cientistas começam a investigar as possibilidades de classificá-los de maneira útil. Em 1869 Dmitri Mendeleev, na Rússia, e Lothar Meyer, na Alemanha, publicaram esquemas de classificação praticamente idênticos. Os dois cientistas observaram que as similaridades das propriedades físicas e químicas tornam a se repetir periodicamente quando os elementos são distribuídos em ordem crescente de massa atômica. Os cientistas daquela época não tinham conhecimento dos números atômicos. As massas atômicas, entretanto, geralmente cresciam com o aumento do número atômico, logo tanto Mendeleev quanto Meyer casualmente distribuíram os elementos em ordem apropriada. As tabelas dos elementos desenvolvidas por Mendeleev e Meyer foram as precursoras da tabela periódica moderna.

Apesar de Mendeleev e Meyer terem chegado basicamente à mesma conclusão sobre a periodicidade das propriedades dos elementos, a Mendeleev são dados os créditos por desenvolver suas idéias mais eficazmente e estimular mais trabalhos novos na química. Sua insistência em listar os elementos com características similares nas mesmas famílias forçou-o a deixar vários espaços em branco na tabela. Por exemplo, tanto o gálio (Ga) quanto o germânio (Ge) eram desconhecidos naquela época. Mendeleev corajosamente previu sua existência e suas propriedades, referindo-se a eles como eka-alumínio e eka-silício, termos criados por ele mesmo para indicar abaixo de quais elementos eles aparecem na tabela periódica. Quando esses elementos foram descobertos, soube-se que suas propriedades eram muito parecidas com as previstas por Mendeleev, como ilustrado na Tabela 7.1.

Em 1913, dois anos após Rutherford propor o modelo atômico do átomo, um físico inglês chamado Henry Moseley (1887–1915) desenvolveu o conceito de números atômicos. Moseley determinou as frequências de raios X emitidas à medida que diferentes elementos eram bombardeados com elétrons de alta energia. Ele descobriu que cada elemento produz raios X de frequência única;



Figura 7.1 Tanto o oxigênio quanto o enxofre são elementos do grupo 6A. Como tal, eles têm muitas similaridades químicas. Eles também têm muitas diferenças, incluindo as formas que adquirem como elementos à temperatura ambiente. O oxigênio consiste em moléculas de O₂ que aparecem como gás incolor (mostrado aqui fechado em um recipiente de vidro). Por outro lado, o enxofre consiste em moléculas de S₈ que formam um sólido amarelo.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

 Antigüidade	 1735–1843	 1894–1918	
 Idade Média–1700	 1843–1886	 1923–1961	 1965–

Figura 7.2 Tabela periódica mostrando as datas do descobrimento dos elementos.



ATIVIDADE
Tabela periódica

TABELA 7.1 Comparação das propriedades do eka-silício previstas por Mendeleev com as propriedades observadas para o germânio

Propriedade	Previsões de Mendeleev para o eka-silício (feitas em 1871)	Propriedades observadas para o germânio (descoberto em 1886)
Massa atômica	72	72,59
Densidade (g/cm ³)	5,5	5,35
Calor específico (J/g K)	0,305	0,309
Ponto de fusão (°C)	Alto	947
Cor	Cinza-escuro	Branco-acinzentado
Fórmula do óxido	XO ₂	GeO ₂
Densidade do óxido (g/cm ³)	4,7	4,70
Fórmula do cloreto	XCl ₄	GeCl ₄
Ponto de ebulição do cloreto (°C)	Um pouco abaixo de 100	84

além disso, ele descobriu que a frequência geralmente aumenta quando a massa atômica aumenta. Ele distribuiu as frequências de raios X em ordem atribuindo um número inteiro exclusivo para cada elemento, chamado *número atômico*. Moseley identificou corretamente o número atômico como o número de prótons no núcleo do átomo e o número de elétrons no átomo.  (Seção 2.3)

O conceito de número atômico esclareceu alguns problemas nas versões anteriores da tabela periódica, que eram baseadas na massa atômica. Por exemplo, a massa atômica do Ar (número atômico 18) é maior que a do potássio (número atômico 19). Entretanto, quando os elementos são arranjados em ordem crescente de número atômico, em vez de ordem crescente de massa atômica, Ar e K aparecem em seus lugares corretos na tabela. Os estudos de Moseley tornaram possível também identificar os ‘buracos’ na tabela periódica, que levaram à descoberta de novos elementos.

7.2 Carga nuclear efetiva

Para entender as propriedades dos átomos, devemos estar familiarizados não apenas com as configurações eletrônicas, mas também com a intensidade da força de atração entre o núcleo e os elétrons mais externos. A lei de Coulomb de atração indica que a força da atração entre as duas cargas elétricas depende da magnitude das cargas e da distância entre elas.  (Seção 2.3) Portanto, a força de atração entre um elétron e o núcleo depende da magnitude da carga nuclear líquida agindo no elétron e da distância média entre o núcleo e o elétron. A força de atração aumenta na mesma proporção que a carga nuclear, e diminui à medida que o elétron se afasta do núcleo.

Em um átomo polieletrônico, cada elétron é simultaneamente atraído pelo núcleo e repelido pelos outros elétrons. Em geral, existem tantas repulsões elétron–elétron que não podemos analisar exatamente a situação. Entretanto, podemos estimar a energia de cada elétron considerando como ele interage com o ambiente *médio* criado pelo núcleo e os outros elétrons no átomo. Essa abordagem permite-nos tratar cada elétron individualmente como se ele estivesse se movendo no campo elétrico criado pelo núcleo e pela densidade eletrônica vizinha dos outros elétrons. Esse campo elétrico é equivalente ao campo gerado por uma carga localizada no núcleo, chamada **carga nuclear efetiva**. A carga nuclear efetiva, Z_{ef} , agindo em um elétron é igual ao número de prótons no núcleo, Z , menos o número médio de elétrons, S , que está entre o núcleo e o elétron em questão:



ANIMAÇÃO
Carga nuclear efetiva

$$Z_{ef} = Z - S \quad [7.1]$$

Como S representa uma média, não é necessário que ele seja um número inteiro.

Muitas das propriedades dos átomos são determinadas pela carga nuclear efetiva sofrida por seus elétrons mais externos, ou de valência. Qualquer densidade eletrônica entre o núcleo e um elétron mais externo diminui a carga nuclear efetiva agindo em um elétron mais externo. Diz-se que a densidade eletrônica relativa aos elétrons mais internos *blinda* ou *protege* os elétrons mais externos da carga total do núcleo. Uma vez que os elétrons mais internos estão localizados basicamente entre o núcleo e os elétrons mais externos, eles são mais eficientes em blindar os elétrons mais externos. Por outro lado, os elétrons de mesmo nível dificilmente blindam uns aos outros da carga do núcleo. Como resultado, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos é determinada basicamente pela diferença entre a carga do núcleo e a carga dos elétrons internos.

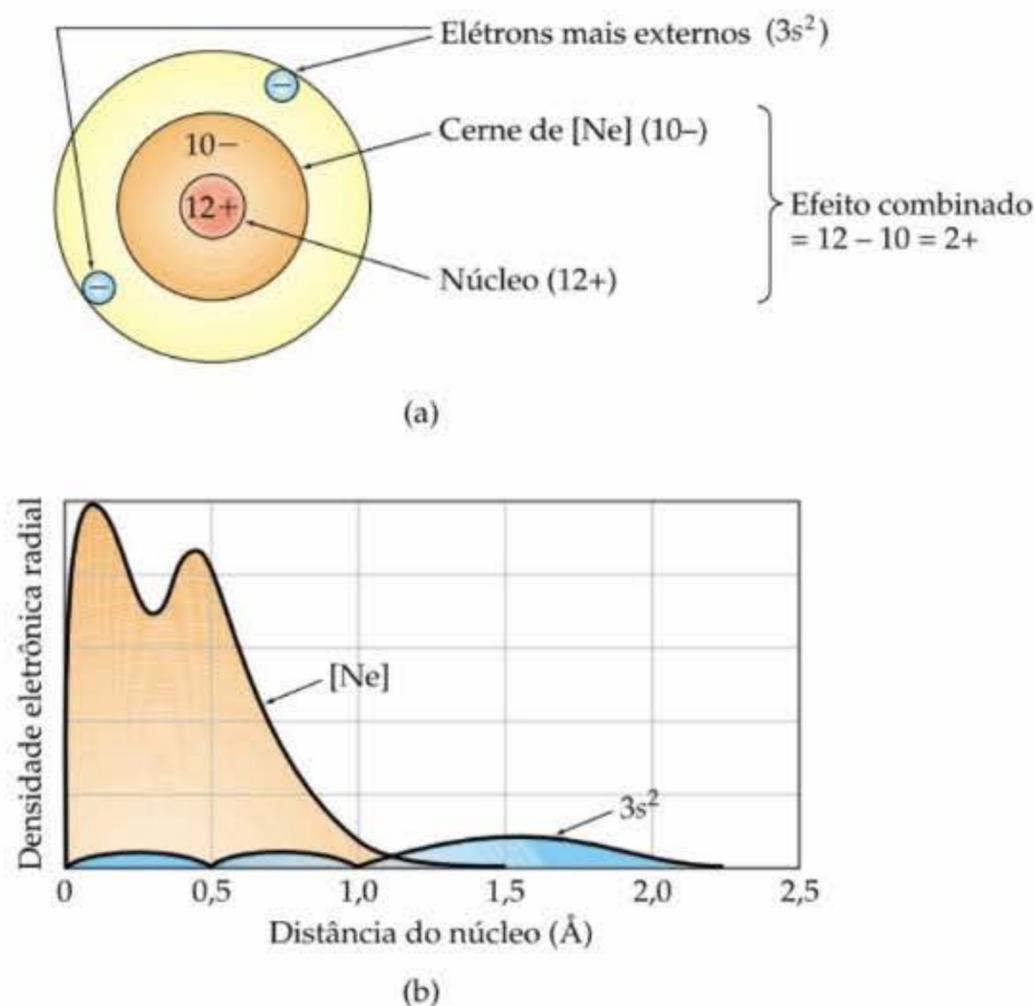


Figura 7.3 (a) A carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência do magnésio depende principalmente da carga $12+$ do núcleo e da carga $10-$ do cerne de neônio. Se o cerne de neônio fosse totalmente eficiente em blindar do núcleo os elétrons de valência, cada elétron de valência sofreria uma carga nuclear efetiva de $2+$. (b) Os elétrons $3s$ têm alguma probabilidade de estar dentro do cerne de Ne. Como consequência dessa ‘penetração’, os elétrons mais internos não são totalmente eficientes em blindar os elétrons $3s$ do núcleo. Assim, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons $3s$ é maior que $2+$.

Podemos estimar aproximadamente a carga nuclear efetiva usando a carga nuclear e o número de elétrons internos. O magnésio (número atômico 12), por exemplo, tem configuração eletrônica $[\text{Ne}]3s^2$. A carga nuclear do átomo é $12+$, e a camada mais interna de Ne consiste em dez elétrons. Grosso modo, esperaríamos que cada elétron mais externo sofresse uma carga nuclear efetiva de aproximadamente $12 - 10 = 2+$, como mostrado de modo simplificado na Figura 7.3(a). Entretanto, esse cálculo subestima a carga nuclear efetiva porque os elétrons mais externos de um átomo têm muitas probabilidades de estar no cerne, como mostrado na Figura 7.3 (b). De fato, cálculos mais detalhados indicam que a carga nuclear efetiva agindo nos elétrons mais externos do Mg é na realidade $3,3+$.

A carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos aumenta quando passamos de elemento para elemento por um período da tabela. Apesar de o número de elétrons internos permanecer o mesmo à medida que nos movemos no período, a carga nuclear real aumenta. Os elétrons de nível mais externo adicionados para contrabalançar o aumento da carga nuclear blindam uns aos outros com muito pouca eficiência. Logo, a carga nuclear efetiva aumenta progressivamente. Por exemplo, os elétrons mais internos $1s^2$ do lítio ($1s^2 2s^1$) blindam os elétrons mais externos $2s$ do núcleo carregado $3+$ com eficiência satisfatória. Conseqüentemente, os elétrons mais externos sofrem carga nuclear efetiva de aproximadamente $3 - 2 = 1+$. Para o berílio ($1s^2 2s^2$), a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons $2s$ mais externos é maior; nesse caso, os elétrons mais externos blindam apenas parcialmente o outro. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sofrida por cada elétron $2s$ é em torno de $4 - 2 = 2+$.

Descendo em uma família, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons dos níveis mais externos varia muito menos do que varia ao longo do período. Por exemplo, esperaríamos que a carga nuclear efetiva para os elétrons mais externos no lítio e no sódio fosse aproximadamente a mesma, em torno de $3 - 2 = 1+$ para o lítio e $11 - 10 = 1+$ para o sódio. Entretanto, na realidade, a carga nuclear efetiva aumenta ligeiramente à medida que descemos na família, porque cernes de elétrons maiores são mais eficientes em blindar da carga nuclear os elétrons mais externos. Nem por isso a pequena variação na carga nuclear efetiva ocorrida ao se descer na família é menos relevante que o aumento ocorrido ao longo do período.

7.3 Tamanhos de átomos e íons

Uma das propriedades mais importantes de um átomo ou íon é o tamanho. Geralmente pensamos em átomos e íons como objetos esféricos e duros. Entretanto, de acordo com o modelo da mecânica quântica, os átomos e os íons não têm limites pontuais definidos nos quais a distribuição eletrônica torna-se zero.  (Seção 6.5) As bordas dos átomos e íons são, portanto, bastante ‘vagas’. Não obstante, podemos definir seus respectivos tamanhos de várias maneiras com base nas distâncias entre os átomos em várias situações.

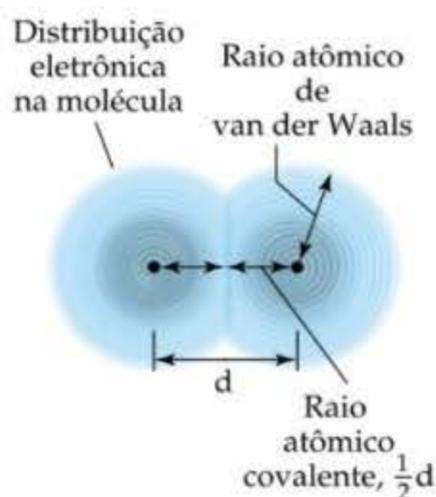


Figura 7.4 Ilustração da distinção entre raio atômico covalente e de van der Waals. Os valores dos raios atômicos covalente são obtidos a partir de medidas de distâncias interatômicas em compostos químicos.

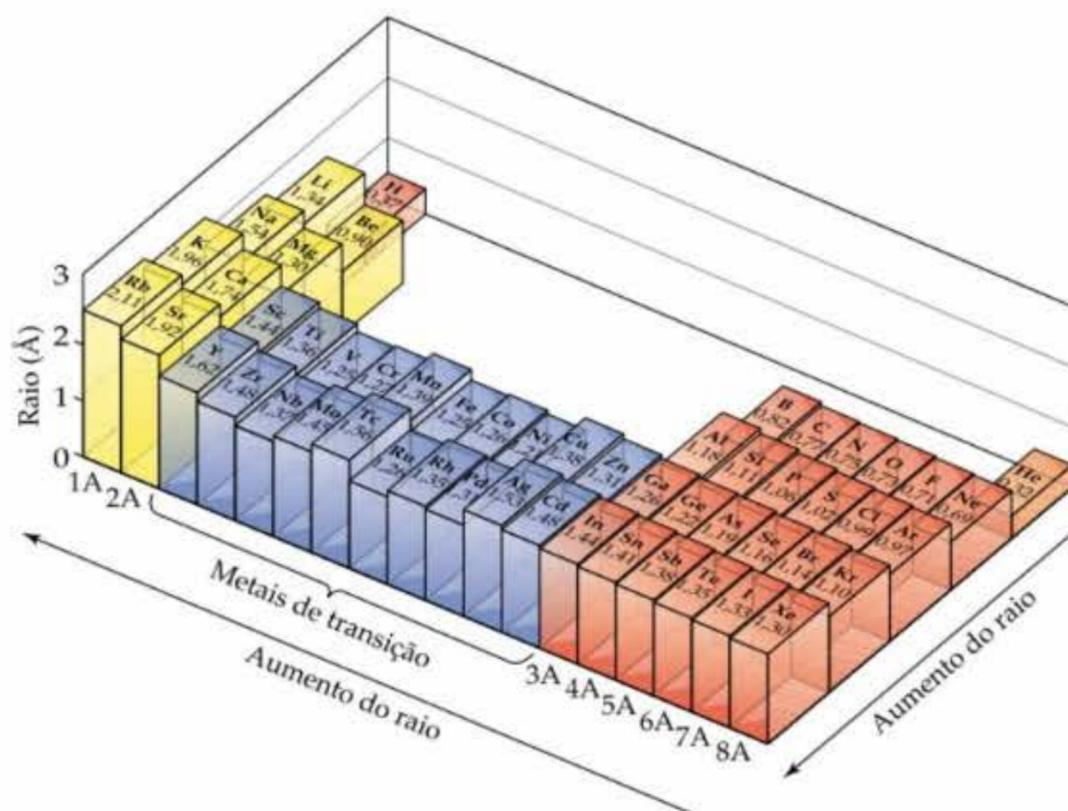
Imagine um conjunto de átomos de argônio na fase gasosa. Quando os átomos colidem uns com os outros durante os movimentos, eles ricocheteiam, separando-se — como bolas de bilhar. Isso acontece porque as nuvens eletrônicas dos átomos que estão colidindo não podem penetrar umas nas outras até certa quantidade significativa. As distâncias mais próximas separando os núcleos durante tais colisões determinam o raio *aparente* dos átomos de argônio. Podemos chamar esses raios de *raios não-ligantes* de um átomo.

Quando dois átomos estão quimicamente ligados, como na molécula de Cl_2 , existe uma interação atrativa entre eles, que os leva a uma ligação química. Abordaremos a natureza de tais ligações no Capítulo 8. Para o momento, precisamos apenas compreender que essa interação atrativa coloca os dois átomos mais próximos do que eles estariam em uma colisão não-ligante. Podemos definir um raio atômico com base na distância que separa os núcleos dos átomos quando eles estão quimicamente ligados. Essa distância, chamada **raio ligante**, é menor que o raio não-ligante, como ilustrado na Figura 7.4. Os modelos de preenchimento de espaço, como os da Figura 1.1 ou Figura 2.20, usam o raio não-ligante (também chamado *raio de Van der Waals*) para determinar o tamanho dos átomos. Os raios atômicos ligantes (também chamados *raios covalentes*) são usados para determinar as distâncias entre seus centros.

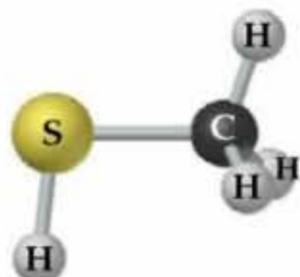
Os cientistas têm desenvolvido uma variedade de métodos para medir as distâncias separando núcleos em moléculas. A partir de observações dessas distâncias em muitas moléculas, a cada elemento pode ser atribuído um raio covalente. Por exemplo, na molécula de I_2 , observou-se que a distância separando os núcleos de iodo é $2,66 \text{ \AA}$ ¹. Com base nisso, podemos definir o raio covalente do iodo como $1,33 \text{ \AA}$. Similarmente, a distância separando dois núcleos de carbono adjacentes no diamante, que é uma rede sólida tridimensional, é $1,54 \text{ \AA}$; assim, ao raio covalente do carbono é atribuído o valor de $0,77 \text{ \AA}$. Os raios de outros elementos podem ser definidos de maneira similar (Figura 7.5). (Para o hélio e o neônio, os raios ligantes devem ser estimados porque não existem combinações químicas conhecidas.)

Os raios atômicos permitem-nos estimar os comprimentos de ligação entre diferentes elementos em moléculas. Por exemplo, o comprimento da ligação $\text{Cl} - \text{Cl}$ no Cl_2 é $1,99 \text{ \AA}$, logo se atribui um raio de $0,99 \text{ \AA}$ para o Cl. No composto CCl_4 , o comprimento da ligação $\text{C} - \text{Cl}$ é $1,77 \text{ \AA}$, muito próximo da soma ($0,77 + 0,99 \text{ \AA}$) dos raios atômicos para C e Cl.

Figura 7.5 Raios atômicos de ligação para os primeiros 54 elementos da tabela periódica. A altura da barra para cada elemento é proporcional a seu raio, fornecendo uma vista dos raios em 'mapa de relevos'.



¹ Lembre-se: o angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) é uma unidade métrica conveniente para medidas atômicas de comprimento. O angström não é uma unidade SI. A unidade SI mais comumente usada para tais medidas é o picômetro ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$; $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$).

**COMO FAZER 7.1**

O gás natural usado em aquecimentos e fogões residenciais não tem cheiro. Sendo que o vazamento de gás natural apresenta perigo de explosão ou sufocação, várias substâncias de mau cheiro lhe são adicionadas para permitir a detecção de um vazamento. Uma dessas substâncias é a metilmercaptana, CH_3SH , cuja estrutura está mostrada ao lado. Use a Figura 7.5 para prever os comprimentos das ligações C—S, C—H e S—H nessa molécula.

Solução

Análise e Planejamento: foram dadas três ligações específicas e a lista de raios atômicos. Admitiremos que os comprimentos de ligação são a soma dos raios dos átomos envolvidos.

Resolução: usando os raios para C, S e H da Figura 7.5, supomos:

$$\begin{aligned}\text{Comprimento da ligação C—S} &= \text{raio de C} + \text{raio de S} \\ &= 0,77 \text{ \AA} + 1,02 \text{ \AA} = 1,79 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\text{Comprimento da ligação C—H} = 0,77 \text{ \AA} + 0,37 \text{ \AA} = 1,14 \text{ \AA}$$

$$\text{Comprimento da ligação S—H} = 1,02 \text{ \AA} + 0,37 \text{ \AA} = 1,39 \text{ \AA}$$

Conferência: os comprimentos de ligação, na metilmercaptana, determinados experimentalmente são C—S = 1,82 Å, C—H = 1,10 Å e S—H = 1,33 Å. (Em geral, os comprimentos de ligação envolvendo o hidrogênio mostram maiores desvios dos valores previstos pela soma dos raios atômicos do que as ligações envolvendo metais maiores.)

PRATIQUE

Usando a Figura 7.5, faça a previsão de qual será maior, o comprimento de ligação P—Br no PBr_3 ou As—Cl no AsCl_3 .

Respostas: o comprimento de ligação P—Br.

**ANIMAÇÃO**

Tendências periódicas: raios atômicos

Tendências periódicas nos raios atômicos

Se examinarmos o ‘mapa de ajuda’ de raios atômicos na Figura 7.5, observaremos duas tendências interessantes nos dados:

1. Em cada coluna (grupo) o número atômico tende a crescer à medida que descemos. Essa tendência resulta basicamente do aumento do número quântico principal (n) dos elétrons mais externos. Conforme descemos em um grupo, os elétrons mais externos passam mais tempo afastados do núcleo, fazendo com que o átomo aumente de tamanho.
2. Em cada período o raio atômico tende a diminuir quando vamos da esquerda para a direita. O principal fator influenciando essa tendência é o aumento na carga nuclear efetiva (Z_{ef}) à medida que nos movemos ao longo do período. O aumento da carga nuclear efetiva atrai continuamente os elétrons, inclusive os mais externos, para perto do núcleo, fazendo com que o raio diminua.

COMO FAZER 7.2

Recorrendo à tabela periódica, organize (tanto quanto possível) os seguintes átomos em ordem crescente de tamanho: ${}_{15}\text{P}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{33}\text{As}$, ${}_{34}\text{Se}$. (Os números atômicos dos elementos foram dados para ajudá-lo a localizá-los mais rapidamente na tabela periódica.)

Solução

Análise e Planejamento: dados os símbolos químicos de quatro elementos, podemos usar suas posições relativas na tabela periódica e as duas tendências que acabamos de relacionar para prever a ordem relativa de seus raios atômicos.

Resolução: observe que o P e o S estão no mesmo período da tabela periódica, com o S à direita do P. Portanto, esperamos que o raio de S seja menor que o de P. (O raio diminui à medida que vamos da esquerda para a direita.) Igualmente, espera-se que o raio de Se seja menor que o de As. Observamos também que As está imediatamente abaixo de P e que Se está imediatamente abaixo de S. Portanto, esperamos que o raio de As seja maior que o de P e que o raio de Se seja maior que o do S (os raios aumentam à medida que descemos em grupo). A partir dessas observações podemos concluir que os raios seguem a seguinte relação: $\text{S} < \text{P}$, $\text{P} < \text{As}$, $\text{S} < \text{Se}$ e $\text{Se} < \text{As}$. Conseqüentemente, podemos concluir que S tem o menor raio dos quatro elementos e que As tem o maior.

Usando essas duas tendências gerais, não podemos determinar se P ou Se tem o maior raio; indo do P para o Se na tabela periódica, devemos descer (o raio tende a crescer) e ir para a direita (o raio tende a diminuir). Na Figura 7.5 vemos que o raio de Se (1,17 Å) é maior que o de P (1,10 Å). Se você examinar cuidadosamente a Figura 7.5, descobrirá que para os elementos representativos o aumento no raio na proporção que descemos na coluna tende a ser o maior efeito. Entretanto, existem exceções.

Conferência: da Figura 7.5, temos $S (1,02 \text{ \AA}) < P (1,10 \text{ \AA}) < Se (1,17 \text{ \AA}) < As (1,19 \text{ \AA})$.

PRATIQUE

Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raios atômicos: Na, Be, Mg.

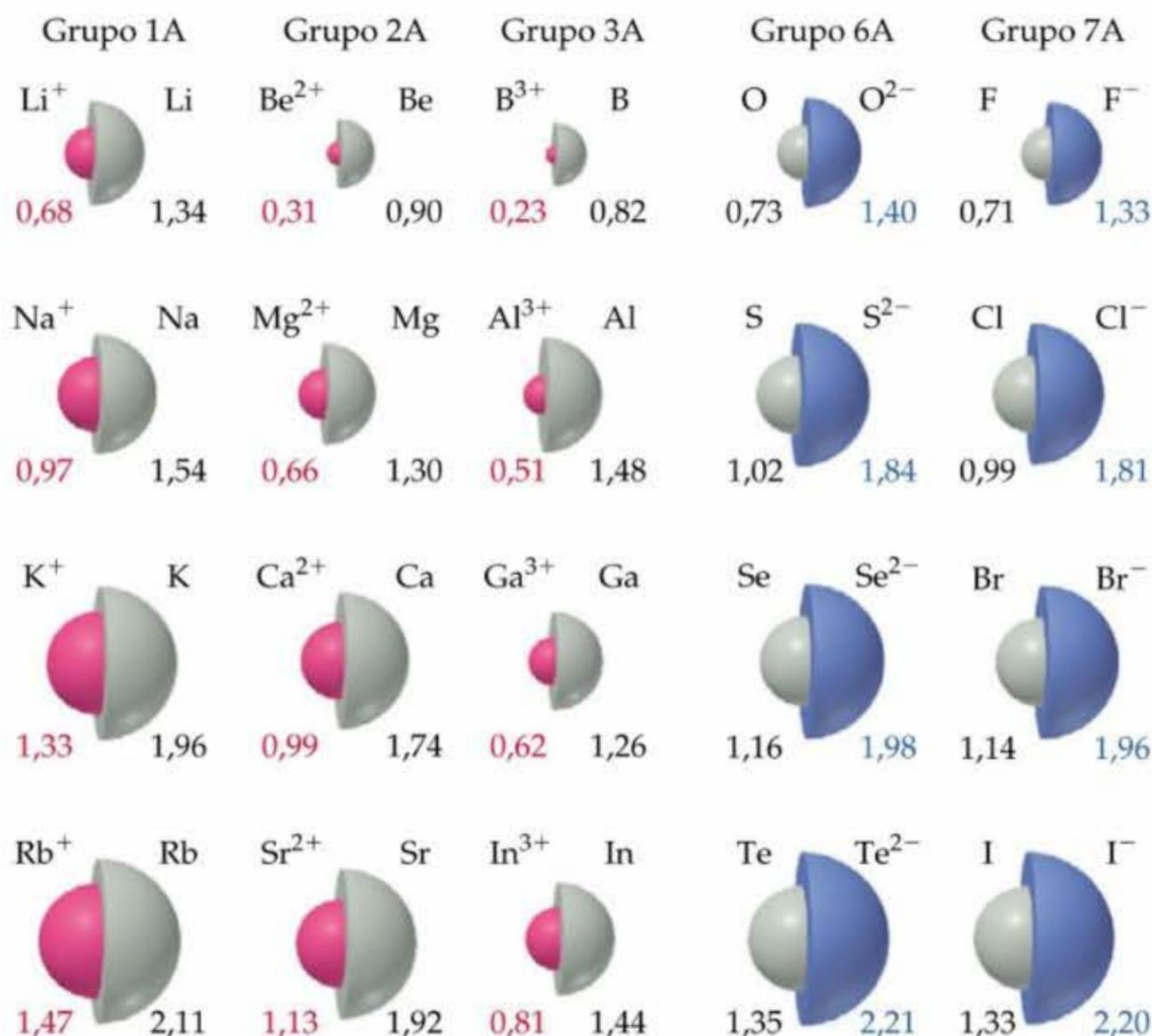
Resposta: $Be < Mg < Na$

Tendências nos tamanhos dos íons

Os tamanhos dos íons são baseados nas distâncias um do outro em compostos iônicos. Como o tamanho de um átomo, o tamanho de um íon depende de sua carga nuclear, do número de elétrons que ele possui e dos orbitais nos quais os elétrons de nível mais externo localizam-se. A formação de um cátion desocupa os orbitais mais extensos em relação ao espaço e também diminui as repulsões totais elétron-elétron. Como consequência, *os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem*, como ilustrado na Figura 7.6. O oposto é verdade para íons negativos (ânions). Quando elétrons são adicionados a um átomo neutro para formar um ânion, o aumento das repulsões elétron-elétron faz com que os elétrons se espalhem mais no espaço. Assim, *os ânions são maiores que os átomos que lhes dão origem*.

Para íons de mesma carga, o tamanho aumenta à medida que descemos um grupo na tabela periódica. Essa tendência é também vista na Figura 7.6. À medida que o número quântico principal do orbital mais externo ocupado de um íon aumenta, o tamanho dele próprio aumenta.

Figura 7.6 Comparações dos raios, em Å, de átomos neutros e íons para vários dos grupos de elementos representativos.



COMO FAZER 7.3

Ordene os átomos e íons a seguir em ordem decrescente de tamanho: Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ca .

Solução Os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem; logo, Ca^{2+} é menor que o átomo Ca . Como Ca está abaixo de Mg no grupo 2A da tabela periódica, Ca^{2+} é maior que Mg^{2+} . Conseqüentemente, $Ca > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

PRATIQUE

Qual dos seguintes átomos e íons é o maior: S^{2-} , S ou O^{2-} ?

Resposta: S^{2-}



A química e a vida O tamanho iônico faz uma GRANDE diferença!

O tamanho iônico tem importante papel na determinação das propriedades de íons em solução. Por exemplo, uma pequena diferença no tamanho iônico é normalmente suficiente para um íon metálico ser biologicamente importante e um outro não o ser. Para ilustrar, vamos examinar a química biológica do íon de zinco (Zn^{2+}) e compará-lo com o íon de cádmio (Cd^{2+}).

Lembre-se do quadro "Química e a vida" na Seção 2.7, que diz ser o zinco necessário em nossa dieta em microquantidades. O zinco é parte essencial de várias enzimas, as proteínas que facilitam ou regulam as velocidades de reações biológicas chave. Por exemplo, uma das mais importantes enzimas que contêm zinco é a *anidrase carbônica*. Essa enzima é encontrada nos glóbulos vermelhos do sangue. Sua função é formar o íon de bicarbonato (HCO_3^-):



Você pode estar surpreso em saber que nosso organismo precisa de enzima para uma reação tão simples. Na ausência da anidrase carbônica, no entanto, o CO_2 produzido nas células, quando elas estão oxidando a glicose ou outros combustíveis em exercícios vigorosos, seria eliminada demasiadamente devagar. Cerca de 20% do CO_2 produzido pelo metabolismo celular se liga à hemoglobina e é levado aos pulmões, onde é expelido. Cerca de 70% do CO_2 produzido é convertido em íon de bicarbonato pela ação da anidrase carbônica. Como o CO_2 foi convertido em íon bicarbonato, ele se mistura ao plasma sanguíneo e naturalmente é passado pelos pulmões no caminho inverso da Equação 7.2. Esses processos são ilustrados na Figura 7.7. Na ausência do zinco, a anidrase carbônica seria inativa, e isso resultaria em sérios desequilíbrios na quantidade de CO_2 presente no sangue.

O zinco é também encontrado em várias outras enzimas, incluindo algumas encontradas no fígado e rins. É obviamente um elemento essencial. Em contraste, o cádmio, vizinho do zinco no grupo 2B, é extremamente tóxico aos humanos. Por que esses dois elementos são tão diferentes? Ambos ocorrem como íons $2+$, mas Zn^{2+} menor que Cd^{2+} . O raio de

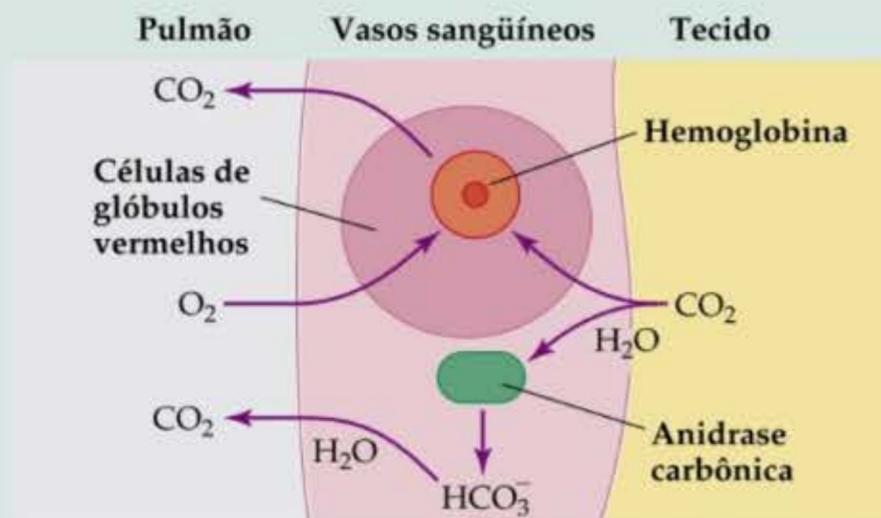
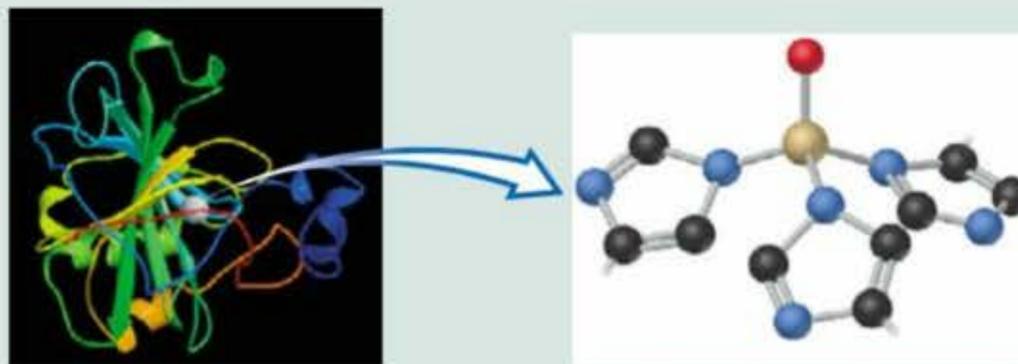


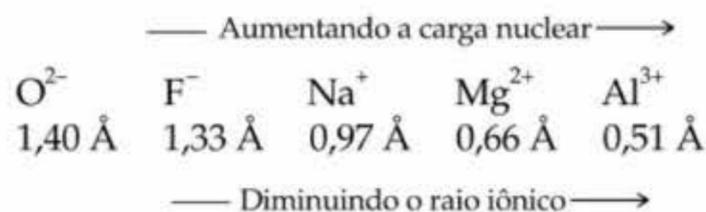
Figura 7.7 Ilustração do fluxo de CO_2 dos tecidos para os vasos sanguíneos e, conseqüentemente, aos pulmões. Cerca de 20% do CO_2 se liga à hemoglobina e é liberado nos pulmões. Cerca de 70% é convertido pela anidrase carbônica em íons HCO_3^- , que permanecem no plasma sanguíneo até uma reação reversa liberar CO_2 nos pulmões. Pequenas quantidades de CO_2 simplesmente se dissolvem no plasma sanguíneo e são liberadas nos pulmões.

Zn^{2+} é de 0,74 Å, o de Cd^{2+} de 0,95 Å. Essa diferença pode ser a causa de tão dramática inversão de propriedades biológicas? A resposta é que, embora o tamanho não seja o único fator, ele é muito importante. Na enzima anidrase carbônica o íon Zn^{2+} é encontrado ligado eletrostaticamente a átomos de proteína, como mostrado na Figura 7.8. Ocorre que Cd^{2+} se liga neste mesmo lugar preferencialmente sobre Zn^{2+} , dessa forma o substituindo. Quando Cd^{2+} está presente em vez de Zn^{2+} , no entanto, a reação de CO_2 com água não é facilitada. Mais seriamente, Cd^{2+} inibe reações que são essenciais ao funcionamento dos rins. Além disso, o cádmio é um veneno cumulativo; a exposição crônica em níveis até bem baixos por período longo leva ao envenenamento.

Figura 7.8 A molécula da anidrase carbônica (mais à esquerda) catalisa a reação entre CO_2 e a água para formar HCO_3^- . A fita representa a cobertura da cadeia de proteína. O 'sítio ativo' da enzima (à direita) é onde a reação ocorre. Os átomos de H foram excluídos para maior clareza. Desse modo, a esfera vermelha representa o oxigênio de uma molécula de água que está ligada ao zinco. A água é substituída pelo CO_2 na reação. As ligações saindo dos anéis de cinco membros se unem ao sítio ativo da proteína.



O efeito da variação da carga nuclear nos raios iônicos é visto na variação dos raios em uma **série isoeletrônica** de íons. O termo *isoeletrônico* significa que os íons possuem o mesmo número de elétrons. Por exemplo, cada íon na série O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} e Al^{3+} tem dez elétrons. A carga nuclear nessa série aumenta continuamente na ordem listada. (Lembre-se de que a carga no núcleo de um átomo ou íon monoatômico é dada pelo número atômico do elemento.) Uma vez que o número de elétrons permanece constante, o raio do íon diminui com o aumento da carga nuclear, à medida que os elétrons estão mais fortemente presos ao núcleo:



Observe as posições desses elementos na tabela periódica e também seus números atômicos. Os ânions não-metálicos antecedem o gás nobre Ne na tabela. Os cátions metálicos estão logo após o Ne. O oxigênio, o maior íon nessa série isoeletrônica, tem o menor número atômico, 8. O alumínio, o menor desses íons, tem o maior número atômico, 13.

COMO FAZER 7.4

Coloque os íons S^{2-} , Cl^- , K^+ e Ca^{2+} em ordem decrescente de tamanho.

Solução Essa é uma série isoeletrônica de íons, com todos eles tendo 18 elétrons. Em tais séries, o tamanho diminui conforme a carga nuclear (número atômico) do íon aumenta. Os números atômicos dos íons são S (16), Cl (17), K (19) e Ca (20). Portanto, os íons diminuem de tamanho na ordem: $S^{2-} > Cl^- > K^+ > Ca^{2+}$.

PRATIQUE

Qual dos seguintes íons é o maior, Rb^+ , Sr^{2+} ou Y^{3+} ?

Resposta: Rb^+

7.4 Energia de ionização



ANIMAÇÕES

Ganho e perda de elétrons, Energia de ionização, Tendências periódicas: energia de ionização



ATIVIDADE

Energia de Ionização

A facilidade com que os elétrons podem ser removidos de um átomo é um indicador importante do comportamento químico dele. A **energia de ionização** de um átomo ou íon é a mínima necessária para remover um elétron de um átomo ou íon gasoso isolado em seu estado fundamental. A *primeira energia de ionização*, I_1 , é a energia necessária para remover o primeiro elétron de um átomo neutro. Por exemplo, a primeira energia de ionização para o átomo de sódio é a energia necessária para o seguinte processo:



A *segunda energia de ionização*, I_2 , é a energia necessária para remover o segundo elétron, e assim por diante, para remoções de elétrons adicionais. Portanto, I_2 , para o átomo de sódio, é a energia associada com o seguinte processo:



Quanto maior a energia de ionização, mais difícil a remoção de um elétron.

Variações nas energias de ionização sucessivas

As energias de ionização para os elementos do sódio até o argônio estão relacionadas na Tabela 7.2. Observe que elas aumentam de magnitude à medida que os elétrons são removidos: $I_1 < I_2 < I_3$ etc. Essa tendência ocorre porque, com cada remoção sucessiva, um elétron é afastado de um íon cada vez mais positivo, necessitando, por isso, de cada vez mais energia.

A segunda característica importante da Tabela 7.2 é o aumento brusco na energia de ionização, que ocorre quando um elétron do nível mais interno é removido. Por exemplo, considere o silício, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ou $[Ne] 3s^2 3p^2$.

TABELA 7.2 Valores das energias de ionização sucessivas, I , para os elementos do sódio até o argônio (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560					
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100
Cl	1.251	2.300	3.820	5.160	6.540	9.460	11.000
Ar	1.521	2.670	3.930	5.770	7.240	8.780	12.000

As energias de ionização aumentam continuamente de 786 para 4.360 kJ/mol para a perda de quatro elétrons nos subníveis. A remoção do quinto elétron, que vem do subnível $2p$, requer uma quantidade muito maior de energia: 16.100 kJ/mol. O grande aumento da energia ocorre porque os elétrons $2p$ do nível mais interno estão muito mais próximos do núcleo e sofrem carga nuclear efetiva maior que os elétrons $3s$ e $3p$ do nível de valência.

Cada elemento exibe um aumento maior na energia de ionização quando os elétrons são removidos de seu cerne de gás nobre. Essa observação ampara a idéia de que apenas os elétrons mais externos, aqueles além do cerne de gás nobre, estão envolvidos no compartilhamento e transferência de elétrons que dão origem às ligações e reações químicas. Os elétrons mais internos estão ligados muito fortemente ao núcleo para serem perdidos pelo átomo ou até compartilhados com outro átomo.

COMO FAZER 7.5

Três elementos estão indicados na tabela periódica à esquerda. Baseado em suas localizações, determine qual terá a segunda maior energia de ionização.

Solução

Análise e Planejamento: as localizações dos elementos na tabela periódica permitem-nos determinar as configurações eletrônicas dos elementos. As maiores energias de ionização envolvem a remoção dos elétrons mais internos. Portanto, devemos procurar primeiro por um elemento com apenas um elétron no nível mais externo.

Resolução: o elemento no grupo 1A (Na), indicado pelo quadrado vermelho, tem apenas um elétron mais externo. A segunda energia de ionização desse elemento está associada, conseqüentemente, com a remoção de um elétron do cerne. Os outros elementos indicados têm dois ou mais elétrons mais externos. Portanto, o sódio tem a segunda maior energia de ionização.

Conferência: se consultarmos um manual de química, do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, encontraremos os seguintes valores para as segundas energias de ionização (I_2) dos elementos: Ca (1.145 kJ/mol) < S (2.251 kJ/mol) < Na (4.562 kJ/mol).

PRATIQUE

Quem terá a maior terceira energia de ionização, Ca ou S?

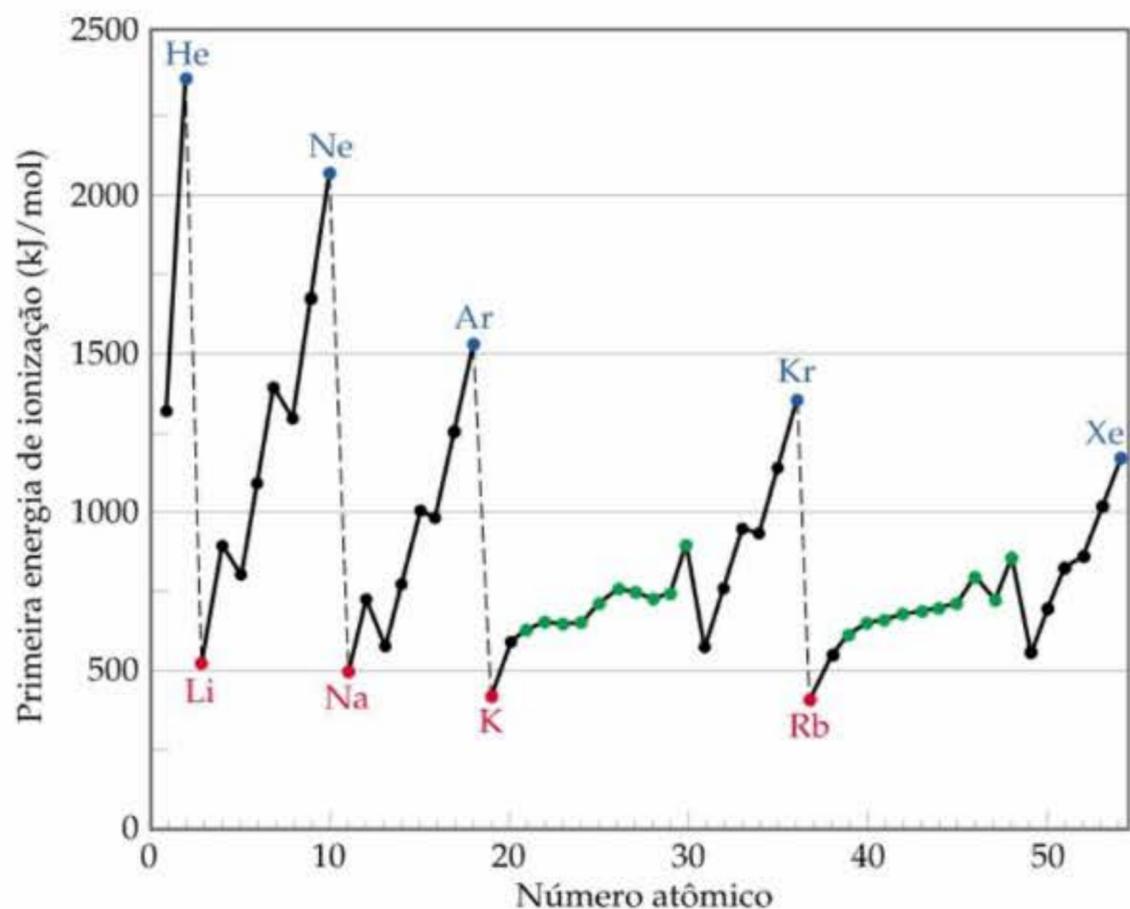
Resposta: Ca, porque a terceira energia de ionização é um elétron de cerne.

Tendências periódicas nas primeiras energias de ionização

Temos visto que a energia de ionização para certo elemento aumenta à medida que removemos elétrons sucessivamente. Quais as tendências que observamos nas energias de ionização conforme passamos de um elemento para outro na tabela periódica? A Figura 7.9 mostra um gráfico de I_1 versus número atômico para os primeiros 54 elementos. As importantes tendências são como se seguem:

1. Em cada período, I_1 geralmente aumenta com o aumento do número atômico. Os metais alcalinos têm a menor energia de ionização em cada período e os gases nobres, as maiores. Existem pequenas irregularidades nessa tendência que abordaremos em breve.
2. Em cada grupo a energia de ionização geralmente diminui com o aumento do número atômico. Por exemplo, as energias de ionização dos gases nobres seguem a seguinte ordem $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$.

Figura 7.9 Primeira energia de ionização *versus* número atômico. Os pontos vermelhos marcam o início de um período (metais alcalinos), e os pontos azuis, o fim de um período (gases nobres). Os pontos verdes indicam os elementos situados entre os metais alcalinos e os gases nobres ao longo de cada período da tabela periódica.



ATIVIDADE

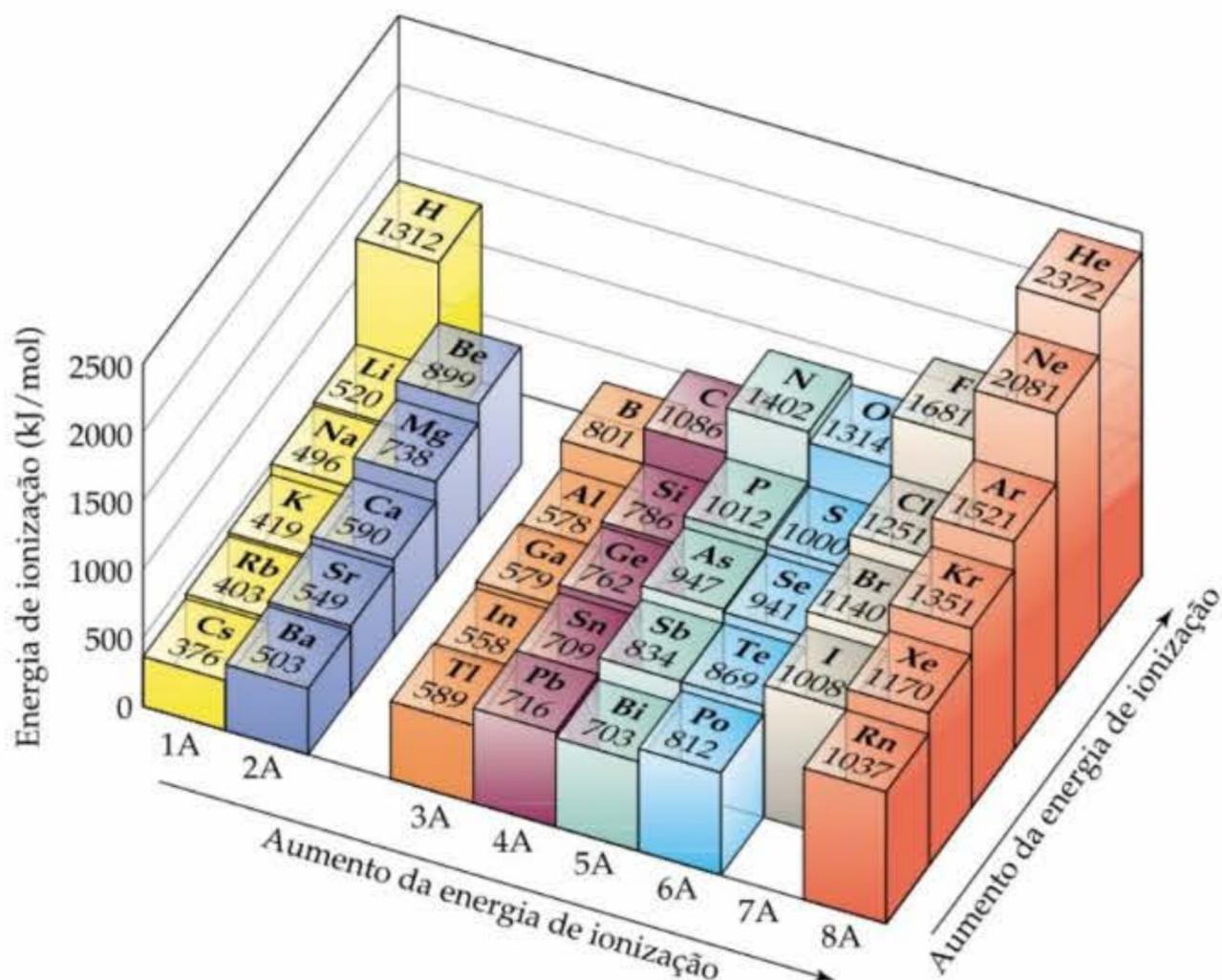
Primeiras energias de ionização

3. Os elementos representativos apresentam uma maior faixa de valores de I_1 que os elementos metálicos de transição. Em geral, as energias de ionização dos elementos de transição aumentam vagarosamente na medida em que vamos da esquerda para a direita em um período. Os metais do bloco f , os quais não estão mostrados na Figura 7.9, também apresentam apenas uma pequena variação nos valores de I_1 .

Informações adicionais sobre as tendências periódicas nas primeiras energias de ionização dos elementos representativos são ilustradas na Figura 7.10.

Normalmente, os menores átomos têm energias de ionização maiores. Os fatores que influenciam o tamanho atômico também influenciam as energias de ionização. A energia necessária para remover um elétron de um nível mais externo depende tanto da carga nuclear efetiva quanto da distância média do elétron ao núcleo. À medida que essa atração aumenta, torna-se mais difícil remover o elétron e, assim, a energia de ionização aumenta.

Figura 7.10 As primeiras energias de ionização para os elementos representativos nos primeiros seis períodos. A energia de ionização geralmente aumenta da esquerda para a direita e diminui de cima para baixo. A energia de ionização do astato não foi determinada.



Conforme nos movemos por um período, existe tanto aumento na carga nuclear efetiva quanto diminuição no raio atômico, fazendo com que a energia de ionização aumente. Entretanto, à proporção que descemos em uma coluna, o raio atômico aumenta, enquanto a carga nuclear efetiva varia pouco. Portanto, a atração entre o núcleo e os elétrons diminui, provocando diminuição na energia de ionização.

As irregularidades dentro de um dado período são um pouco sutis, mas são explicadas facilmente. Por exemplo, a diminuição na energia de ionização do berílio ($[\text{He}]2s^2$) ao boro ($[\text{He}]2s^22p^1$) ocorre porque os elétrons no orbital preenchido $2s$ são mais eficientes em blindar os elétrons no subnível $2p$ do que são em se blindarem. Essa é essencialmente a mesma razão pela qual os orbitais $2p$ de átomos polieletrônicos apresentam energia mais alta que o $2s$ (Figura 6.22). A diminuição na energia de ionização quando passamos do nitrogênio ($[\text{He}]2s^22p^3$) para o oxigênio ($[\text{He}]2s^22p^4$) é relativa à repulsão dos elétrons emparelhados na configuração p^4 . (Lembre-se de que, de acordo com a regra de Hund, cada elétron na configuração p^3 localiza-se em diferentes orbitais p .)

COMO FAZER 7.6

Recorrendo a uma tabela periódica, ordene os seguintes átomos em ordem crescente de primeira energia de ionização: Ne, Na, P, Ar, K.

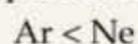
Solução

Análise e Planejamento: foram dados os símbolos químicos de cinco elementos. Para colocá-los em ordem crescente de primeira energia de ionização, precisamos localizar cada elemento na tabela periódica. Podemos, então, usar as posições relativas e as tendências nas primeiras energias de ionização para determinar suas ordens.

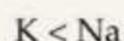
Resolução: a energia de ionização cresce conforme vamos da esquerda para a direita em um período. Ela diminui à medida que descemos um grupo. Uma vez que Na, P e Ar estão no mesmo período da tabela periódica, esperamos que I_1 varie na ordem



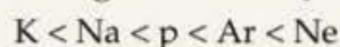
Como Ne está acima de Ar no grupo 8A, esperamos que Ne exiba a maior primeira energia de ionização:



Da mesma maneira, K é o metal alcalino diretamente abaixo de Na no grupo 1A, de forma que esperamos que a I_1 para o K seja menor que aquela para o sódio:



A partir dessas observações, concluímos que as energias de ionização seguem a seguinte ordem:



Conferência: os valores mostrados na Figura 7.10 confirmam essa previsão.

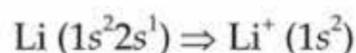
PRATIQUE

Baseado nas tendências abordadas nesta seção, determine qual dos seguintes átomos — B, Al, C ou Si — tem a menor primeira energia de ionização e qual tem a maior.

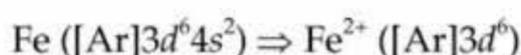
Resposta: o Al tem a mais baixa, e o C, a mais alta.

Configurações eletrônicas de íons

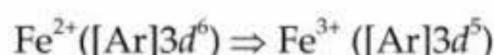
Quando elétrons são removidos de um átomo para formar um cátion, eles são sempre removidos primeiro do orbital com o maior número quântico principal disponível, n . Por exemplo, quando um elétron é removido de um átomo de lítio ($1s^22s^1$), é o elétron $2s^1$ que é removido:



Da mesma forma, quando dois elétrons são removidos do Fe ($[\text{Ar}]3d^64s^2$), eles são os elétrons $4s^2$:



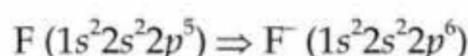
Se um elétron adicional é removido, formando Fe^{3+} , ele virá de um orbital $3d$ porque todos os orbitais com $n = 4$ estão vazios:



Pode parecer estranho que os elétrons $4s$ sejam removidos antes dos elétrons $3d$ na formação de cátions de metais de transição. Afinal, quando escrevemos as configurações eletrônicas, os elétrons $4s$ são adicionados antes dos

elétrons $3d$. Entretanto, ao escrever as configurações eletrônicas para os átomos, estamos utilizando um processo imaginário no qual passamos pela tabela periódica de um elemento para outro. Ao fazer isso, não estamos apenas adicionando um elétron, mas também um próton ao núcleo, para que a identidade do elemento mude. Na ionização não revertermos esse processo porque os elétrons, mas não os prótons, são removidos.

Quando os elétrons são adicionados a um átomo para formar um ânion, eles são adicionados a um orbital vazio ou parcialmente preenchido com os mais baixos valores de n disponíveis. Por exemplo, quando um elétron é adicionado a um átomo de flúor para formar um íon F^- , o elétron entra em uma vaga remanescente no subnível $2p$:



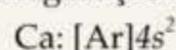
COMO FAZER 7.7

Escreva as configurações eletrônicas para **(a)** o íon Ca^{2+} ; **(b)** o íon Co^{3+} e **(c)** o íon S^{2-} .

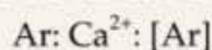
Solução

Análise e Planejamento: pede-se para escrever as configurações eletrônicas para vários íons. Para fazermos isso, primeiro escrevemos a configuração eletrônica do átomo original. Então removemos os elétrons para formar os cátions ou adicionamos elétrons para formar os ânions. Os elétrons são anteriormente removidos dos orbitais com maiores valores de n . Eles são adicionados a um orbital vazio ou parcialmente preenchido com os menores valores de n .

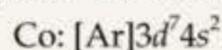
Resolução: **(a)** O cálcio (número atômico 20) tem configuração eletrônica de:



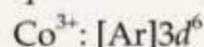
Para formar um íon $2+$, os dois elétrons mais externos devem ser removidos fornecendo um íon que é isoeletrônico com:



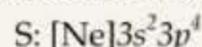
(b) O cobalto (número atômico 27) tem configuração eletrônica de:



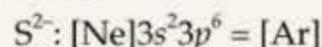
Para formar um íon $3+$, três elétrons devem ser removidos. Como abordado no texto anterior a este quadro, os elétrons $4s$ são removidos antes dos elétrons $3d$. Conseqüentemente, o íon Co^{3+} tem configuração eletrônica de:



(c) O enxofre (número atômico 16) tem configuração eletrônica de:



Para formar um íon $2-$, dois elétrons devem ser adicionados. Existe espaço para dois elétrons adicionais nos orbitais $3p$. Portanto, o íon S^{2-} tem configuração eletrônica de:



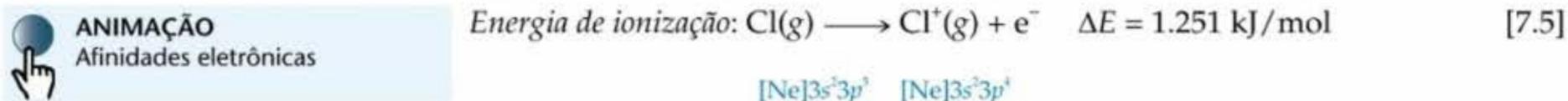
PRATIQUE

Escreva a configuração eletrônica para **(a)** o íon Ga^{3+} ; **(b)** o íon Cr^{3+} e **(c)** o íon Br^- .

Respostas: **(a)** $[Ar]3d^{10}$; **(b)** $[Ar]3d^3$; **(c)** $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6 = [Kr]$

7.5 Afinidades eletrônicas

A energia de ionização mede a energia associada com a remoção de elétrons de um átomo para formar íons carregados positivamente. Por exemplo, a primeira energia de ionização do $Cl(g)$, 1.251 kJ/mol , é a variação de energia associada com o seguinte processo:



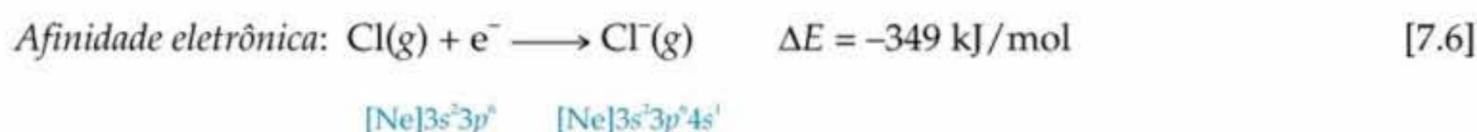
O valor positivo da energia de ionização significa que a energia deve ser fornecida ao átomo para que o elétron seja removido.

Além disso, muitos átomos podem ganhar elétrons para formar íons carregados negativamente. A variação de energia que ocorre quando um elétron é adicionado a um átomo gasoso chama-se **afinidade eletrônica** porque ela mede a atração, ou *afinidade*, de um átomo pelo elétron adicionado. Para muitos átomos, a energia é liberada quan-

H -73						He >0	
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A

Figura 7.11 Afinidades eletrônicas em kJ/mol para os elementos representativos dos primeiros cinco períodos da tabela periódica. Quanto mais negativa a afinidade eletrônica, maior a atração do átomo por um elétron. Uma afinidade eletrônica > 0 indica que o íon negativo é mais alto em energia que o átomo ou o elétron separadamente.

do um elétron é adicionado. Por exemplo, a adição de um elétron ao átomo de cloro é acompanhada por uma variação de energia de -349 kJ/mol, o sinal negativo indicando que a energia é liberada durante o processo. Conseqüentemente, dizemos que a afinidade eletrônica do Cl é -349 kJ/mol:²



É importante entender as diferenças entre energia de ionização e afinidade eletrônica: a energia de ionização mede a facilidade com que um átomo *perde* um elétron, enquanto a afinidade eletrônica mede a facilidade com que um átomo *ganha* um elétron.

Quanto maior a atração entre determinado átomo e um elétron adicionado, mais negativa será a afinidade eletrônica do átomo. Para alguns elementos, como os gases nobres, a afinidade eletrônica tem valor positivo, significando que o ânion tem energia mais alta do que os átomos e elétrons separados:



Como $\Delta E > 0$, o íon Ar^- é instável e não se forma.

A Figura 7.11 mostra as afinidades eletrônicas para os elementos representativos dos primeiros cinco períodos da tabela periódica. A afinidade eletrônica, geralmente, torna-se cada vez mais negativa à proporção que caminhamos em direção aos halogênios. Os halogênios, que têm um elétron a menos para preencher completamente o subnível p , apresentam as afinidades eletrônicas mais negativas. Ao ganhar um elétron, um átomo de halogênio forma um íon negativo estável que tem a configuração de um gás nobre (Equação 7.6). Entretanto, a adição de um elétron a um gás nobre necessitaria que esse elétron fosse colocado em um subnível de mais alta energia (Equação 7.7). Ocupar um subnível de mais alta energia é energeticamente muito desfavorável; assim, a afinidade eletrônica é altamente positiva. As afinidades eletrônicas do Be e do Mg são positivas pela mesma razão; o elétron adicionado estaria localizado em um subnível p anteriormente vazio que é de mais alta energia.

As afinidades eletrônicas dos elementos do grupo 5A (N, P, As, Sb) são também interessantes. Uma vez que esses elementos têm subníveis p preenchidos pela metade, o elétron adicionado deve entrar em um orbital que já está ocupado, resultando em repulsões elétron-elétron maiores. Como resultado, esses elementos têm afinidades eletrônicas que são ou positivas (N) ou menos negativas que as de seus vizinhos à esquerda (P, As, Sb).

As afinidades eletrônicas não variam muito à medida que descemos um grupo. Por exemplo, considere as afinidades eletrônicas dos halogênios (Figura 7.11). Para o F, o elétron adicionado entra em um orbital $2p$, para o cloro em um orbital $3p$, para o Br em um orbital $4p$, e assim por diante. Conforme passamos do F para o I, dessa forma reduzindo as repulsões elétron-elétron. Uma atração elétron-núcleo é, portanto, contrabalançada por menores repulsões elétron-elétron.



ANIMAÇÃO
Tendências periódicas:
afinidade eletrônica

2 Duas convenções de sinal são usadas para a afinidade eletrônica. Na maioria dos livros introdutórios, incluindo este, a convenção de sinal termodinâmico é usada da seguinte maneira: um sinal negativo indica que a adição de um elétron é um processo exotérmico, como na afinidade eletrônica dada para o cloro, -349 kJ/mol. Historicamente, entretanto, a afinidade eletrônica tem sido definida como a energia liberada quando um elétron é adicionado a um átomo ou íon gasoso. Como 349 kJ/mol são *liberados* quando um elétron é adicionado ao $\text{Cl}(g)$, a afinidade eletrônica por essa convenção seria $+349$ kJ/mol.

← Aumento no caráter metálico →

1A 1	2A 2											3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18	
1 H												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3 Li	4 Be	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
11 Na	12 Mg	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
19 K	20 Ca	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
37 Rb	38 Sr		71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba												82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112		114		116			

Metals	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
Metalóides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
Não-metals														

Figura 7.12 Tabela periódica, mostrando metais, metalóides, não-metais e tendências no caráter metálico.

7.6 Metais, não-metais e metalóides

Os conceitos de raios atômicos, energias de ionização e afinidades eletrônicas são propriedades de átomos individuais. Com a exceção dos gases nobres, entretanto, nenhum dos elementos existe na natureza como átomo individual. Para se obter um entendimento mais amplo das propriedades dos elementos, devemos também examinar as tendências periódicas que envolvem conjuntos grandes de átomos.

Os elementos podem ser agrupados de modo mais amplo nas categorias de metais, não-metais e metalóides. (Seção 2.5) Essa classificação é mostrada na Figura 7.12. Aproximadamente três quartos dos elementos são metais, situados na parte esquerda e no meio da tabela. Os não-metais estão localizados no canto direito superior, e os metalóides entre os metais e os não-metais. O hidrogênio, localizado no canto esquerdo superior, é um não-metal. Essa é a razão pela qual o hidrogênio é colocado à parte dos elementos do grupo 1A. Algumas das propriedades distintas dos metais e dos não-metais estão resumidas na Tabela 7.3.

Quanto mais um elemento exibe as propriedades físicas e químicas de metais, maior seu **caráter metálico**. Similarmente, podemos falar de *caráter não-metálico* de um elemento. Como indicado na Figura 7.12, o caráter metálico geralmente aumenta à proporção que descemos em uma coluna da tabela periódica e diminui à medida que vamos da esquerda para a direita em um período. Vamos agora examinar a relação mais próxima que existe entre as configurações eletrônicas e as propriedades dos metais, não-metais e metalóides.

Metais

Muitos elementos metálicos exibem um lustro brilhoso característico de metais (Figura 7.13). Os metais conduzem calor e eletricidade. São maleáveis (podem ser transformados em folhas finas) e dúcteis (podem ser transformados em fios). Todos são sólidos à temperatura ambiente com exceção do mercúrio (ponto de fusão = $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$), que é um líquido. Dois deles fundem-se a temperaturas um pouco acima da temperatura ambiente: césio a $28,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e gálio a $29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. No outro extremo, muitos metais fundem a temperaturas muito mais altas. Por exemplo, o cromo funde a $1.900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

TABELA 7.3 Propriedades características dos metais e dos não-metais

Metais	Não-metais
Têm brilho; várias cores, embora a maioria seja prateada.	Não têm brilho; várias cores.
Os sólidos são maleáveis e dúcteis.	Sólidos são geralmente quebradiços; alguns são duros e outros macios.
Bons condutores de calor e eletricidade.	Pobres condutores de calor e eletricidade.
Muitos óxidos metálicos são sólidos iônicos básicos.	Muitos óxidos não metálicos são substâncias moleculares que formam soluções ácidas.
Tendem a formar cátions em soluções aquosas.	Tendem a formar ânions ou oxiânions em soluções aquosas.



Figura 7.15 (a) Óxido de níquel (NiO), ácido nítrico (HNO₃) e água. (b) NiO é insolúvel em água, mas reage com HNO₃ para formar uma solução verde de Ni(NO₃)₂.

Contrariamente, veremos em breve que os óxidos não-metálicos são ácidos, dissolvendo-se em água para formar soluções ácidas e reagindo com bases para formar sais.

COMO FAZER 7.8

(a) Você esperaria o óxido de alumínio ser um sólido, um líquido ou um gás à temperatura ambiente? (b) Escreva a equação química balanceada para a reação do óxido de alumínio com ácido nítrico.

Solução

Análise e Planejamento: são questionadas algumas propriedades físicas e químicas do óxido de alumínio, um composto de um metal e um não-metal.

Resolução: (a) Uma vez que o óxido de alumínio é um óxido de um metal, supomos que ele seja um sólido iônico. De fato ele é e tem um alto ponto de fusão, 2.072 °C.

(b) Em seus compostos o alumínio tem carga 3+, Al³⁺; o íon óxido é O²⁻. Conseqüentemente, a fórmula do óxido de alumínio é Al₂O₃. Os óxidos metálicos tendem a ser básicos e, portanto, reagir com ácidos para formar sais e água. Nesse caso, o sal é nitrato de alumínio, Al(NO₃)₃. A equação química balanceada é:



PRATIQUE

Escreva a equação química balanceada para a reação entre o óxido de cobre(II) e o ácido sulfúrico.

Resposta: $\text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

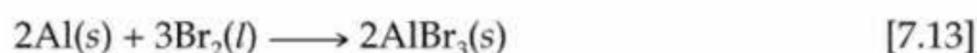
Não-metals

Os não-metals variam muito na aparência (Figura 7.16). Eles não são brilhantes e, geralmente, são pobres condutores de calor e eletricidade. O ponto de fusão é freqüentemente mais baixo que o dos metais (apesar de o diamante, uma forma do carbono, fundir-se a 3.570 °C). Sete não-metals existem sob condições ordinárias como moléculas diatômicas. Cinco deles são gases (H₂, N₂, O₂, F₂ e Cl₂), um é um líquido (Br₂) e um é um sólido volátil (I₂). Os outros não-metals são sólidos que podem ser duros como o diamante ou maleáveis como o enxofre.

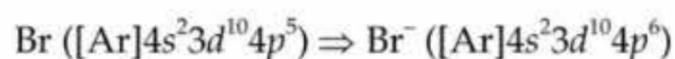


Figura 7.16 Não-metals variam muito em suas aparências. Aqui são mostrados (da direita para a esquerda, no sentido horário) o carbono como grafite, enxofre, fósforo branco (armazenado em água) e iodo.

Por causa de suas afinidades eletrônicas, os não-metals tendem a ganhar elétrons quando reagem com metais. Por exemplo, a reação do alumínio com o bromo produz brometo de alumínio, um composto iônico contendo o íon alumínio, Al³⁺, e o íon brometo, Br⁻:



Normalmente um não-metal ganhará elétrons suficientes para preencher completamente seu subnível *p* mais externo, fornecendo a configuração eletrônica de um gás nobre. Por exemplo, o átomo de bromo ganha um elétron para preencher seu subnível 4*p*:



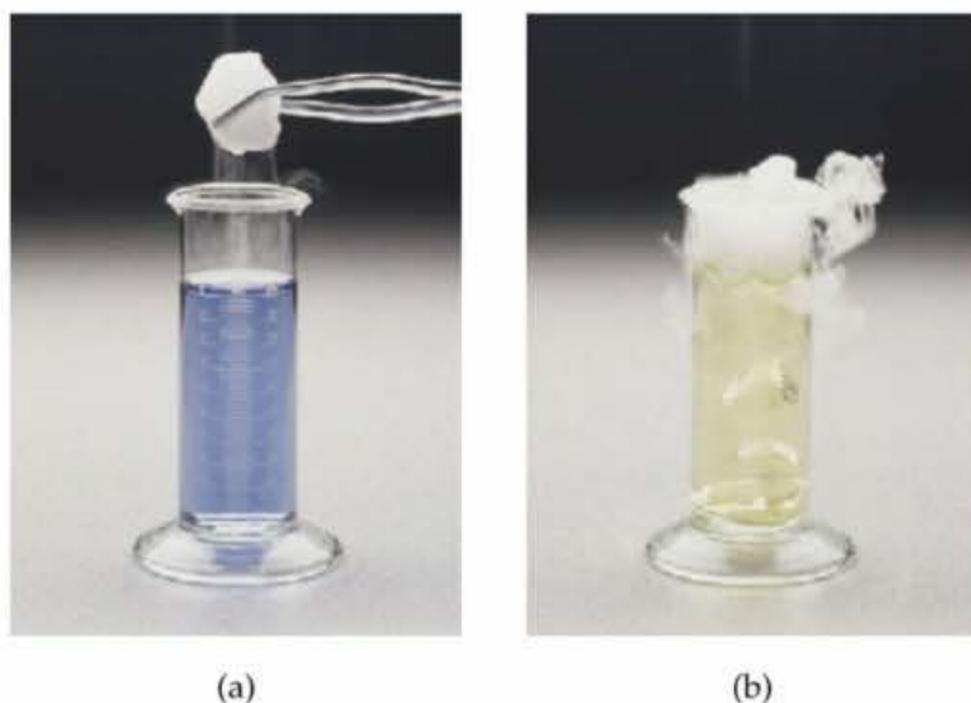


Figura 7.17 A reação de CO_2 com água. (a) A água se faz levemente básica e contém poucas gotas de azul de bromotimol, um indicador de ácido-base que é azul em solução básica. (b) Quando Gelo Seco™, $\text{CO}_2(s)$, é adicionado, a cor muda para amarelo, indicando uma solução ácida. A fumaça branca deve-se às gotículas de água condensadas do ar pelo frio gás de CO_2 .

Os compostos constituídos unicamente de não-metais são substâncias moleculares. Por exemplo, óxidos, haletos e hidretos de não-metais são substâncias moleculares que tendem a ser gases, líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão à temperatura ambiente.

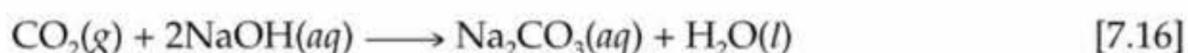
Muitos óxidos não-metálicos são ácidos; os que se dissolvem em água reagem para formar ácidos, como nos seguintes exemplos:

Óxidos não-metálicos + água \longrightarrow ácido



A reação de dióxido de carbono com água (Figura 7.17) responde pela acidez da água carbonatada e, até certo ponto, da água da chuva. Como o enxofre está presente no óleo e no carvão, a combustão desses combustíveis comuns produz dióxido e trióxido de enxofre. Essas substâncias dissolvem-se em água para produzir *chuva ácida*, um dos maiores problemas da poluição em muitas partes do mundo. Como os ácidos, muitos óxidos não-metálicos dissolvem-se em soluções básicas para formar sais:

Óxidos não-metálicos + base \longrightarrow sal + água



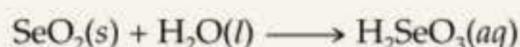
COMO FAZER 7.9

Escreva as equações balanceadas para as reações de dióxido de selênio com (a) água e (b) hidróxido de sódio aquoso.

Solução

Análise e Planejamento: precisamos escrever as equações químicas para as reações de um óxido não-metálico primeiro com água e a seguir com uma base, NaOH. Os óxidos não-metálicos são ácidos, reagindo com água para formar ácidos e com bases para formar sais e água.

Resolução: (a) O dióxido de selênio é SeO_2 . Sua reação com água é semelhante à que ocorre com o dióxido de carbono (Equação 7.14):



(Não importa SeO_2 ser um sólido e CO_2 , um gás; o importante é que ambos são óxidos não-metálicos solúveis em água.)

(b) A reação com o hidróxido de sódio é semelhante à reação resumida na Equação 7.16:



PRATIQUE

Escreva a equação química balanceada para a reação do sólido hexaóxido de tetrafósforo com água.

Resposta: $\text{P}_4\text{O}_6(s) + 6\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_3(aq)$

Metalóides

Os metalóides têm propriedades intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais. Eles podem ter *algumas* propriedades metálicas características, mas faltam outras. Por exemplo, o silício *parece* um metal (Figura 7.18), mas é quebradiço em vez de maleável e pior condutor de calor e eletricidade que os metais são. Vários dos metalóides, mais claramente o silício, são semicondutores elétricos e são os principais elementos usados na fabricação de circuitos integrados e chips de computador.

7.7 Tendências de grupo para os metais ativos

Abordagem de tamanho atômico, energia de ionização, afinidade eletrônica e caráter metálico fornece algumas noções do modo como a tabela periódica pode ser usada para organizar e lembrar fatos. Não apenas os elementos em um grupo possuem similaridades gerais, mas existem também tendências à medida que nos movemos por um grupo ou de um grupo para outro. Nesta seção usaremos a tabela periódica e o conhecimento de configurações eletrônicas para examinar a química dos **metais alcalinos** (grupo 1A) e dos **metais alcalinos terrosos** (grupo 2A).

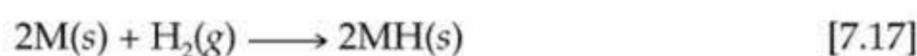
Grupo 1A: os metais alcalinos

Os metais alcalinos são sólidos metálicos maleáveis (Figura 7.19). Todos têm propriedades metálicas características, como brilho metálico prateado e altas condutividades térmicas e elétricas. O nome *alcalino* deriva de uma palavra árabe que significa 'cinzas'. Muitos compostos de sódio e potássio, dois metais alcalinos, foram isolados de cinzas de madeira por químicos antigos.

O sódio e o potássio estão entre os mais abundantes elementos na crosta terrestre, na água do mar e nos sistemas biológicos. Todos nós temos íons sódio no organismo. Entretanto, se ingerimos muito sódio, ele aumenta a pressão sanguínea. O potássio também é predominante no organismo; uma pessoa de 140 libras de massa contém aproximadamente 130 g de potássio, como íon K^+ nos fluidos intracelulares. As plantas necessitam de potássio para crescer e se desenvolver (Figura 7.20).

Algumas das propriedades físicas e químicas dos metais alcalinos são dadas na Tabela 7.4. Os elementos têm baixas densidades e baixos pontos de fusão. Essas propriedades variam de maneira razoavelmente regular com o aumento do número atômico. Podemos ver também algumas das tendências normais à medida que descemos no grupo, como o aumento do raio atômico e a diminuição da primeira energia de ionização. Para cada período da tabela periódica, os metais alcalinos têm menor valor de I_1 (Figura 7.9), que reflete a relativa facilidade com a qual seus elétrons s mais externos podem ser removidos. Como resultado, os metais alcalinos são todos muito reativos, perdendo rapidamente um elétron para formar íons com carga $1+$. (Seção 4.4)

Os metais alcalinos existem na natureza apenas como compostos. Os metais combinam-se diretamente com muitos não-metais. Por exemplo, eles reagem com o hidrogênio para formar hidretos e com o enxofre para formar sulfetos:



(O símbolo M nas equações 7.17 e 7.18 representa qualquer dos metais alcalinos.) Nos hidretos de metais alcalinos (LiH , NaH etc.), o hidrogênio está presente como H^- , chamado **íon hidreto**. O íon hidreto é diferente do íon hidrogênio, H^+ , formado quando um átomo de hidrogênio perde seu elétron.



Figura 7.18 Silício elementar, que é um metalóide. Apesar de ter aparência de metal, o silício é quebradiço e não é bom condutor térmico ou elétrico comparado aos metais. Grandes cristais de silício são separados em finos *wafers*, isto é, em finas placas de silício, para uso em circuitos integrados.



Figura 7.19 O sódio e os outros metais alcalinos são macios o bastante para serem cortados com uma faca. A superfície metálica brilhante rapidamente se embaça quando o sódio reage com o oxigênio do ar.

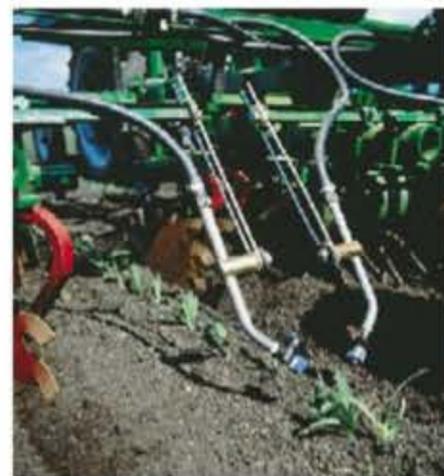


Figura 7.20 Fertilizantes aplicados nessa plantação normalmente contêm grandes quantidades de potássio, fósforo e nitrogênio para atender às necessidades das plantas em crescimento.

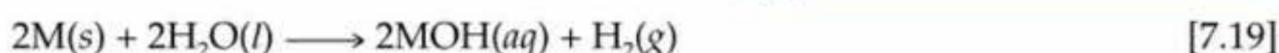
TABELA 7.4 Algumas propriedades dos metais alcalinos

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Lítio	[He]2s ¹	181	0,53	1,34	520
Sódio	[Ne]3s ¹	98	0,97	1,54	496
Potássio	[Ar]4s ¹	63	0,86	1,96	419
Rubídio	[Kr]5s ¹	39	1,53	2,11	403
Césio	[Xe]6s ¹	28	1,88	2,60	376

Os metais alcalinos reagem violentamente com água, produzindo gás hidrogênio e soluções de hidróxidos de metais alcalinos:

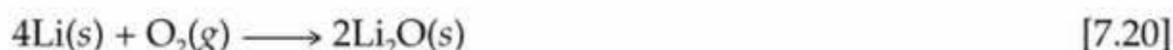


FILME
Sódio e potássio em água

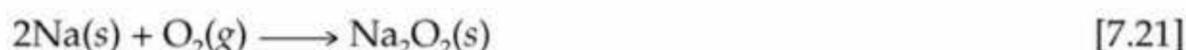


Essas reações são muito exotérmicas. Em muitos casos geram calor suficiente para incendiar o H₂, produzindo fogo ou explosão (Figura 7.21). Essa reação é muito mais violenta para os membros mais pesados do grupo, estando de acordo com as menores capacidades em manter o único elétron de valência.

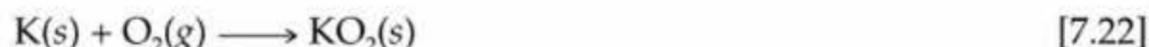
As reações entre os metais alcalinos e o oxigênio são complexas. O oxigênio normalmente reage com metais para formar óxidos metálicos, que contêm o íon O²⁻. De fato, o lítio reage dessa maneira para formar o óxido de lítio, Li₂O:



Todos os outros metais alcalinos, entretanto, reagem com o oxigênio para formar peróxidos metálicos, que contêm íon O₂²⁻. Por exemplo, o sódio forma peróxido de sódio, Na₂O₂:



Surpreendentemente, o potássio, o rubídio e o césio formam também compostos MO₂ que contêm O₂⁻, chamados íons superóxidos. Por exemplo, o potássio forma o superóxido de potássio, KO₂:



Apesar de os íons dos metais alcalinos serem incolores, eles emitem cores características quando colocados em uma chama (Figura 7.22). Os íons dos metais alcalinos são reduzidos a átomos metálicos gasosos na região central da chama. A alta temperatura da chama excita eletronicamente o elétron de valência. O átomo emite energia na forma de luz visível quando retorna ao seu estado fundamental. O sódio produz uma chama amarela por causa da emissão a 589 nm. Esse comprimento de onda é produzido quando o elétron de valência excitado volta do subnível

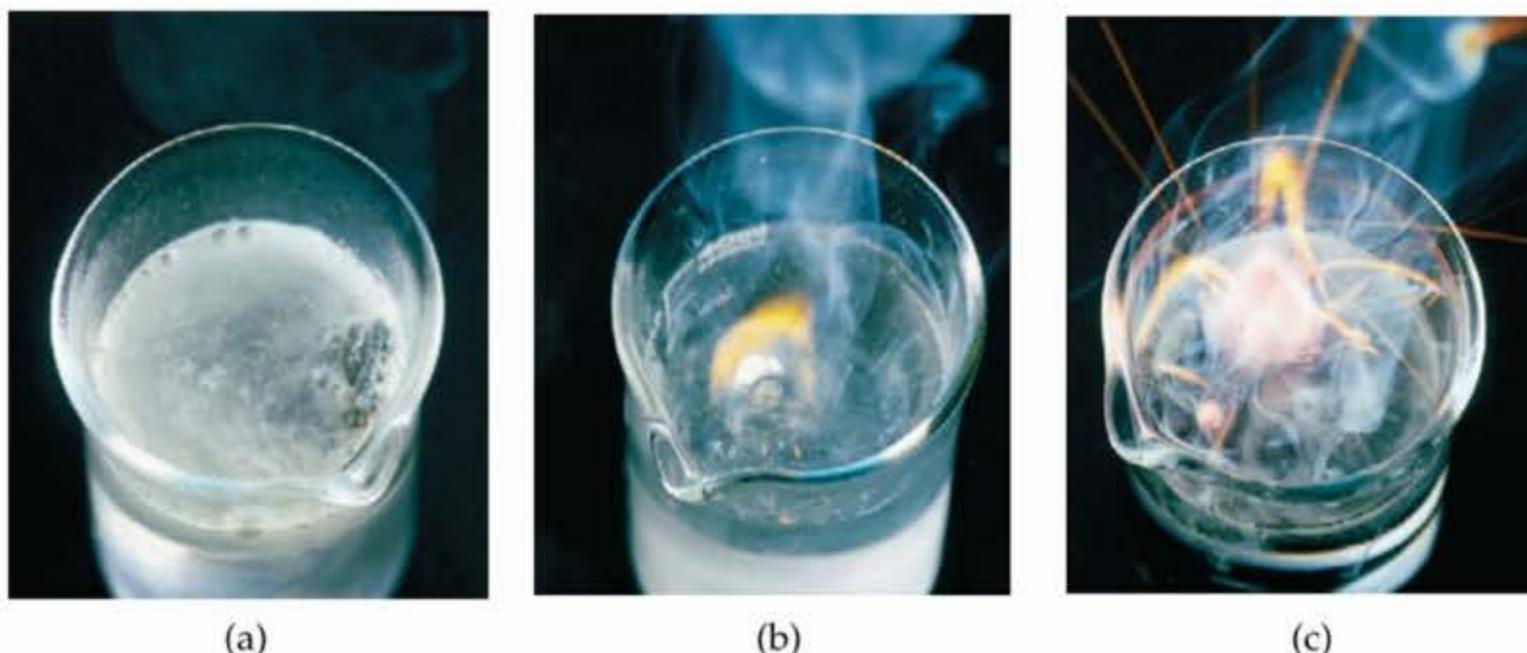


Figura 7.21 Os metais alcalinos reagem vigorosamente com água. (a) A reação do lítio é mostrada pelo borbulhar causado pelo escape de gás hidrogênio. (b) A reação do sódio é mais rápida e tão exotérmica que o gás de hidrogênio produzido se queima no ar. (c) O potássio reage quase explosivamente.

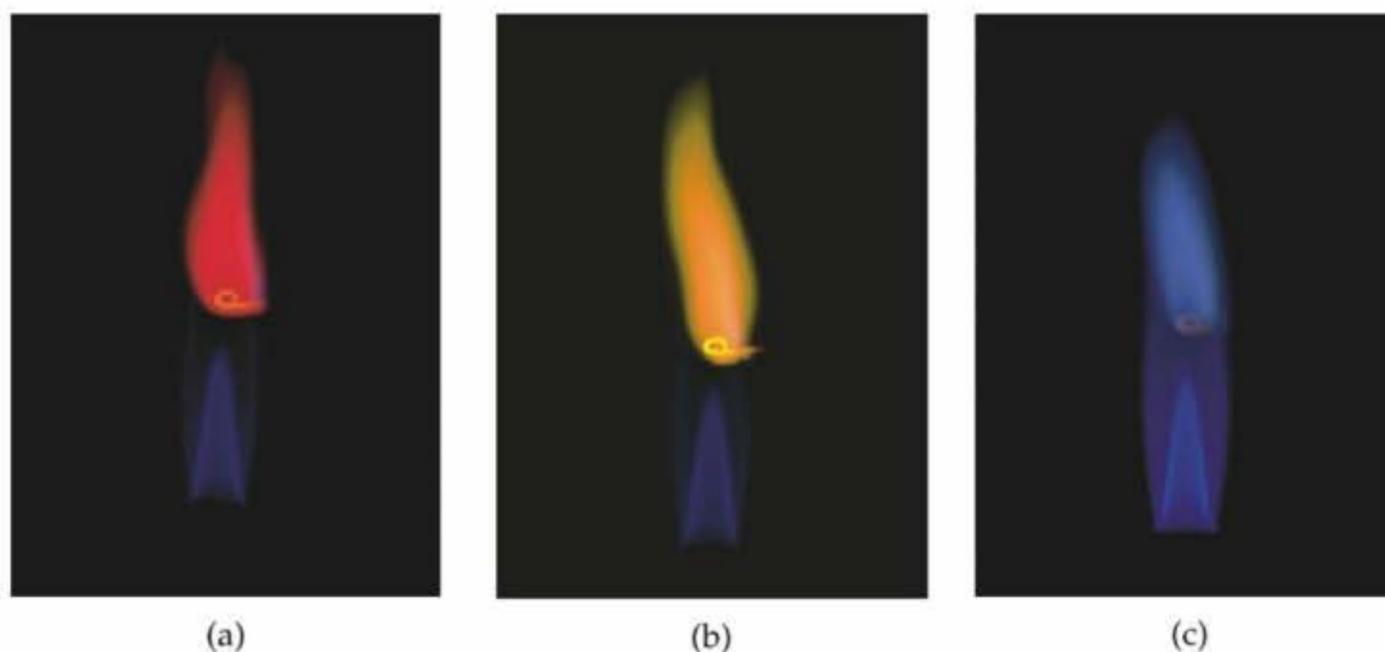


Figura 7.22 O teste de chama para o lítio, o sódio e o potássio revela as seguintes cores características: (a) Li (vermelho carmesim), (b) Na (amarelo) e (c) K (lilás).

$3p$ para o subnível de mais baixa energia, $3s$. A emissão amarela característica do sódio é a base para as lâmpadas de vapor de sódio (Figura 7.23).

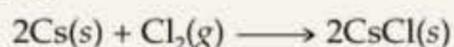
COMO FAZER 7.10

Escreva as equações balanceadas que determinam as reações do césio metálico com: (a) $\text{Cl}_2(\text{g})$; (b) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; (c) $\text{H}_2(\text{g})$.

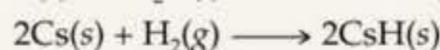
Solução

Análise e Planejamento: o césio é um metal alcalino. Esperamos, portanto, sua química ser dominada pela oxidação do metal a íons Cs^+ . Além disso, identificamos que o césio está bem abaixo na tabela periódica, o que significa que ele estará entre os mais ativos de todos os metais e provavelmente reagirá com as três substâncias listadas.

Resolução: a reação entre o Cs e o Cl_2 é uma reação de combinação simples entre dois elementos, um metal e um não-metal, formando o composto iônico CsCl :



Por analogia com as equações 7.19 e 7.17, respectivamente, vemos que as reações do césio com a água e com o hidrogênio acontecem como a seguir:



Em cada caso o césio forma um íon Cs^+ em seus compostos. Os íons cloreto (Cl^-), hidróxido (OH^-) e hidreto (H^-) são todos íons 1^- ; logo, os produtos finais têm estequiometria 1:1 com o Cs^+ .

PRATIQUE

Escreva a equação balanceada que determina os produtos da reação entre o potássio metálico e o enxofre elementar.

Resposta: $2\text{K}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow \text{K}_2\text{S}(\text{s})$

Figura 7.23 Lâmpadas de vapor de sódio, usadas para iluminação comercial e de estradas, têm brilho amarelo devido à emissão dos átomos de sódio excitados.





A química e a vida O improvável desenvolvimento de drogas de lítio

Os íons dos metais alcalinos tendem a ter um papel nada empolgante na maioria das reações químicas na química em geral. Todos os sais dos íons dos metais alcalinos são solúveis; e os íons são espectadores na maioria das reações aquosas (exceto aqueles envolvendo os metais alcalinos em sua forma elementar, como na Equação 7.19).

Contudo, os íons dos metais alcalinos têm papel importante na fisiologia humana. Os íons de sódio e potássio são importantes componentes do plasma sanguíneo e do fluido intracelular, respectivamente, com concentrações médias de 0,1 mol/L. Esses eletrólitos servem como transportadores de cargas vitais para a função celular normal e são dois dos principais íons envolvidos na regulação do coração.

Em contraste, o íon de lítio (Li^+) não tem nenhuma função conhecida na fisiologia humana normal. Entretanto, desde a descoberta do lítio em 1817 pensava-se que os sais do elemento possuíam quase poderes místicos de cura; havia até sugestões de que ele era um ingrediente das antigas fórmulas da 'fonte da juventude'. Em 1927, o Sr. C. L. Grigg começou a divulgar um refrigerante que continha lítio com o esquisito nome 'Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda'. Grigg logo deu à sua bebida litiada um nome bem mais simples: Seven-Up® (Figura 7.24).

Por causa de preocupações da Food and Drug Administration (órgão do governo norte-americano que fiscaliza a comercialização de medicamentos e alimentos), o lítio foi retirado do Seven-Up® no início dos anos 50. Quase ao mesmo tempo, descobriu-se que o íon de lítio tem notável efeito terapêutico na desordem mental chamada *desordem bipolar efetiva*, ou *doença maníaco-depressiva*. Mais de 1 milhão de americanos sofrem dessa psicose, experimentando severas alterações de humor, de profunda depressão à euforia. O íon de lítio atenua essas alterações de estado, permitindo ao paciente atuar mais efetivamente em sua vida diária.

A ação antipsicótica do Li^+ foi descoberta por acidente no final dos anos 40 por um psiquiatra australiano, John Cade. Cade estava pesquisando o uso do ácido úrico — um componente da urina — para o tratamento da doença maníaco-



Figura 7.24 O refrigerante Seven-Up® continha originalmente citrato de lítio, o sal de lítio do ácido cítrico. Alegava-se que o lítio dava à bebida benefícios saudáveis, incluindo 'excesso de energia, entusiasmo, pele bonita, cabelos e olhos com brilho!' O lítio foi retirado da bebida no início dos anos 50, aproximadamente na mesma época em que a ação antipsicótica do Li^+ foi descoberta.

depressiva. Ele administrou o ácido em animais doentes de laboratório na forma de seu sal mais solúvel, urato de lítio, e observou que muitos dos sintomas maníacos pareciam ter desaparecido. Estudos posteriores mostraram que o ácido úrico não tem nenhum papel nos efeitos terapêuticos observados; os responsáveis eram na realidade os íons de Li^+ . Como a overdose de lítio pode causar severos efeitos colaterais em humanos, inclusive a morte, os sais de lítio não foram aprovados como drogas antipsicóticas para humanos até 1970. Hoje o Li^+ é comumente administrado via oral na forma de $\text{Li}_2\text{CO}_3(s)$. As drogas de lítio são eficientes para cerca de 70% dos pacientes maníaco-depressivos que as ingerem.

Nesta era de sofisticados projetos de drogas e biotecnologia, o simples íon de lítio é ainda o mais eficiente no tratamento de desordem psicológica destrutiva. Notavelmente, apesar de pesquisas intensivas, os cientistas ainda não compreendem totalmente a ação bioquímica do lítio que o leva a ter efeitos terapêuticos.

Grupo 2A: os metais alcalinos terrosos

Como os metais alcalinos, os elementos do grupo 2A são todos sólidos com propriedades metálicas típicas, algumas das quais estão relacionadas na Tabela 7.5. Comparados com os metais alcalinos, os metais alcalinos terrosos são mais duros e mais densos, fundindo-se a temperaturas mais altas.

As primeiras energias de ionização dos metais alcalinos terrosos são baixas, mas não tão baixas como as dos metais alcalinos. Conseqüentemente, os metais alcalinos terrosos são menos reativos que seus vizinhos, os metais alcalinos. Como observamos na Seção 7.4, a facilidade com que os elementos perdem elétrons diminui à medida que vamos da esquerda para a direita na tabela periódica e aumenta quando descemos um grupo. Portanto, o berílio e o magnésio, os membros mais leves do grupo, são os menos reativos.

A tendência no aumento da reatividade em um grupo é mostrada pelo comportamento dos elementos mediante água. O berílio não reage com água ou vapor de água, mesmo quando muito aquecidos. O magnésio não reage com água líquida, mas reage com vapor de água para formar óxido de magnésio e hidrogênio:

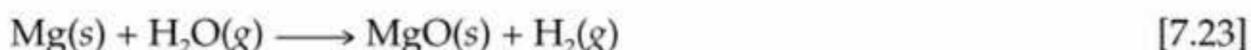




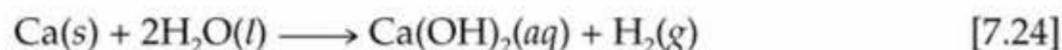
Figura 7.25 O cálcio metálico reage com água para formar gás hidrogênio e hidróxido de cálcio aquoso, $\text{Ca(OH)}_2(aq)$.



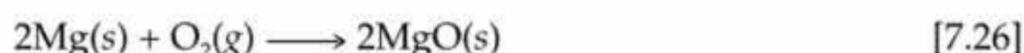
Figura 7.26 Essa fotografia de raios X mostra a estrutura óssea da mão humana. O principal mineral nos ossos e nos dentes é a hidroxapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, na qual o cálcio está presente como Ca^{2+} .

um cerne rochoso rodeado por uma camada grossa de hidrogênio metálico. O hidrogênio metálico é, por sua vez, rodeado por uma camada de hidrogênio molecular com o hidrogênio gasoso aparecendo acima dele junto à superfície.

O cálcio e os elementos abaixo dele reagem rapidamente com água à temperatura ambiente (apesar de mais lentamente que os metais alcalinos adjacentes a eles na tabela periódica), como mostrado na Figura 7.25:



As duas reações anteriores ilustram o padrão dominante na reatividade dos metais alcalinos terrosos — a tendência de perder seus dois elétrons s mais externos e formar íons $2+$. Por exemplo, o magnésio reage com o cloro à temperatura ambiente para formar MgCl_2 e se queima com um brilho ofuscante no ar para produzir MgO (Figura 3.5):



Na presença de O_2 , o magnésio metálico é protegido dos produtos químicos por uma camada superficial fina de MgO insolúvel em água. Assim, ainda que esteja alto na série de atividade (Seção 4.4), o Mg pode ser incorporado em ligas estruturais leves usadas, por exemplo, em rodas de automóveis. Os metais alcalinos terrosos mais pesados (Ca , Sr e Ba) são ainda mais reativos que o magnésio diante de não-metais.

Os íons dos metais alcalinos terrosos mais pesados fornecem cores características quando fortemente aquecidos em uma chama. A chama colorida produzida pelo cálcio é cor de tijolo; a do estrôncio; carmesim, e a do bário, verde. Os sais de estrôncio produzem a cor vermelho-brilhante em fogos de artifício e os sais de bário produzem a cor verde.

Tanto o magnésio quanto o cálcio são essenciais aos organismos vivos (Figura 2.24). O cálcio é importante principalmente para o crescimento e a manutenção de ossos e dentes (Figura 7.26). Nos humanos, 99% do cálcio é encontrado no sistema esquelético.

7.8 Tendências de grupo para alguns não-metais

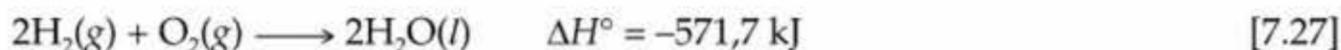
Hidrogênio

O hidrogênio, o primeiro elemento da tabela periódica, tem configuração eletrônica $1s^1$ e é, geralmente, colocado acima dos metais alcalinos. Entretanto, ele não pertence verdadeiramente a nenhum grupo em particular. Diferentemente dos metais alcalinos, o hidrogênio é um não-metal encontrado na natureza como um gás diatômico incolor, $\text{H}_2(g)$, sob muitas condições. Todavia, o hidrogênio pode ser metálico a pressões extremamente altas. Acredita-se, por exemplo, que os interiores dos planetas Júpiter e Saturno consistam em

TABELA 7.5 Algumas propriedades dos metais alcalinos terrosos

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade (g/cm^3)	Raio atômico (\AA)	I_1 (kJ/mol)
Berílio	$[\text{He}]2s^2$	1.287	1,85	0,90	899
Magnésio	$[\text{Ne}]3s^2$	650	1,74	1,30	738
Cálcio	$[\text{Ar}]4s^2$	842	1,54	1,74	590
Estrôncio	$[\text{Kr}]5s^2$	777	2,63	1,92	549
Bário	$[\text{Xe}]6s^2$	727	3,51	2,15	503

Devido à ausência completa de blindagem nuclear do seu único elétron, a energia de ionização do hidrogênio, 1.312 kJ/mol, é marcadamente mais alta que as dos metais alcalinos. Na realidade, é comparável aos valores de I_1 de outros não-metais, como o oxigênio e o cloro. Como resultado, o hidrogênio tem menor tendência a perder elétron que os metais alcalinos. Enquanto os metais alcalinos facilmente perdem seus elétrons de valência para os não-metais, a fim de formar compostos iônicos, o hidrogênio compartilha seu elétron com não-metais, formando compostos moleculares. As reações entre hidrogênio e não-metais podem ser bastante exotérmicas, como evidenciado pela reação de combustão entre o hidrogênio e o oxigênio para formar água (Figura 5.14):



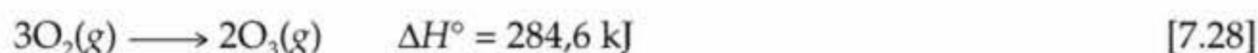
Vimos também (Equação 7.17) que o hidrogênio reage com metais ativos para formar hidretos metálicos sólidos, que contêm o íon hidreto, H^- . O fato de o hidrogênio poder ganhar um elétron ilustra ainda mais o fato de ele não ser um membro verdadeiro da família dos metais alcalinos. Na realidade, isso sugere uma pequena semelhança entre o hidrogênio e os halogênios.

Apesar da tendência do hidrogênio em formar ligações covalentes e da sua habilidade em ganhar elétrons, o hidrogênio pode perder, e de fato perde, elétron para formar um cátion. Na verdade, a química em solução aquosa do hidrogênio é dominada pelo íon $\text{H}^+(\text{aq})$, que encontramos no Capítulo 4. Estudaremos esse importante íon mais detalhadamente no Capítulo 16.

Grupo 6A: o grupo do oxigênio

À proporção que descemos no grupo 6A, existe uma mudança de caráter metálico para não-metálico. O oxigênio, o enxofre e o selênio são não-metais típicos. O telúrio tem algumas propriedades metálicas e é classificado como metalóide. O polônio, radioativo e bastante raro, é um metal. O oxigênio é um gás incolor à temperatura ambiente; todos os outros são sólidos. Algumas propriedades físicas dos elementos do grupo 6A são dadas na Tabela 7.6.

Como vimos na Seção 2.6, o oxigênio é encontrado em duas formas moleculares, O_2 e O_3 . A forma O_2 é a mais comum. As pessoas geralmente se referem a O_2 como 'oxigênio', apesar de o nome *dioxigênio* ser mais representativo. A forma O_3 é chamada **ozônio**. As duas formas do oxigênio são exemplos de *alótropos*. Os alótropos são diferentes formas do mesmo elemento no mesmo estado. (Nesse caso, as duas formas são gases.) Aproximadamente 21% do ar seco compõe-se de moléculas de O_2 . O ozônio, que é tóxico e tem cheiro pungente, está presente em quantidades muito pequenas na parte mais alta da atmosfera e no ar poluído. É também formado a partir do O_2 em descargas elétricas, como relâmpagos:



Essa reação é endotérmica, de forma que O_3 é menos estável que O_2 .

O oxigênio apresenta grande tendência em atrair elétrons de outros elementos (para *oxidá-los*). O oxigênio nas combinações com os metais está quase sempre presente como o íon óxido, O^{2-} . Esse íon tem configuração de gás nobre e é particularmente estável. Como visto na Equação 7.27, a formação de óxidos não-metálicos é também muito freqüentemente exotérmica e, portanto, energeticamente favorável.

Na nossa abordagem sobre os metais alcalinos observamos dois ânions menos comuns do oxigênio, a saber, os íons peróxido (O_2^{2-}) e o superóxido (O_2^-). Os compostos desses íons normalmente reagem com eles mesmos para produzir um óxido e O_2 . Por exemplo, peróxido de hidrogênio aquoso, H_2O_2 , decompõe-se lentamente em água e O_2 à temperatura ambiente:

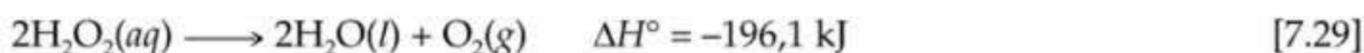


TABELA 7.6 Algumas propriedades dos elementos do grupo 6A

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Oxigênio	[He] $2s^2 2p^4$	-218	1,43 g/L	0,73	1.314
Enxofre	[Ne] $3s^2 3p^4$	115	1,96 g/cm ³	1,02	1.000
Selênio	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	221	4,82 g/cm ³	1,16	941
Telúrio	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	450	6,24 g/cm ³	1,35	869
Polônio	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 5p^4$	254	9,2 g/cm ³	1,9	812

Por essa razão as garrafas de peróxido de hidrogênio são fechadas com tampas que facilitam a liberação do $O_2(g)$ produzido, antes que a pressão interna torne-se muito alta (Figura 7.27).

Depois do oxigênio, o elemento mais importante do grupo 6A é o enxofre. O enxofre também existe em várias formas alotrópicas; a mais comum e mais estável delas é o sólido amarelo com fórmula molecular S_8 . Essa molécula constitui-se de um anel de oito membros de átomos de enxofre, como mostrado na Figura 7.28. Ainda que o enxofre sólido seja formado por anéis S_8 , geralmente escrevemos apenas $S(s)$ nas equações químicas para simplificar os coeficientes.

De forma análoga ao oxigênio, o enxofre tem tendência em ganhar elétrons de outros elementos para formar sulfetos, os quais contêm o íon S^{2-} . Na realidade, a maior parte do enxofre na natureza é encontrada na forma de sulfetos metálicos. Uma vez que o enxofre está abaixo do oxigênio na tabela periódica, a tendência para formar ânions sulfeto não é tão grande quanto a tendência do oxigênio em formar íons óxido. Como resultado, a química do enxofre é mais complexa que a do oxigênio. Na realidade, o enxofre e seus compostos (incluindo os do carvão e do petróleo) podem ser queimados em presença de oxigênio. O produto principal é o dióxido de enxofre, um poluente importante (Seção 18.4):



Grupo 7A: os halogênios

Os elementos do grupo 7A são conhecidos como **halogênios**, da palavra grega *halos* e *gennao*, que significa 'formadores de sal'. Algumas das propriedades desses elementos são dadas na Tabela 7.7. O astato, extremamente raro e radioativo, foi omitido, porque muitas de suas propriedades ainda não são conhecidas.

Ao contrário dos elementos do grupo 6A, todos os halogênios são tipicamente não-metals. Seus pontos de fusão e ebulição aumentam com o aumento do número atômico. O flúor e o cloro são gases à temperatura ambiente, o bromo é um líquido e o iodo, um sólido. Cada elemento consiste em moléculas diatômicas: F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 . O flúor é um gás amarelo pálido; o cloro é um gás verde-amarelado; o bromo é um líquido marrom-avermelhado e forma rapidamente um vapor também marrom-avermelhado; e o iodo sólido é preto-acinzentado e forma rapidamente um vapor violeta (Figura 7.29).

Os halogênios têm afinidades eletrônicas altamente negativas (Figura 7.11). Portanto, não é surpreendente que a química dos halogênios seja dominada pela tendência em ganhar elétrons de outros elementos para formar íons haletos, X^- . (Em muitas equações o X é usado para indicar qualquer um dos halogênios.) O flúor e o cloro são mais reativos que o bromo e o iodo. Na realidade, o flúor remove elétrons de quase todas as substâncias com as quais entra em contato, incluindo a água, geralmente fazendo-se de maneira muito exotérmica, como nos seguintes exemplos:

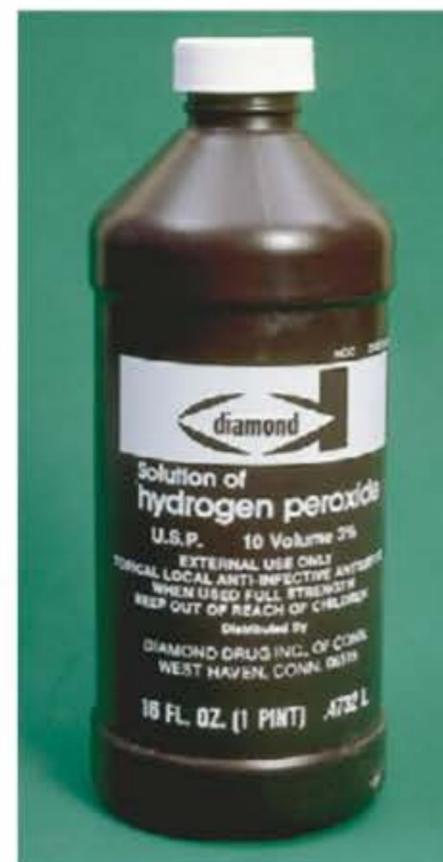


Figura 7.27 Garrafas de peróxido de hidrogênio são fechadas com tampas que permitem que qualquer excesso de pressão de $O_2(g)$ seja liberado da garrafa. Peróxido de hidrogênio é normalmente acondicionado em garrafas de cor escura ou opacas para se minimizar a exposição à luz, que acelera sua decomposição.

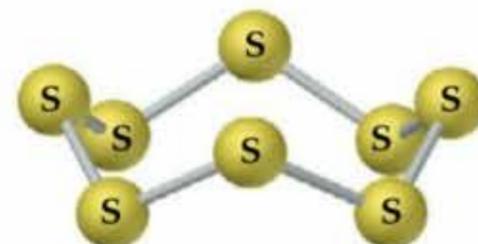


Figura 7.28 Estrutura de moléculas de S_8 , como a encontrada na forma alotrópica mais comum do enxofre à temperatura ambiente.

TABELA 7.7 Algumas propriedades dos halogênios

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de fusão (°C)	Densidade	Raio atômico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Flúor	$[He]2s^2 2p^5$	-220	1,69 g/L	0,71	1.681
Cloro	$[Ne]3s^2 3p^5$	-102	3,21 g/L	0,99	1.251
Bromo	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$	-7,3	3,12 g/cm ³	1,14	1.140
Iodo	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	114	4,93 g/cm ³	1,33	1.008

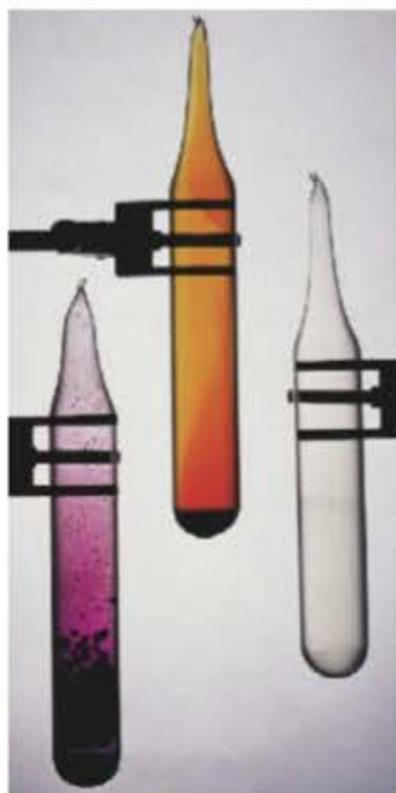


Figura 7.29 Iodo (I_2), bromo (Br_2) e cloro (Cl_2), da esquerda para a direita.

Como resultado, o gás flúor é difícil e perigoso de se usar no laboratório, necessitando de aparelhos especiais.

Dos halogênios, o cloro é o mais usado industrialmente. Em 2001 sua produção total foi de 12,3 bilhões de quilogramas, tornando-se o oitavo produto químico mais produzido nos Estados Unidos. Ao contrário do flúor, o cloro reage lentamente com água para formar soluções aquosas relativamente estáveis de HCl e HOCl (ácido hipocloroso):



O cloro é normalmente adicionado à água potável e a piscinas, onde o HOCl(aq) formado serve como desinfetante.

Os halogênios reagem diretamente com a maioria dos metais para formar haletos iônicos. Os halogênios reagem também com o hidrogênio para formar haletos de hidrogênio gasosos:



Esses compostos são todos muito solúveis em água e dissolvem-se para formar os ácidos halídricos. Como abordado na Seção 4.3, HCl(aq), HBr(aq) e HI(aq) são ácidos fortes, enquanto o HF(aq) é um ácido fraco.

Grupo 8A: os gases nobres

Os elementos do grupo 8A, conhecidos como **gases nobres**, são todos não-metais, gases à temperatura ambiente. Eles são todos *monoatômicos* (isto é, consistem de átomos únicos em vez de moléculas). Algumas propriedades físicas dos gases nobres estão relacionadas na Tabela 7.8. A alta radioatividade do Rn tem inibido o estudo de sua química.

Os gases nobres têm os subníveis *s* e *p* completamente preenchidos. Todos os elementos do grupo 8A têm energias de ionização muito grandes e vemos o decréscimo previsto conforme descemos no grupo. Uma vez que os gases nobres possuem configurações eletrônicas tão estáveis, eles são excepcionalmente não-reativos. Na realidade, até o início dos anos 60 os elementos eram chamados *gases inertes* porque se pensava que eles eram incapazes de formar compostos químicos. Em 1962 Neil Bartlett, na Universidade de British Columbia, inferiu que a energia de ionização do Xe seria baixa o suficiente para permiti-lo formar compostos. Para que isso acontecesse, o Xe teria de reagir com uma substância com habilidade extremamente alta para remover elétrons de outras substâncias, como o flúor. Bartlett sintetizou o primeiro composto de gás nobre combinando o Xe com o composto contendo flúor, PtF₆. O xenônio reage também diretamente com F₂(g) para formar os compostos moleculares XeF₂, XeF₄ e XeF₆ (Figura 7.30). O criptônio tem valor de *I*₁ mais alto que o xenônio, sendo, portanto, menos reativo. Na realidade, apenas um único composto estável de criptônio é conhecido, KrF₂. Em 2000, cientistas finlandeses anunciaram a obtenção da molécula HArF, estável apenas a baixas temperaturas.



FILME

Propriedades físicas dos halogênios



Figura 7.30 Cristais de XeF₄, um dos poucos compostos que contêm um elemento do grupo 8A.

TABELA 7.8 Algumas propriedades dos gases nobres

Elemento	Configuração eletrônica	Ponto de ebulição (K)	Densidade (g/L)	Raio atômico* (Å)	<i>I</i> ₁ (kJ/mol)
Hélio	1s ²	4,2	0,18	0,32	2.372
Neônio	[He]2s ² 2p ⁶	27,1	0,90	0,69	2.081
Argônio	[Ne]3s ² 3p ⁶	87,3	1,78	0,97	1.521
Criptônio	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	120	3,75	1,10	1.351
Xenônio	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	165	5,90	1,30	1.170
Radônio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	211	9,73	—	1.037

* Apenas os gases nobres mais pesados formam compostos químicos. Assim, os raios atômicos para os gases nobres têm valores estimados.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

(a) Os raios covalentes do tálio (Tl) e do chumbo (Pb) são 1,48 Å e 1,47 Å, respectivamente. Usando esses valores e os da Figura 7.5, determine o raio covalente do elemento bismuto (Bi). Justifique sua resposta.

(b) Qual a razão para o aumento geral nos raios atômicos dos elementos quando descemos no grupo 5A?

(c) Um uso importante do bismuto tem sido como ingrediente em ligas metálicas de baixa fusão, como as usadas em sistemas de alarme de esguichos contra incêndios e em máquinas tipográficas. O elemento em si é um sólido branco cristalino e quebradiço. Como essas características se encaixam no fato de o bismuto estar no mesmo grupo periódico de elementos não-metálicos, como nitrogênio e fósforo?

(d) Bi_2O_3 é um óxido básico. Escreva uma equação química balanceada para sua reação com ácido nítrico diluído. Se 6,77 g de Bi_2O_3 são dissolvidos em solução ácida diluída para perfazer 500 mL de solução, qual é a concentração em quantidade de matéria da solução do íon Bi^{3+} ?

(e) ^{209}Bi é o isótopo estável mais pesado de todos os elementos. Quantos prótons e nêutrons estão presentes nesse núcleo?

(f) A densidade do Bi a 25 °C é 9,808 g/cm³. Quantos átomos de bismuto estão presentes em um cubo do elemento que tem 5,00 cm de aresta? Qual a quantidade de matéria do elemento presente?

Solução (a) Observe que existe um aumento muito constante nos raios dos elementos no período anterior ao que estamos considerando, isto é, na série In-Sn-Sb. É razoável esperar uma diminuição de aproximadamente 0,02 Å passando-se do Pb para o Bi, levando a um valor estimado de 1,45 Å. O valor tabelado é 1,46 Å.

(b) O aumento geral nos raios com o aumento do número atômico dos elementos do grupo 5A ocorre porque níveis adicionais de elétrons são adicionados, com aumentos correspondentes na carga nuclear. Os elétrons de cerne em cada caso blindam mais fortemente, do núcleo, os elétrons mais externos, de forma que a carga nuclear efetiva não varia muito à proporção que os números atômicos ficam maiores. Entretanto, o número quântico principal, n , dos elétrons mais externos aumenta constantemente, com um correspondente aumento nos raios dos orbitais.

(c) O contraste entre as propriedades do bismuto e as do nitrogênio e do fósforo ilustra a regra geral de que existe uma tendência ao aumento do caráter metálico à proporção que descemos em determinado grupo. Na realidade, o bismuto é um metal. O caráter metálico pronunciado ocorre porque os elétrons mais externos são mais rapidamente perdidos ao se ligar, tendência que está consistente com a energia mais baixa de ionização.

(d) Seguindo o procedimento descrito na Seção 4.2 para escrever equações moleculares e iônicas, temos o seguinte:

Equação molecular:



Equação iônica simplificada:



Na equação iônica simplificada, o ácido nítrico é um ácido forte e o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, um sal solúvel; logo, precisamos mostrar apenas a reação do sólido com o íon hidrogênio formando íon $\text{Bi}^{3+}(aq)$ e água.

Para calcular a concentração da solução, procedemos como a seguir (Seção 4.5):

$$\frac{6,77 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3}{0,500 \text{ L de solução}} \times \frac{1 \text{ mol de Bi}_2\text{O}_3}{466,0 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mols de Bi}^{3+}}{1 \text{ mol de Bi}_2\text{O}_3} = \frac{0,0581 \text{ mol de Bi}^{3+}}{\text{L de solução}} = 0,0581 \text{ M}$$

(e) Podemos proceder como na Seção 2.3. O bismuto é o elemento 83; existem, portanto, 83 prótons no núcleo. Uma vez que o número de massa atômica é 209, existem 209 – 83 = 126 nêutrons no núcleo.

(f) Procederemos como nas Seções 1.4 e 3.4: o volume do cubo é $(5,00)^3 \text{ cm}^3 = 125 \text{ cm}^3$. Assim, temos:

$$125 \text{ cm}^3 \text{ Bi} \times \frac{9,780 \text{ g de Bi}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol de Bi}}{209,0 \text{ g de Bi}} = 5,87 \text{ mols de Bi}$$

$$5,87 \text{ mols de Bi} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ átomos de Bi}}{1 \text{ mol de Bi}} = 3,54 \times 10^{24} \text{ átomos de Bi}$$

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 7.1 A tabela periódica foi desenvolvida primeiro por Mendeleev e Meyer, baseada nas similaridades das propriedades químicas e físicas exibidas por certos elementos. Moseley estabeleceu que cada elemento tem número atômico único, o que adicionou mais ordem à tabela periódica. Agora reconhecemos que os elementos na mesma coluna da tabe-

la periódica têm o mesmo número de elétrons nos **orbitais de valência**. Essa semelhança na estrutura eletrônica de valência leva às semelhanças entre os elementos em um mesmo grupo. As diferenças entre os elementos no mesmo grupo surgem em razão de seus orbitais de valência estarem em níveis diferentes.

Seção 7.2 Muitas propriedades dos átomos são relativas à distância média dos elétrons mais externos ao núcleo e à **carga nuclear efetiva** que esses elétrons sofrem. Os elétrons mais internos são muito eficientes em blindar os elétrons mais externos da carga total do núcleo, enquanto os elétrons em um mesmo nível não blindam uns aos outros de maneira muito eficaz. Como resultado, a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais externos aumenta à medida que nos movemos da esquerda para a direita em um período.

Seção 7.3 O tamanho de um átomo pode ser estimado por **raio covalente**, com base em medidas das distâncias que separam os átomos em seus compostos químicos. Em geral, os raios atômicos aumentam enquanto descemos em uma coluna na tabela periódica e diminui à medida que vamos da esquerda para a direita em um período.

Os cátions são menores que os átomos que lhes dão origem; os ânions são maiores que os átomos que lhes dão origem. Para íons de mesma carga, o tamanho aumenta quando descemos em uma coluna da tabela periódica. Uma **série isoeletrônica** é uma série de íons que têm o mesmo número de elétrons. Para tais séries, o tamanho diminui com o aumento da carga nuclear à medida que os elétrons são atraídos mais fortemente pelo núcleo.

Seção 7.4 A primeira **energia de ionização** de um átomo é a energia mínima necessária para remover um elétron do átomo na fase gasosa, formando um cátion. A segunda energia de ionização é a energia necessária para remover um segundo elétron do átomo, e assim por diante. As energias de ionização mostram aumento acentuado depois que todos os elétrons de valência foram removidos, por causa da maior carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons mais internos. As primeiras energias de ionização dos elementos mostram tendências periódicas opostas às vistas para os raios atômicos, com átomos menores tendo maiores primeiras energias de ionização. Portanto, as primeiras energias de ionização diminuem à proporção que passamos da esquerda para a direita em um período.

Podemos escrever as configurações eletrônicas para os íons escrevendo primeiro a configuração eletrônica do átomo neutro, em seguida removendo ou adicionando o número apropriado de elétrons. Os elétrons são removidos primeiro dos orbitais com o maior valor de n . Os elétrons são adicionados aos orbitais com os menores valores de n .

Seção 7.5 A **afinidade eletrônica** de um elemento é a variação de energia na adição de um elétron a um átomo na fase gasosa, formando um ânion. Uma afinidade eletrônica negativa significa que o ânion é estável; uma afinidade eletrônica positiva significa que o ânion não será formado prontamente. Em geral, as afinidades eletrônicas tornam-se mais negativas à medida que vamos da esquerda para a direita na tabela periódica. Os halo-

gênios têm as afinidades eletrônicas mais negativas. As afinidades eletrônicas dos gases nobres são todas positivas porque o elétron adicionado ocuparia um novo subnível de energia mais alta.

Seção 7.6 Os elementos podem ser categorizados como metais, não-metais e metalóides. A maioria dos elementos são metais; eles ocupam o lado esquerdo e o meio da tabela periódica. Os metalóides ocupam uma banda estreita entre os metais e os não-metais. A tendência de um elemento exibir as propriedades de metais, chamada **caráter metálico**, aumenta à medida que descemos em uma coluna e diminui à medida que passamos da esquerda para a direita em um período.

Os metais têm brilho característico e são bons condutores de calor e eletricidade. Quando os metais reagem com não-metais, os átomos metálicos são oxidados em cátions e geralmente formam substâncias iônicas. A maioria dos óxidos metálicos é básica; eles reagem com ácidos para formar sais e água.

Os não-metais não têm brilho metálico e são maus condutores de calor e eletricidade. Vários são gases à temperatura ambiente. Os compostos constituídos unicamente de não-metais são normalmente moleculares. Os não-metais em geral formam ânions em suas reações com metais. Os óxidos não-metálicos são ácidos e reagem com bases para formar sais e água. Os metalóides têm propriedades intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais.

Seção 7.7 As propriedades periódicas dos elementos podem ajudar-nos a entender as propriedades dos grupos dos elementos representativos. Os **metais alcalinos** (grupo 1A) são metais maleáveis com densidades baixas e também baixos pontos de fusão. Eles têm as mais baixas energias de ionização de todos os elementos. Como resultado, são muito reativos diante de não-metais, perdendo facilmente seus elétrons s mais externos para formar íons $1+$. Os **metais alcalinos terrosos** (grupo 2A) são mais duros e mais densos e têm pontos de fusão maiores que os dos metais alcalinos. Eles também são muito reativos mediante não-metais, apesar de não serem tão reativos quanto os metais alcalinos. Os metais alcalinos terrosos perdem facilmente seus dois elétrons s mais externos para formar íons $2+$. Tanto os metais alcalinos quanto os alcalinos terrosos reagem com o hidrogênio para formar substâncias iônicas que contêm o **íon hidreto**, H^- .

Seção 7.8 O hidrogênio é um não-metal com propriedades distintas das de qualquer outro grupo da tabela periódica. Ele forma compostos moleculares com outros não-metais, com o oxigênio e com os halogênios.

O oxigênio e o enxofre são os mais importantes elementos do grupo 6A. O oxigênio é normalmente encontrado como uma molécula diatômica. O **ozônio**, O_3 , é um importante alótropo do oxigênio. O oxigênio tem forte tendência para ganhar elétrons de outros elementos, assim oxidando-os. Na combinação com os me-

tais, o oxigênio é normalmente encontrado como o íon óxido, O^{2-} , apesar de sais do íon peróxido, O_2^{2-} , e do íon superóxido, O_2^- , serem algumas vezes formados. O enxofre elementar é mais comumente encontrado como moléculas de S_8 . Na combinação com os metais, ele é mais freqüentemente achado como o íon sulfeto, S^{2-} .

Os **halogênios** (grupo 7A) são não-metais que existem como moléculas diatômicas. Os halogênios têm as afinidades eletrônicas mais negativas de todos os ele-

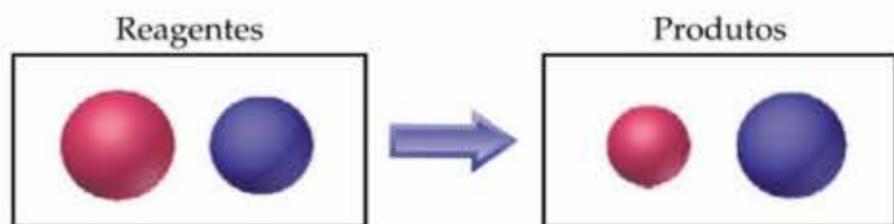
mentos. Portanto, sua química é dominada pela tendência em formar íons $1-$, especialmente em reações com metais.

Os **gases nobres** (grupo 8A) são não-metais que existem como gases monoatômicos. Eles são não reativos porque têm seus subníveis s e p totalmente preenchidos. Apenas os gases nobres mais pesados são conhecidos por formar compostos e formam apenas com os não-metais mais ativos, como o flúor.

Exercícios

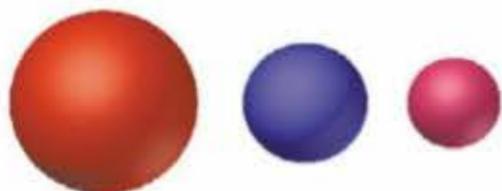
A tabela periódica, carga nuclear efetiva

- 7.1 Por que Mendeleev deixou lacunas em sua primeira versão da tabela periódica? Como ele previu as propriedades dos elementos que pertenciam àquelas lacunas?
- 7.2 (a) No período de cerca de 1800 a aproximadamente 1865, as massas atômicas de muitos elementos foram medidas precisamente. Por que isso foi importante para a formulação da tabela periódica de Mendeleev? (b) Qual propriedade do átomo Moseley associou ao comprimento de onda dos raios X emitidos por um elemento em seus experimentos? De que forma isso afetou o significado da tabela periódica?
- 7.3 (a) O que significa o termo *carga nuclear efetiva*? (b) De que forma a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência de um átomo varia indo da esquerda para a direita em um período da tabela periódica?
- 7.4 (a) Como o conceito de carga nuclear efetiva é usado para simplificar as numerosas repulsões elétron-elétron em um átomo polieletrônico? (b) Quem sofre a maior carga nuclear efetiva em um átomo de Be, os elétrons $1s$ ou os elétrons $2s$? Explique.
- 7.5 Se cada elétron interno fosse totalmente eficiente em blindar os elétrons de valência da carga total do núcleo e os elétrons de valência não fornecessem blindagem uns para os outros, qual seria a carga nuclear efetiva atuando em um elétron de valência em (a) K e (b) Br?
- 7.6 (a) Se os elétrons internos fossem totalmente eficientes em blindar os elétrons de valência da carga total do núcleo e os elétrons de valência não fornecessem blindagem uns para os outros, qual seria a carga nuclear efetiva atuando sobre os elétrons de valência no Al? (b) Cálculos detalhados indicam que a carga nuclear efetiva sofrida pelos elétrons de valência é de $4,1+$. Por que este valor é maior do que o obtido no item (a)?
- 7.7 Qual sofrerá a maior carga nuclear efetiva, os elétrons no nível $n = 3$ em Ar ou os do nível $n = 3$ em Kr? Qual será o mais próximo do núcleo? Explique.
- 7.8 Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de carga nuclear efetiva exercida nos elétrons do nível eletrônico $n = 3$: K, Mg, P, Rh e Ti. Justifique sua resposta.
- 7.9 Uma vez que um limite externo exato não pode ser medido ou mesmo calculado para um átomo, como os raios atômicos são determinados? Qual é a diferença entre um raio covalente e um raio de Van der Waals?
- 7.10 (a) Por que a descrição da mecânica quântica de átomos polieletrônicos torna difícil definir um raio atômico preciso? (b) Quando átomos não-ligados se aproximam um do outro, o que determina a menor distância em que os centros nucleares podem se aproximar?
- 7.11 A distância entre átomos de Au no ouro metálico é de $2,88 \text{ \AA}$. Qual é o raio atômico de um átomo de ouro neste ambiente? (Este raio é chamado de raio metálico.)
- 7.12 Baseado nos raios apresentados na Figura 7.5, faça uma previsão da distância entre os átomos de Si no silício sólido.
- 7.13 Calcule o comprimento da ligação As — I a partir das informações na Figura 7.5 e compare seu valor ao comprimento da ligação experimental de As — I no triiodeto de arsênio, AsI_3 , $2,55 \text{ \AA}$.
- 7.14 Na série dos hidretos do grupo 5A, de fórmula geral MH_3 , as distâncias de ligação medidas são as seguintes: P — H, $1,419 \text{ \AA}$; As — H, $1,519 \text{ \AA}$; Sb — H, $1,707 \text{ \AA}$. (a) Compare esses valores com os calculados através do uso dos raios atômicos da Figura 7.5. (b) Explique o aumento constante na distância de ligação de M — H nesta série em termos das configurações eletrônicas dos átomos M.
- 7.15 De que forma os tamanhos dos átomos variam ao nos movermos (a) da esquerda para a direita em um período da tabela periódica, (b) de cima para baixo em um grupo da tabela periódica? (c) Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raio atômico: F, P, S, As.
- 7.16 (a) Entre os elementos não-metálicos, a variação no raio atômico ao mudarmos para uma casa à esquerda ou à direita em um período é menor que a variação ao descermos um período. Explique essas observações. (b) Coloque os seguintes átomos em ordem crescente de raio atômico: Si, S, Ge, Se.
- 7.17 Utilizando apenas a tabela periódica, coloque cada conjunto de átomos em ordem crescente de raio: (a) Ca, Mg, Be; (b) Ga, Br, Ge; (c) Al, Tl, Si.
- 7.18 Usando somente a tabela periódica, coloque cada conjunto de átomos em ordem crescente de átomos: (a) Cs, K, Rb; (b) In, Te, Sn; (c) P, Cl, Sr.
- 7.19 (a) Por que os cátions monoatômicos são menores que seus átomos neutros correspondentes? (b) Por que os ânions monoatômicos são maiores que seus átomos neutros correspondentes? (c) Por que o tamanho dos íons aumenta ao descermos uma coluna da tabela periódica?
- 7.20 Explique as seguintes variações nos raios atômicos ou iônicos: (a) $I > I^+$; (b) $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; (c) $Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}$.
- 7.21 Considere uma reação representada pelas seguintes esferas:



Qual esfera representa um metal e qual representa um não-metal? Explique.

7.22 Considere as seguintes esferas:



Qual representa Ca, qual representa Ca^{2+} e qual representa Mg^{2+} ?

7.23 (a) O que é uma série isoeletrônica? (b) Qual átomo neutro é isoeletrônico com cada um dos seguintes íons: (i) Cl^- ; (ii) Se^{2-} ; (iii) Mg^{2+} ?

- 7.24 Selecione os íons ou átomos dos seguintes conjuntos que são isoeletrônicos uns com os outros: (a) K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} ; (b) Cu^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+} ; (c) S^{2-} , Se^{2-} , Ar ; (d) Fe^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} .
- 7.25 (a) Por que os raios de íons isoeletrônicos diminuem com carga nuclear crescente? (b) Qual sofre a maior carga nuclear efetiva, um elétron $2p$ em F^- , um elétron $2p$ em Ne , ou um elétron $2p$ em Na^+ ?
- 7.26 Considere S, Cl e K e seus íons mais comuns. (a) Coloque os átomos na ordem crescente de tamanho; (b) Coloque os íons em ordem crescente de tamanho. (c) Explique quaisquer diferenças nas ordens de tamanhos atômicos e iônicos.
- 7.27 Para cada um dos seguintes conjuntos de átomos e íons, ordene os membros em ordem crescente de tamanho: (a) Se^{2-} , Te^{2-} , Se ; (b) Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ; (c) Ca , Ti^{4+} , Sc^{3+} ; (d) Be^{2+} , Na^+ , Ne .
- 7.28 Para cada uma das seguintes afirmativas, dê uma explicação: (a) Cl^- é maior que Cl ; (b) S^{2-} é maior que O^{2-} ; (c) K^+ é maior que Ca^{2+} .

Energia de ionização; afinidades eletrônicas

- 7.29 Escreva equações que mostrem os processos que descrevem a primeira, a segunda e a terceira energias de ionização de um átomo de telúrio.
- 7.30 Escreva equações que mostrem o processo para (a) as duas primeiras energias de ionização do gálio e (b) a quarta energia de ionização do ródio.
- 7.31 (a) Por que as energias de ionização são sempre grandezas positivas? (b) Por que F tem maior energia de ionização do que O? (c) Por que a segunda energia de ionização de um átomo é sempre maior que sua primeira energia de ionização?
- 7.32 (a) Por que o Li tem maior energia de ionização que Na? (b) A diferença entre a terceira e a quarta energias de ionização do escândio é bem maior que a diferença entre a terceira e a quarta energias de ionização do titânio. Por quê? (c) Por que Li tem uma segunda energia de ionização bem maior que Be?
- 7.33 (a) Qual é a relação geral entre o tamanho de um átomo e sua primeira energia de ionização? (b) Qual elemento na tabela periódica tem a maior energia de ionização? E qual tem a menor?
- 7.34 (a) Qual é a tendência nas primeiras energias de ionização dos elementos ao descermos no grupo 7A? Explique como essa tendência se relaciona à variação nos raios atômicos. (b) Qual é a tendência das primeiras energias de ionização ao se mover ao longo do quarto período de K para Kr? Como essa tendência se compara com a tendência de tamanhos atômicos?
- 7.35 Com base em suas posições na tabela periódica, determine qual átomo dos seguintes pares terá a maior primeira energia de ionização: (a) O, Ne; (b) Mg, Sr; (c) K, Cr; (d) Br, Sb; (e) Ga, Ge.
- 7.36 Para cada um dos seguintes pares, indique qual elemento tem a maior primeira energia de ionização: (a) Sr, Cd; (b) Si, C; (c) In, I; (d) Sn, Xe. (Em cada caso, use a configuração eletrônica e a carga nuclear efetiva para justificar sua resposta.)
- 7.37 Escreva as configurações eletrônicas para os seguintes íons: (a) Sb^{3+} ; (b) Ga^+ ; (c) P^{3-} ; (d) Cr^{3+} ; (e) Zn^{2+} ; (f) Ag^+ .
- 7.38 Escreva as configurações eletrônicas para os seguintes íons e determine quais têm configurações de gás nobre: (a) Mn^{3+} ; (b) Se^{2-} ; (c) Sc^{3+} ; (d) Ru^{2+} ; (e) Tl^+ ; (f) Au^+ .
- 7.39 Escreva a configuração eletrônica para (a) o íon de Co^{2+} e (b) o íon de In^+ . Quantos elétrons desemparelhados cada um contém?
- 7.40 Identifique o elemento cujos íons têm as seguintes configurações eletrônicas: (a) um íon $3+$ com $[\text{Ar}]3d^3$; (b) um íon $2+$ com $[\text{Kr}]4d^{10}4s^2$. Quantos elétrons desemparelhados cada um contém?
- 7.41 Escreva equações, incluindo configurações eletrônicas abaixo das espécies envolvidas, que expliquem a diferença entre a primeira energia de ionização do $\text{Se}(g)$ e a afinidade eletrônica do $\text{Se}(g)$.
- 7.42 Enquanto a afinidade eletrônica do bromo é uma grandeza negativa, ela é positiva para Kr. Use as configurações eletrônicas dos dois elementos para explicar a diferença.
- 7.43 A afinidade eletrônica do lítio tem valor negativo, ao passo que a afinidade eletrônica do berílio tem valor positivo. Use as configurações eletrônicas para esclarecer essa observação.
- [7.44] Escreva uma equação para o processo que corresponde à afinidade eletrônica do íon Mg^+ . Escreva também as configurações eletrônicas das espécies envolvidas. A que processo essa equação de afinidade eletrônica corresponde? Qual é a magnitude da variação de energia no processo? (Dica: a resposta está na Tabela 7.2.)

Propriedades de metais e não-metais

- 7.45 De que modo o caráter metálico e a primeira energia de ionização estão relacionados?
- 7.46 Ordene os seguintes elementos sólidos puros em ordem crescente de condutividade elétrica: P, Ag e Sb. Explique o raciocínio utilizado.
- 7.47 Para cada um dos seguintes pares, qual elemento terá o maior caráter metálico: (a) Li ou Be; (b) Li ou Na; (c) Sn ou P; (d) Al ou B?
- 7.48 (a) Quais informações deste capítulo você pode citar para sustentar o prognóstico de que o caráter metálico dos elementos do grupo 5A aumentará com o aumento do número atômico? (b) Caráter não-metálico é o oposto de caráter metálico — o caráter não-metálico diminui à medida que o caráter metálico aumenta. Ordene os seguintes elementos em ordem crescente de caráter não-metálico: Se, Ag, Sn, F e C.
- 7.49 Verifique se cada um dos seguintes óxidos é iônico ou molecular: SO_2 , MgO , Li_2O , P_2O_5 , Y_2O_3 , N_2O e XeO_3 . Explique as razões para suas escolhas.
- 7.50 Quando os óxidos metálicos reagem com água, o oxigênio geralmente se transforma em íon hidróxido, separado do metal. Por outro lado, quando óxidos não-metálicos reagem com água, o oxigênio acaba como parte da espécie não-metálica. (Por exemplo, na reação de CO_2 com água, o oxigênio permanece com o carbono em H_2CO_3 .) (a) Dê dois exemplos de metais e dois de não-metais que sustentem essas generalizações; (b) Qual a conexão existente entre esse comportamento contrastante de óxidos metálicos e não-metálicos e as energias de ionização?
- 7.51 (a) O que significam os termos óxido ácido e óxido básico? (b) Como podemos prever se um óxido será ácido ou básico com base em sua composição?
- 7.52 Ordene os seguintes óxidos em ordem crescente de acidez: CO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , SiO_2 e P_2O_5 .
- 7.53 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações: (a) óxido de bário com água; (b) óxido de ferro(II) com ácido perclórico; (c) trióxido de enxofre com água; (d) dióxido de carbono com hidróxido de sódio aquoso.
- 7.54 Escreva equações balanceadas para as seguintes reações: (a) óxido de potássio com água; (b) trióxido de difósforo com água; (c) óxido de cromo(III) com ácido clorídrico diluído; (d) dióxido de selênio com hidróxido de potássio aquoso.

Tendências de grupo dos metais e não-metais

- 7.55 Compare os elementos sódio e magnésio com respeito às seguintes propriedades: (a) configuração eletrônica; (b) carga iônica mais comum; (c) primeira energia de ionização; (d) raio atômico. Explique as diferenças entre os dois elementos.
- 7.56 (a) Compare as configurações eletrônicas e os raios atômicos (veja Figura 7.5) do rubídio e da prata. Em que aspectos suas configurações eletrônicas são análogas? Calcule a diferença de raios entre os dois elementos. (b) Como o rubídio, a prata é mais comumente encontrada como o íon $1+$, Ag^+ . No entanto, a prata é muito menos reativa. Explique essas observações.
- 7.57 (a) Por que o cálcio é geralmente mais reativo que o magnésio? (b) Por que o cálcio é normalmente menos reativo que o potássio?
- 7.58 (a) Por que o céscio é mais reativo mediante água que o lítio? (b) Um dos metais alcalinos reage com oxigênio para formar uma substância sólida branca. Quando essa substância é dissolvida em água, a solução dá um teste positivo para peróxido de hidrogênio, H_2O_2 . Quando a solução é testada em um bico de gás, uma chama violeta é produzida. Qual é a provável identidade do metal? (c) Escreva uma equação química balanceada para a reação da substância branca com água.
- 7.59 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: (a) Potássio metálico queima-se em uma atmosfera de gás cloro. (b) Óxido de estrôncio é adicionado à água. (c) Uma superfície não-oxidada de lítio metálico é exposta ao gás oxigênio. (d) Sódio metálico reage com enxofre fundido.
- 7.60 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: (a) potássio é adicionado à água. (b) Bário é adicionado à água. (c) Lítio é aquecido em nitrogênio, formando nitrito de lítio. (d) Magnésio queima-se em oxigênio.
- 7.61 Use as configurações eletrônicas para explicar por que o hidrogênio exibe propriedades similares às de Li e F.
- 7.62 (a) Como descrito na Seção 7.7, os metais alcalinos reagem com hidrogênio para formar hidretos e reagem com halogênios — por exemplo, flúor — para formar haletos. Compare os papéis do hidrogênio e do halogênio nessas reações. Em que sentido as formas dos produtos do hidrogênio e do halogênio são similares? (b) Escreva equações balanceadas para a reação do flúor com cálcio e para a reação do hidrogênio com o cálcio. Quais são as similaridades entre os produtos dessas reações?
- 7.63 Compare os elementos flúor e cloro em relação às seguintes propriedades: (a) configuração eletrônica; (b) carga iônica mais comum; (c) primeira energia de ionização; (d) reatividade à água; (e) afinidade eletrônica; (f) raio atômico. Explique as diferenças entre os dois elementos.
- 7.64 Pouco se sabe sobre as propriedades do astato, At, por causa de sua raridade e alta radioatividade. Entretanto, é possível fazermos várias suposições a respeito de suas propriedades. (a) Você espera que o elemento seja um gás, um líquido ou um sólido à temperatura ambiente? Explique. (b) Qual é a fórmula química do composto que ele forma com Na?
- 7.65 Até meados dos anos 60 os elementos do grupo 8A eram chamados gases inertes. Por que esse nome foi dado? Por que ele é inapropriado?
- 7.66 (a) Explique a tendência nas reatividades dos gases nobres com o flúor. (b) Por que não há um padrão comparativo de reatividade com o cloro?

- 7.67 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: **(a)** Ozônio se decompõe em dióxigênio. **(b)** Xenônio reage com flúor. (Escreva três equações diferentes.) **(c)** Enxofre reage com gás de hidrogênio. **(d)** Flúor reage com água.
- 7.68 Escreva uma equação balanceada para a reação que ocorre em cada um dos seguintes casos: **(a)** Cloro reage com água. **(b)** Bário metálico é aquecido em uma atmosfera de gás hidrogênio. **(c)** Lítio reage com enxofre. **(d)** Flúor reage com magnésio metálico.

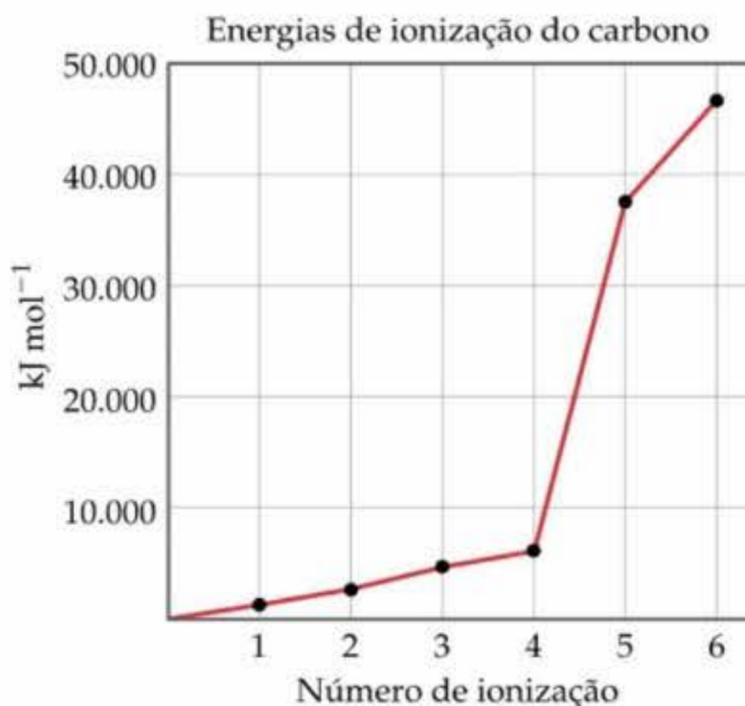
- 7.69 **(a)** Qual você esperaria ser melhor condutor de eletricidade, telúrio ou iodo? **(b)** Como uma molécula de enxofre (em sua forma mais comum à temperatura ambiente) se diferencia de uma molécula de oxigênio? **(c)** Por que o cloro é geralmente mais reativo que o bromo?
- 7.70 **(a)** O enxofre reage com flúor sob condições apropriadas para formar SF₄(g). Escreva uma equação química balanceada para a reação. **(b)** Quais são as fórmulas e nomes dos alótropos do oxigênio? **(c)** Por que não seria aconselhável armazenar gás flúor em um recipiente de vidro de sílica (formado principalmente de SiO₂)?

Exercícios adicionais

- 7.71 Considere os elementos estáveis até o bismuto (Z = 83). Em quantas instâncias as massas atômicas dos elementos estão em ordem inversa dos números atômicos? Qual é a explicação para esses casos?
- 7.72 Em 1871, Mendeleev descobriu a existência de um elemento que ele chamou de eka-alumínio, o qual teria as seguintes propriedades: massa atômica de cerca de 68 u, densidade de cerca de 5,9 g/cm³, baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e óxido com estequiometria M₂O₃. **(a)** Em 1875, o elemento previsto por Mendeleev foi descoberto. Por qual nome esse elemento é conhecido? **(b)** Use uma referência como o CRC *Handbook of Chemistry and Physics* ou WebElements.com para conferir a precisão das previsões de Mendeleev.
- 7.73 Os átomos e íons Na, Mg⁺, Al²⁺ e Si³⁺ são isoeletrônicos. **(a)** Para qual destes a carga nuclear efetiva que atua sobre o elétron mais externo será a menor? **(b)** Para qual ela será a maior? **(c)** De que modo as informações na Tabela 7.2 sustentam sua resposta?
- 7.74 **(a)** Se os elétrons internos fossem totalmente eficientes em blindar os elétrons de valência e os elétrons de valência não se blindassem mutuamente, qual seria a carga nuclear efetiva atuando sobre o elétron de valência do P? **(b)** Cálculos detalhados indicam que a carga nuclear efetiva é de 5,6+ para os elétrons 3s e de 4,9+ para os elétrons 3p. Por que os valores para os elétrons de 3s e de 3p são diferentes? **(c)** Se você remover um único elétron de um átomo de P, de qual orbital ele sairá? Explique.
- 7.75 Ao passarmos os olhos por um período da tabela periódica, por que os tamanhos dos elementos de transição mudam mais gradualmente que aqueles dos elementos representativos?
- 7.76 Baseado nas informações da Figura 7.5, determine as distâncias de ligação em **(a)** MoF₆; **(b)** SF₆; **(c)** ClF.
- 7.77 É possível produzir compostos da forma GeClH₃, GeCl₂H₂ e GeCl₃H. Que valores você espera para os comprimentos de ligação Ge — H e Ge — Cl nesses compostos?
- 7.78 Praticamente toda a massa de um átomo está no núcleo, que tem um raio muito pequeno. Quando átomos se juntam (por exemplo, dois átomos de flúor em F₂), por que a distância que separa os núcleos é tão maior que os raios dos núcleos?
- 7.79 Observe, a partir da seguinte tabela, que o aumento no raio atômico ao passarmos de Zr para Hf é menor que ao passarmos de Y para La. Sugira uma explicação para esse efeito.

Raios atômicos (Å)			
Sc	1,44	Ti	1,36
Y	1,62	Zr	1,48
La	1,69	Hf	1,50

- 7.80 Explique a variação nas energias de ionização do carbono, como mostrado no seguinte gráfico:



- [7.81] Os raios atômico e iônico (2+) para o cálcio e para o zinco estão relacionados a seguir:

Raios (Å)			
Ca	1,74	Ca ²⁺	0,99
Zn	1,31	Zn ²⁺	0,74

- (a)** Explique a razão de o raio iônico em cada caso ser menor que o raio atômico. **(b)** Por que o raio atômico do cálcio é maior que o do zinco? **(c)** Sugira uma razão para a diferença nos raios iônicos ser bem menor que a diferença nos raios atômicos.
- 7.82 Qual é a relação entre a energia de ionização de um ânion com uma carga 1- como o F⁻ e a afinidade eletrônica do átomo neutro, F?

- 7.83 Você concorda com a seguinte afirmativa: 'Um valor negativo para a afinidade eletrônica de um átomo ocorre quando os elétrons externos blindam, do núcleo, apenas incompletamente uns aos outros?' Caso contrário, modifique-a para torná-la mais correta sob seu ponto de vista. Aplique a afirmativa como foi dada ou sua afirmativa alterada para explicar por que a afinidade eletrônica do bromo é -325 kJ/mol e a do seu vizinho Kr é > 0 .
- 7.84 Utilize a configuração eletrônica de quadriculas para ilustrar o que acontece quando um átomo de oxigênio ganha dois elétrons. Por que é extremamente difícil adicionar um terceiro elétron ao átomo?
- [7.85] Use as configurações eletrônicas para explicar as seguintes observações: (a) a primeira energia de ionização do fósforo é maior que a do enxofre. (b) A afinidade eletrônica do nitrogênio é menor (menos negativa) que a do carbono e a do oxigênio. (c) A segunda energia de ionização do oxigênio é maior que a do flúor. (d) A terceira energia de ionização do manganês é maior que a do cromo e a do ferro.
- 7.86 A seguinte tabela fornece as afinidades eletrônicas, em kJ/mol , para os metais do grupo 1B e do grupo 2B:

Cu	Zn
-119	>0
Ag	Cd
-126	>0
Au	Hg
-223	>0

- (a) Por que as afinidades eletrônicas dos elementos do grupo 2B são maiores que zero? (b) Por que as afinidades eletrônicas dos elementos do grupo 1B tornam-se mais negativas quando descemos no grupo? (Dica: examine a tendência das afinidades eletrônicas de outros grupos ao descermos na tabela periódica.)
- 7.87 O hidrogênio é um elemento incomum porque se comporta algumas vezes como os metais alcalinos e outras vezes como um não-metal. Suas propriedades podem ser explicadas em parte por sua configuração eletrônica e pelos valores para sua energia de ionização e afinidade eletrônica. (a) Explique por que a afinidade eletrônica do hidrogênio é mais próxima dos valores para os elementos alcalinos do que para os halogênios. (b) A seguinte afirmativa é correta? 'O hidrogênio tem o menor raio atômico covalente entre quaisquer elementos que formem compostos químicos.' Caso contrário, corrija-a. Caso esteja correta, explique-a em termos de configuração eletrônica. (c) Explique por que a energia de ionização do hidrogênio é mais próxima dos valores para os halogênios do que para os metais alcalinos.
- [7.88] A primeira energia de ionização da molécula de oxigênio é a necessária para o seguinte processo:
- $$\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{O}_2^+(\text{g}) + \text{e}^-$$
- A energia necessária para esse processo é de 1.175 kJ/mol , bem similar à primeira energia de ionização do Xe. Você esperava que o O_2 reagisse com F_2 ? Caso sua resposta seja sim, sugira um produto ou produtos para essa reação.
- 7.89 Baseado na leitura deste capítulo, organize as seguintes espécies em ordem crescente de ponto de fusão: K,

Br_2 , Mg e O_2 . Explique os fatores que determinaram essa ordem.

- 7.90 Use as afinidades eletrônicas, as energias de ionização e as cargas nucleares dos átomos para explicar as seguintes comparações: (a) lítio forma Li_2O com o oxigênio, LiF com flúor. (b) O flúor tem menor raio atômico que oxigênio. (c) O flúor é um não-metal mais reativo que o oxigênio.
- [7.91] Há determinadas similaridades nas propriedades existentes entre o primeiro membro de qualquer família periódica e o elemento localizado abaixo dele à direita na tabela periódica. Por exemplo, em alguns casos o Li se assemelha ao Mg, o Be se assemelha ao Al, e assim por diante. Essa observação é chamada relação diagonal. Usando o que aprendemos neste capítulo, dê uma explicação possível para essa relação.
- [7.92] Os elementos na base dos grupos 1A, 2A, 6A, 7A e 8A — Fr, Ra, Po, At e Rn — são todos reativos. Como resultado, menos se sabe sobre suas propriedades físicas e químicas do que dos elementos acima deles. Baseado no que aprendemos neste capítulo, qual desses cinco elementos você esperaria (a) ter o caráter menos metálico (isto é, o mais não-metálico); (b) ter o menor caráter metálico (isto é, o mais não-metálico); (c) ter a maior primeira energia de ionização; (d) ter a menor primeira energia de ionização; (e) ter a maior (mais negativa) afinidade eletrônica; (f) ter o maior raio atômico; (g) se assemelhar menos em aparência ao elemento imediatamente acima dele; (h) ter o ponto de fusão mais alto; (i) reagir mais exotermicamente com a água?
- [7.93] Um historiador descobre um caderno do século XIX no qual foram anotadas algumas observações datadas de 1822 sobre uma substância que se pensava ser um novo elemento. Aqui estão algumas das informações registradas no caderno: dúctil, branco prateado, aparência metálica. Mais maleável que o chumbo. Não é atacado por água. Estável ao ar. Ponto de fusão: $153 \text{ }^\circ\text{C}$. Densidade: $7,3 \text{ g/cm}^3$. Condutividade elétrica: 20% da do cobre. Dureza: cerca de 1% da dureza do ferro. Quando $4,20 \text{ g}$ dessa substância desconhecida são aquecidos em um excesso de oxigênio, formam-se $5,08 \text{ g}$ de um sólido branco. O sólido poderia ser sublimado pelo aquecimento acima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Utilizando as informações do texto e de um manual de química do tipo *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, e levando-se em consideração algumas variações nos números dos valores atuais, identifique o elemento apresentado; (b) escreva uma equação química balanceada para a reação com oxigênio; (c) julgando pela Figura 7.2, esse investigador do século XIX poderia ter sido o primeiro a descobrir esse novo elemento?
- [7.94] Descobriu-se recentemente que muitos compostos orgânicos que contêm cloro, incluindo as dioxinas, que se pensava ser inteiramente de origem sintética, são formados por processos naturais. Mais de 3 mil compostos organo-halogenados naturais, a maioria envolvendo cloro e bromo, são conhecidos. Esses compostos, nos quais o halogênio está ligado ao carbono, são quase todos materiais não-iônicos. Por que esses materiais não são tipicamente iônicos, como são os compostos inorgânicos de halogênios mais abundantes encontrados na natureza?

Exercícios cumulativos

[7.95] Moseley estabeleceu o conceito de número atômico estudando os raios X emitidos pelos elementos. Os raios X emitidos por alguns dos elementos têm os seguintes comprimentos de onda:

Elemento	Comprimento de onda (Å)
Ne	14,610
Ca	3,358
Zn	1,435
Zr	0,786
Sn	0,491

(a) Calcule a frequência, ν , dos raios X emitidos por cada um dos elementos, em Hz. (b) Usando um papel quadriculado (ou programa de computador apropriado), assinale a raiz quadrada de ν versus o número atômico do elemento. O que você observa no gráfico? (c) Explique como o gráfico do item (b) permitiu a Moseley determinar a existência de elementos que ainda não tinham sido descobertos. (d) Use o resultado do item (b) para prever o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo ferro. (e) Certo elemento emite raios X com comprimento de onda de 0,980 Å. Que elemento você acha que é esse?

[7.96] (a) Escreva a configuração eletrônica para o Li, e calcule a carga nuclear efetiva sofrida por seu elétron de valência. (b) A energia de um elétron em um átomo ou íon monoelétrônico é igual a $(-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left(\frac{Z^2}{n^2} \right)$, onde Z é

a carga nuclear e n é o número quântico principal do elétron. Calcule a primeira energia de ionização do Li. (c) Compare o resultado de seu cálculo com o valor apresentado na Tabela 7.4 e explique a diferença. (d) Qual valor para a carga nuclear efetiva fornece o valor correto para a energia de ionização? Isso está de acordo com sua explicação do item (c)?

[7.97] Uma forma de se medir energias de ionização é a espectroscopia fotoeletrônica (PES), uma técnica baseada no efeito fotoelétrico. (Seção 6.2) Na PES, a luz monocromática é direcionada em uma amostra, fazendo com que os elétrons sejam emitidos. A energia cinética dos elétrons emitidos é medida. A diferença entre a energia dos fótons e a energia cinética dos elétrons corresponde à energia necessária para remover os elétrons (isto é, à energia de ionização). Suponha que um experimento de PES seja realizado e que o vapor de mercúrio seja irradiado com luz ultravioleta de comprimento de onda de 58,4 nm. (a) Qual é a energia de um fóton dessa luz, em eV? (b) Escreva uma equação que mostre o processo correspondente à primeira energia de ionização do Hg. (c) A energia cinética dos elétrons emitidos é medida e é de 10,75 eV. Qual é a primeira energia de ionização do Hg, em kJ/mol?; (d) Com referência à Figura 7.10, determine qual dos halogênios tem a primeira energia de ionização mais próxima à do mercúrio.

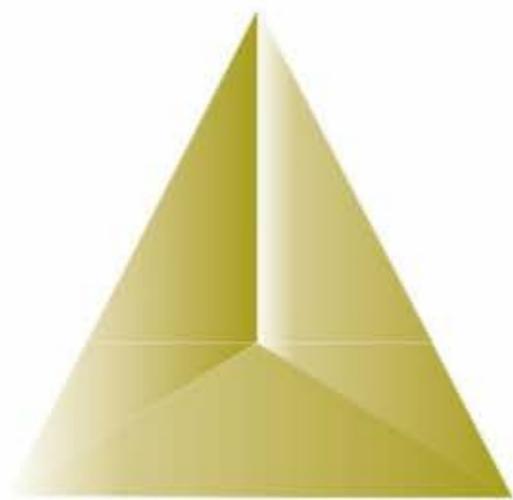
7.98 Considere a transferência de um elétron na fase gasosa de um átomo de sódio para um átomo de cloro:



(a) Escreva esta reação como a soma de duas reações, uma que se relacione com a energia de ionização e outra que se relacione com a afinidade eletrônica. (b) Use o resultado do item (a), as informações neste capítulo e a lei de Hess para calcular a entalpia da reação anteriormente citada. A reação é exotérmica ou endotérmica? (c) A reação entre o sódio metálico e o gás cloro é altamente exotérmica e produz NaCl(s), cuja estrutura foi abordada na Seção 2.6. Comente essa observação relacionada à entalpia calculada para a reação na fase gasosa mencionada anteriormente.

[7.99] Quando o magnésio metálico é queimado ao ar (Figura 3.6), dois produtos são obtidos. Um é o óxido de magnésio, MgO. O outro é o produto da reação do Mg com o nitrogênio molecular, nitrito de magnésio. Quando a água é adicionada ao nitrito de magnésio, ela reage para formar óxido de magnésio e gás de amônia. (a) Com base na carga do íon nitrito (Tabela 2.5), determine a fórmula do nitrito de magnésio. (b) Escreva uma equação balanceada para a reação do nitrito de magnésio com água. Qual é a força motriz para essa reação? (c) Em um experimento, um pedaço de fita de magnésio é queimado em ar em um cadinho. A massa da mistura de MgO e nitrito de magnésio após a queima é de 0,470 g. Quando a água é adicionada ao cadinho, mais uma reação ocorre, e o cadinho é aquecido para que seque até o produto final ser de 0,486 g de MgO. Qual era a porcentagem de massa de nitrito de magnésio na mistura obtida após a queima inicial? (d) O nitrito de magnésio pode também ser formado pela reação do metal com a amônia à alta temperatura. Escreva uma equação balanceada para essa reação. Se 6,3 g de fita de Mg reagem com 2,57 g de NH₃(g) e a reação se completa, qual componente é o reagente limitante? Qual a massa de H₂(g) formada na reação? (e) A entalpia padrão de formação do nitrito de magnésio sólido é -461,08 kJ/mol⁻¹. Calcule a variação da entalpia padrão para a reação entre o magnésio metálico e o gás amônia.

7.100 (a) O comprimento da ligação Bi — Br experimental no tribrometo de bismuto, BiBr₃, é de 2,63 Å. Com base nesse valor e nas informações da Figura 7.5, determine o raio atômico de Bi. (b) O tribrometo de bismuto é solúvel em soluções ácidas. Ele é formado pelo tratamento do óxido de bismuto(III) sólido com ácido bromídrico aquoso. Escreva uma equação química balanceada para esta reação. (c) Enquanto o óxido de bismuto(III) é solúvel em soluções ácidas, é insolúvel em soluções básicas como NaOH(aq). Com base nessas propriedades, o bismuto é considerado um elemento metálico, metalóide ou não-metálico? (d) O tratamento de bismuto com gás flúor forma BiF₅. Utilize a configuração eletrônica do Bi para explicar a formação de um composto com esta formulação. (e) Enquanto é possível formar BiF₅ da maneira descrita anteriormente, os pentahletos de bismuto com os outros halogênios não são conhecidos. Explique por que o pentahleto pode ser formado com flúor, mas não com os outros halogênios. De que forma o comportamento do bismuto se relaciona ao fato de o xenônio reagir com o flúor para formar compostos, mas não com os outros halogênios?



Capítulo 8

Conceitos básicos de ligação química

Sobre a mesa da maioria dos restaurantes você pode encontrar duas substâncias brancas cristalinas: sal de cozinha e açúcar refinado. Apesar de suas similaridades na aparência, sal e açúcar são espécies de substâncias bem diferentes. Sal de cozinha é cloreto de sódio, NaCl, que consiste em íons sódio, Na⁺, e íons cloreto, Cl⁻. A estrutura é mantida unida pelas atrações entre íons com cargas de sinais contrários, que podemos chamar de *ligações iônicas*. Por outro lado, o açúcar refinado não contém íons sob qualquer condição. Consiste em moléculas de sacarose, C₁₂H₂₂O₁₁, nas quais as atrações chamadas *ligações covalentes* mantêm os átomos unidos. Uma consequência da diferença da ligação no sal e no açúcar são seus diferentes comportamentos em água: o NaCl dissolve-se em água produzindo íons em solução (NaCl é um eletrólito), enquanto a sacarose dissolve-se em água produzindo moléculas aquosas de C₁₂H₂₂O₁₁ (a sacarose é um não-eletrólito).

➡ (Seção 4.2)

As propriedades das substâncias são determinadas em grande parte pelas *ligações químicas* que mantêm seus átomos unidos. O que determina o tipo de ligação em cada substância e de que forma as características dessas ligações dão origem a diferentes propriedades físicas e químicas? Os segredos para responder à primeira pergunta são encontrados nas estruturas eletrônicas dos átomos envolvidos, que abordamos nos capítulos 6 e 7. Neste capítulo e no próximo examinaremos as relações entre estrutura eletrônica, forças das ligações químicas e tipos de ligações químicas. Veremos também como as propriedades das substâncias iônicas e covalentes são originadas a partir das distribuições de carga eletrônica nos átomos, íons e moléculas.

8.1 Ligações químicas, símbolos de Lewis e a regra do octeto

Sempre que átomos ou íons estão muito ligados a outros, dizemos que existe uma **ligação química** entre eles. Existem três tipos gerais de ligações químicas: iônica, covalente e metálica. A Figura 8.1 mostra exemplos de substâncias nas quais encontramos cada um desses tipos de forças atrativas.

► O que está por vir ◀

- Começamos com uma breve abordagem dos tipos de ligações químicas e introduzimos os *símbolos de Lewis*, uma forma de se mostrar os elétrons de valência em átomos e íons.
- A *ligação iônica* resulta da transferência quase completa de um ou mais elétrons de um átomo para outro. Estudaremos as energias de formação de substâncias iônicas e descreveremos a *energia de rede*.
- A *ligação covalente* envolve o compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, tantos quantos necessários para se atingir um *octeto* de elétrons ao redor de cada átomo.
- A *eletronegatividade* é definida como a habilidade de um átomo em atrair elétrons para si em uma situação de ligação. Pares de elétrons serão geralmente compartilhados de forma desigual entre átomos de eletronegatividade diferenciada, levando a *ligações polares covalentes*.
- As estruturas de moléculas ligadas de forma covalente podem ser representadas pelas *estruturas de Lewis*, que são extensões dos símbolos de Lewis para átomos.
- *Cargas formais* podem ser atribuídas a átomos em moléculas, com a utilização de regras simples.
- Pode acontecer de mais de uma estrutura de Lewis equivalente poder ser desenhada para uma molécula ou íon poliatômico. A estrutura real nesses casos é uma mistura de duas ou mais estruturas de Lewis contribuintes, chamadas *estruturas de ressonância*.
- *Exceções à regra do octeto* incluem poucos casos nos quais há menos de oito elétrons nos orbitais de nível de valência. Em contraste, as estruturas de muitos compostos do terceiro período e elementos mais pesados podem ser mais bem descritas se supomos que as orbitais de nível de valência têm mais de um octeto de elétrons.
- A força das ligações covalentes varia com o número de pares de elétrons compartilhados bem como com outros fatores. Podemos usar os valores da *entalpia média de ligação* para estimar as entalpias de reação em casos em que os dados termodinâmicos como calores de formação não estão disponíveis.

O termo **ligação iônica** refere-se às forças eletrostáticas que existem entre íons de cargas de sinais contrários. Os íons devem ser formados a partir de átomos pela transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro. As substâncias iônicas geralmente são resultantes da interação de metais do lado esquerdo da tabela periódica com não-metais do lado direito (excluindo-se os gases nobres, do grupo 8A). As ligações iônicas serão abordadas na Seção 8.2.

Uma **ligação covalente** resulta do compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Os exemplos mais familiares de ligação covalente são vistos nas interações entre elementos não-metálicos. Dedicaremos a maior parte deste capítulo e do próximo descrevendo e entendendo as ligações covalentes.

As **ligações metálicas** são encontradas em metais como cobre, ferro e alumínio. Nesses metais cada átomo está ligado a vários átomos vizinhos. Os elétrons ligantes estão relativamente livres para mover-se pela estrutura tridimensional do metal. As ligações metálicas dão origem a tais propriedades metálicas como altas condutividades elétricas e brilho. Examinaremos essas ligações no Capítulo 23.

Símbolos de Lewis

Os elétrons envolvidos em ligações químicas são os *elétrons de valência*, os localizados no nível incompleto mais externo de um átomo. (Seção 6.8) O químico americano G. N. Lewis (1875–1946) sugeriu uma maneira simples de mostrar os elétrons de valência dos átomos e seguir o rastro deles durante a formação da ligação, usando o que hoje conhecemos como símbolos de pontos de elétrons ou simplesmente símbolos de Lewis. O **símbolo de Lewis** para um elemento consiste do símbolo químico do elemento mais um ponto para cada elétron de valência. O enxofre, por exemplo, tem a configuração eletrônica $[\text{Ne}]3s^23p^4$; logo, seu símbolo de Lewis mostra seis elétrons de valência:



Os pontos são colocados nos quatro lados do símbolo atômico: acima, abaixo e dos lados esquerdo e direito. Cada lado pode acomodar até dois elétrons. Todos os lados do símbolo são equivalentes; a colocação de dois elétrons em um lado e um elétron do outro é arbitrária.

As configurações eletrônicas e os símbolos de Lewis para os elementos representativos do segundo e terceiro períodos da tabela periódica estão mostrados na Tabela 8.1. Observe que o número de elétrons de valência de qualquer elemento é o mesmo do número do grupo do elemento na tabela periódica. Por exemplo, os símbolos químicos para o oxigênio e o enxofre, membros do grupo 6A, mostram seis pontos cada um.

A regra do octeto

Os átomos freqüentemente ganham, perdem ou compartilham seus elétrons para atingir o número de elétrons do gás nobre mais próximo deles na tabela periódica. Os gases nobres têm distribuições eletrônicas muito estáveis, como evidenciado por suas altas energias de ionização, baixas afinidades por elétrons adicionais e deficiência geral de reatividade química. (Seção 7.8) Como todos os gases nobres (exceto o He), têm oito elétrons de valência, e muitos átomos sofrendo reações também terminam com oito elétrons de valência. Essa observação levou a uma norma conhecida como **regra do octeto**: *os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar elétrons até que eles estejam circundados por oito elétrons de valência.*

Um octeto de elétrons constitui-se de subníveis *s* e *p* completos em um átomo. Em termos de símbolos de Lewis, um octeto pode ser definido como quatro pares de elétrons de valência distribuídos ao redor do átomo, como na configuração para o [Ne] na Tabela 8.1. Existem muitas exceções à regra do octeto, mas ela fornece uma estrutura útil para introduzir muitos conceitos importantes de ligação.



Figura 8.1 Exemplos de substâncias nas quais as ligações (a) iônica, (b) covalente e (c) metálica são encontradas.



ATIVIDADE
Regra do octeto

TABELA 8.1 Símbolos de Lewis

Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis
Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
N	[He]2s ² 2p ³	·N·	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P·
O	[He]2s ² 2p ⁴	·O·	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	·S·
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F·	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl·
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	·Ne·	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	·Ar·

8.2 Ligação iônica



FILME

Formação do cloreto de sódio



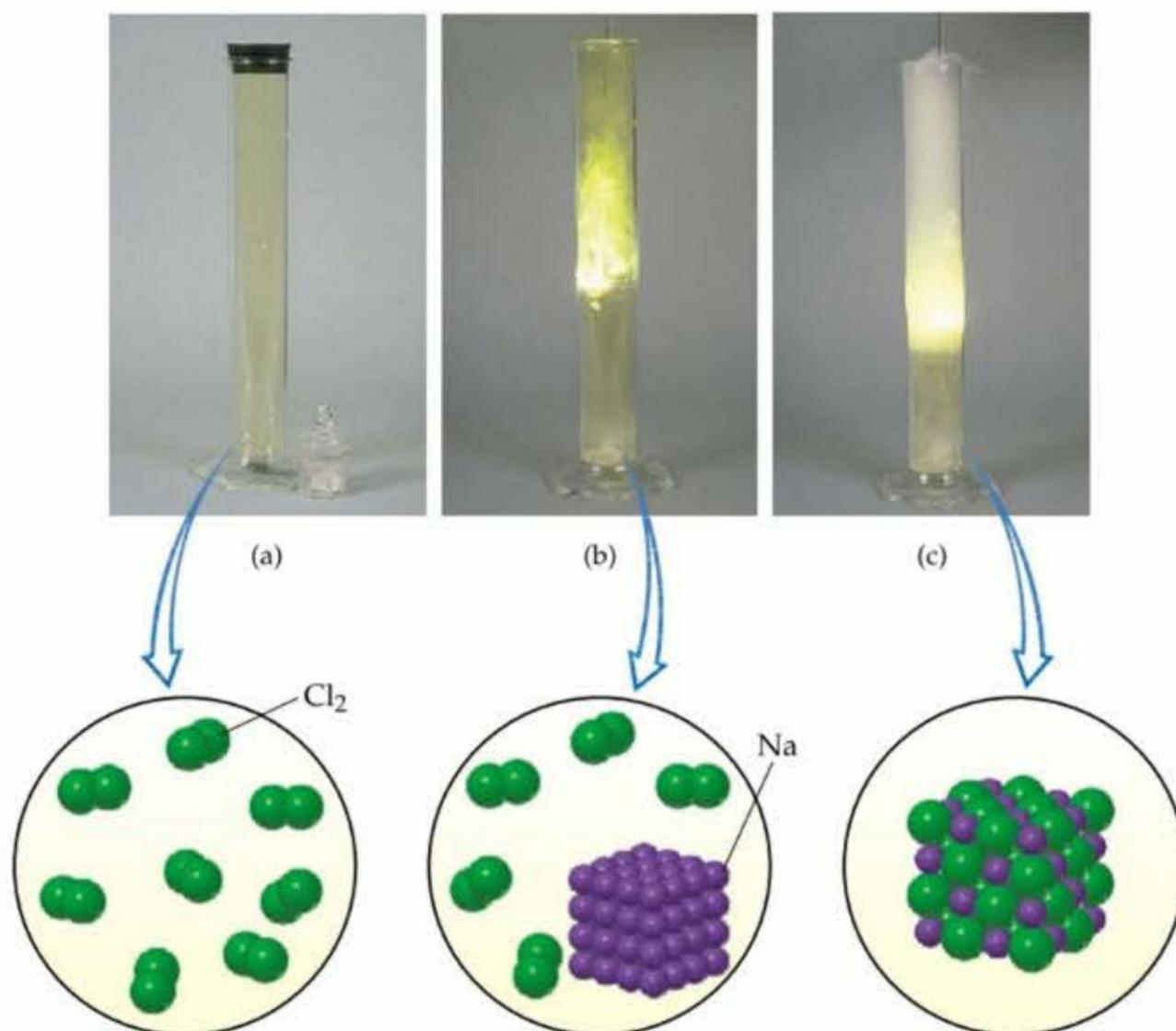
MODELO 3-D

Cloreto de sódio

Quando o sódio metálico, Na(s), é colocado em contato com o gás cloro, Cl₂(g), ocorre uma reação violenta (Figura 8.2). O produto dessa reação muito violenta é o cloreto de sódio, NaCl(s).



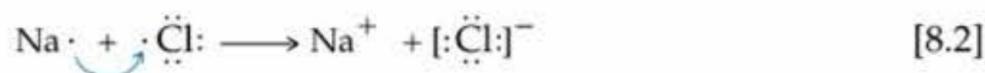
Figura 8.2 Reação entre sódio metálico e gás cloro para formar cloreto de sódio. (a) Um recipiente de gás cloro (à esquerda) e um recipiente de sódio metálico (à direita). (b) A formação do NaCl começa quando o sódio é adicionado ao cloro. (c) A reação alguns minutos mais tarde. Essa reação é fortemente exotérmica, liberando tanto calor quanto luz.



O cloreto de sódio é composto de íons Na⁺ e Cl⁻, arranjados em uma rede tridimensional regular, como mostrado na Figura 8.3.

A formação de Na⁺ a partir de Na e de Cl⁻ a partir de Cl₂ indica que o átomo de sódio perdeu um elétron e um átomo de cloro ganhou um. A transferência de elétrons para formar íons de cargas opostas ocorre quando os átomos envolvidos diferem enormemente em suas atrações por elétrons. O NaCl é um composto iônico comum por-

que consiste em um metal de baixa energia de ionização e um não-metal com alta afinidade por elétrons. ∞ (Seções 7.4 e 7.5) Usando os símbolos de pontos de elétrons de Lewis (e um átomo de cloro em vez da molécula Cl_2), podemos representar essa reação como a seguir:



A seta indica a transferência de um elétron do átomo de Na para um átomo de Cl. Cada íon tem um octeto de elétrons, o octeto no Na^+ sendo os elétrons $2s^2 2p^6$ que estão abaixo do único elétron de valência $3s$ do átomo de Na. Colocamos os colchetes ao redor do íon cloro para enfatizar que os oito elétrons estão localizados exclusivamente no íon Cl^- .

Energias envolvidas na formação da ligação iônica

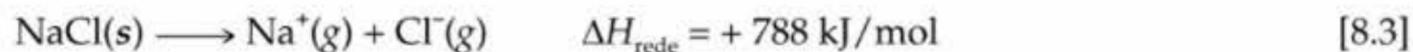
Como visto na Figura 8.2, a reação do sódio com o cloro é *muito* exotérmica. Na realidade, a Equação 8.1 é a reação de formação de $\text{NaCl}(s)$ a partir de seus elementos, portanto aquela variação de entalpia para a reação é o ΔH_f° para $\text{NaCl}(s)$. No Apêndice C vemos que o calor de formação de outras substâncias iônicas também é bastante negativo. Que fatores fazem com que a reação de formação de compostos iônicos seja tão exotérmica?

Na Equação 8.2, representamos a formação de NaCl pela transferência de elétrons de Na para Cl. Entretanto, lembre-se de nossa abordagem sobre energias de ionização: a perda de elétrons por um átomo é sempre um processo endotérmico. ∞ (Seção 7.4) Remover um elétron de $\text{Na}(g)$ para formar $\text{Na}^+(g)$ requer 496 kJ/mol . De maneira contrária, quando um não-metal ganha um elétron, o processo é geralmente exotérmico, como visto pelas afinidades eletrônicas negativas dos elementos. ∞ (Seção 7.5) A adição de um elétron a $\text{Cl}(g)$ libera 349 kJ/mol . Se a transferência de um elétron de um átomo para outro fosse o único fator na formação de uma ligação iônica, o processo total raramente seria exotérmico. Por exemplo, a remoção de um elétron de $\text{Na}(g)$ e a adição a $\text{Cl}(g)$ é um processo endotérmico que requer $496 - 349 = 147 \text{ kJ/mol}$. Entretanto, isso propõe que os átomos de sódio e cloro estão infinitamente distantes um do outro.

A principal razão para os compostos iônicos serem estáveis é a atração entre os íons de cargas opostas. Essa atração mantém os íons unidos, liberando energia e fazendo com que eles formem um arranjo ou rede como a mostrada para NaCl na Figura 8.3. Uma medida da quantidade de energia necessária para a estabilização que se obtém quando íons de cargas opostas são agrupados em um sólido iônico é dada pela **energia de rede**. *A energia de rede é a energia requerida para separar completamente um mol de um composto sólido iônico em íons gasosos*. Para se ter uma idéia do processo para NaCl , imagine que a estrutura mostrada na Figura 8.3 expande-se de tal forma que as distâncias entre os íons aumente até que fiquem completamente separados. Esse processo requer 788 kJ/mol , que é o valor da energia de rede.



ATIVIDADE
Lei de Coulomb



O processo oposto, portanto, a aproximação do $\text{Na}(g)^+$ e do $\text{Cl}(g)^-$ para formar $\text{NaCl}(s)$, é altamente exotérmico ($\Delta H = -788 \text{ kJ/mol}$).

A Tabela 8.2 relaciona as energias de rede de NaCl e de outros compostos iônicos. Todas têm valores muito positivos, indicando que os íons estão fortemente atraídos uns pelos outros nesses sólidos. A energia liberada pela atração entre os íons de cargas contrárias mais do que compensa a natureza endotérmica das energias de ionização, tornando a formação de compostos iônicos um processo exotérmico. As fortes atrações também fazem com que a maioria dos materiais iônicos seja dura e quebradiça, com altos pontos de fusão. (O NaCl funde-se a 801°C .)

O valor da energia de rede de um sólido depende das cargas dos íons, de seus tamanhos e de seus arranjos no sólido. Vimos no Capítulo 5 (Seção 5.1) que a energia potencial da interação entre duas partículas carregadas é dada por:

$$E_{el} = \kappa \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad [8.4]$$

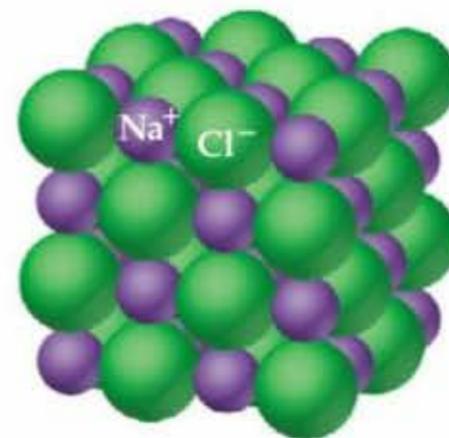


Figura 8.3 A estrutura cristalina do cloreto de sódio. Cada um dos íons de Na^+ é envolto por seis íons Cl^- , e cada íon Cl^- é envolto por seis íons Na^+ .

TABELA 8.2 Energias de rede para alguns compostos iônicos

Composto	Energia de rede (kJ/mol)	Composto	Energia de rede (kJ/mol)
LiF	1.030	MgCl ₂	2.326
LiCl	834	SrCl ₂	2.127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3.795
NaCl	788	CaO	3.414
NaBr	732	SrO	3.217
NaI	682		
KF	808	ScN	7.547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

Nessa equação Q_1 e Q_2 são as cargas nas partículas, d é a distância entre seus centros e κ é uma constante, $8,99 \times 10^9 \text{ J m/C}^2$. A Equação 8.4 indica que as interações de atração entre dois íons com cargas de sinais contrários aumentam à medida que os módulos de suas cargas também aumentam e que a distância entre seus centros diminui. Portanto, *para determinado arranjo de íons, a energia de rede aumenta à proporção que as cargas nos íons aumentam e que seus raios diminuem*. A energia de rede depende basicamente das cargas iônicas, uma vez que os raios iônicos não variam dentro de uma faixa muito larga.

COMO FAZER 8.1

Sem consultar a Tabela 8.2, ordene os seguintes compostos iônicos em ordem crescente de energia de rede: NaF, CsI e CaO.

Solução

Análise: precisamos determinar como o módulo da carga e a distância entre os centros iônicos afetam a energia de rede.

Planejamento: usaremos a Equação 8.4 para responder a essa questão.

Resolução: NaF consiste em íons Na^+ e F^- , CsI, de íons Cs^+ e I^- e CaO, de íons Ca^{2+} e O^{2-} . Em virtude de o produto das cargas, Q_1Q_2 , aparecer no numerador da Equação 8.4, a energia de rede aumentará drasticamente quando as cargas dos íons aumentar. Assim, esperamos que a energia de rede do CaO, que tem íons $2+$ e $2-$, seja a maior das três.

As cargas iônicas em NaF e em CsI são as mesmas. Como resultado, a diferença nas respectivas energias de rede dependerá da diferença na distância entre os centros dos íons em seus cristais. Como os tamanhos dos íons aumenta à medida que descemos um grupo na tabela periódica (Seção 7.3), sabemos que Cs^+ é maior que Na^+ , e I^- é maior que F^- . Portanto, a distância entre os íons Na^+ e F^- no NaF será menor que a distância entre os íons Cs^+ e I^- no CsI. Como consequência, a energia de rede de NaF deve ser maior que a do CsI.

Conferência: a Tabela 8.2 confirma a ordem das energias de rede como $\text{CsI} < \text{NaF} < \text{CaO}$.

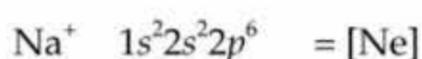
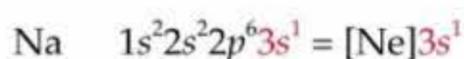
PRATIQUE

Qual substância você esperaria ter a maior energia de rede, AgCl, CuO ou CrN?

Resposta: CrN

Configurações eletrônicas de íons dos elementos representativos

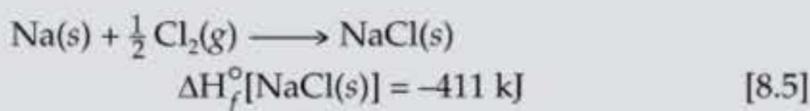
Começamos a considerar as configurações eletrônicas dos íons na Seção 7.4. À luz do exame das ligações iônicas, continuaremos com essa discussão aqui. O estudo das energias envolvidas na formação da ligação iônica ajuda a explicar a tendência que muitos íons possuem de adquirir configurações eletrônicas de gás nobre. Por exemplo, o sódio perde rapidamente um elétron para formar Na^+ , que tem a mesma configuração eletrônica do Ne:



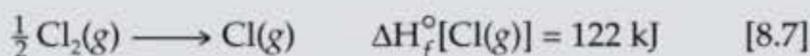
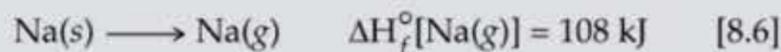
Um olhar mais de perto Cálculo de energias de rede: ciclo de Born–Haber

A energia de rede é um conceito útil porque ela se relaciona diretamente à estabilidade de um sólido iônico. Infelizmente, a energia de rede não pode ser determinada diretamente por experimento. Ela pode, no entanto, ser calculada pela visualização da formação de um composto iônico como ocorre em uma série de etapas bem definidas. Podemos, então, usar a lei de Hess (Seção 5.6) para unir essas etapas de modo a fornecer a energia de rede para o composto. Ao fazer isso, construímos um **ciclo de Born–Haber**, um ciclo termoquímico ao qual foi dado esse nome em homenagem a dois cientistas alemães, Max Born (1882–1970) e Fritz Haber (1868–1934), que o introduziram para analisar os fatores que contribuem para a estabilidade dos compostos iônicos.

No ciclo Born–Haber para NaCl, consideramos a formação de NaCl(s) a partir dos elementos Na(s) e Cl₂(g) por duas rotas diferentes, como mostrado na Figura 8.4. A variação de entalpia para a rota direta (seta vermelha) é o calor de formação de NaCl(s).



A rota indireta consiste em cinco etapas, mostradas pelas setas verdes na Figura 8.4. Primeiro, geramos átomos gasosos de sódio pela vaporização do metal de sódio. Depois, formamos átomos gasosos de cloro por quebra das ligações nas moléculas de Cl₂. As variações de entalpia para esses processos estão disponíveis para nós como entalpias de formação (Apêndice C):



Ambos os processos são endotérmicos; necessita-se de energia para gerar sódio gasoso e átomos de cloro.

Nas duas próximas etapas removemos o elétron de Na(g) para formar Na⁺(g) e, em seguida, adicionamos o elétron a Cl(g) para formar Cl⁻(g). As variações de entalpia para esses processos são iguais à primeira energia de ionização de Na, $I_1(\text{Na})$ e a afinidade eletrônica de Cl, indicadas como $E(\text{Cl})$, respectivamente. (Seções 7.4 e 7.5)



Finalmente, combinamos os íons gasosos de sódio e cloro para formar o cloreto de sódio sólido. Como esse processo é apenas o inverso da energia de rede (a quebra de um sólido em íons gasosos), a variação de entalpia é o negativo da energia de rede, a quantidade que queremos determinar:

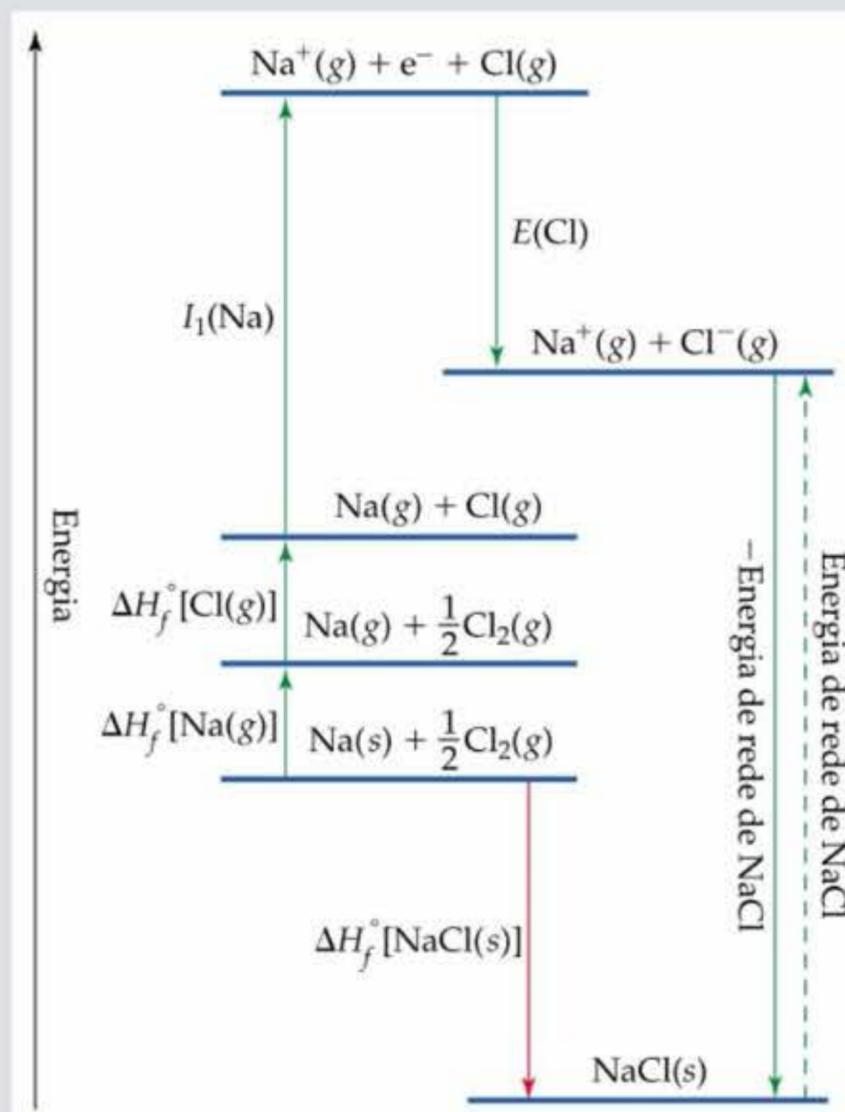
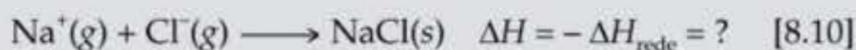


Figura 8.4 Um ciclo de Born–Haber mostra as relações energéticas na formação de sólidos iônicos a partir dos elementos. A entalpia de formação de NaCl(s) a partir do sódio e cloro elementar (Equação 8.5) é igual à soma das energias de várias etapas individuais (equações 8.6 a 8.10) pela lei de Hess.

A soma das cinco etapas na rota indireta nos fornece NaCl(s) a partir de Na(s) e $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$. Dessa forma, a partir da lei de Hess, sabemos que a soma das variações de entalpia para essas cinco etapas é igual à da rota direta, indicada pela seta vermelha, Equação 8.5:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ[\text{NaCl(s)}] &= \Delta H_f^\circ[\text{Na(g)}] + \Delta H_f^\circ[\text{Cl(g)}] \\ &\quad + I_1(\text{Na}) + E(\text{Cl}) - \Delta H_{\text{rede}} \\ -411 \text{ kJ} &= 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - \Delta H_{\text{rede}} \end{aligned}$$

Resolvendo para ΔH_{rede} :

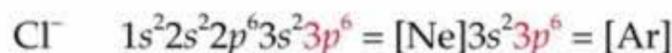
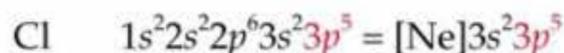
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rede}} &= 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} + 411 \text{ kJ} \\ &= 788 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Assim, a energia de rede para NaCl é 788 kJ/mol.

Mesmo que a energia de rede aumente com o aumento da carga iônica, nunca encontraremos compostos iônicos que contenham íons Na²⁺. O segundo elétron a ser removido teria de vir de um nível mais interno do átomo de sódio, que requer uma quantidade muito grande de energia. (Seção 7.4) O aumento na energia de rede não é

suficiente para compensar a energia necessária à remoção de um elétron de nível mais interno. Assim, o sódio e os outros elementos metálicos do grupo 1A são encontrados em substâncias iônicas apenas como íons $1+$.

Similarmente, a adição de elétrons aos não-metais é exotérmica ou apenas ligeiramente endotérmica desde que os elétrons sejam adicionados ao nível de valência. Portanto, um átomo de Cl recebe facilmente um elétron para formar Cl^- , que tem a mesma configuração eletrônica do Ar:



Um segundo elétron teria de ser adicionado ao próximo maior nível do átomo de Cl, energeticamente muito desfavorável. Conseqüentemente, nunca observamos íons Cl^{2-} em compostos iônicos.

Usando esses conceitos, esperamos que os compostos iônicos dos metais representativos dos grupos 1A, 2A e 3A contenham cátions com cargas $1+$, $2+$ e $3+$, respectivamente. De modo similar, os compostos iônicos de não-metais dos grupos 5A, 6A e 7A geralmente contêm ânions de cargas $3-$, $2-$ e $1-$, respectivamente. Encontraremos muito raramente compostos iônicos de não-metais do grupo 4A (C, Si e Ge). Os elementos mais pesados do grupo 4A (Sn e Pb) são metais e encontrados normalmente como cátions $2+$ em compostos iônicos: Sn^{2+} e Pb^{2+} . O comportamento está consistente com o aumento do caráter metálico observado quando descemos uma coluna da tabela periódica.

➡ (Seção 7.6)

COMO FAZER 8.2

Determine o íon normalmente formado para os seguintes átomos: (a) Sr; (b) S; (c) Al.

Solução

Em cada caso podemos usar as posições dos elementos na tabela periódica para supor se haverá formação de um cátion ou de um ânion. Podemos usar a configuração eletrônica para determinar o íon que é mais provável de ser formado. (a) O estrôncio é um metal do grupo 2A e, portanto, formará um cátion. Sua configuração eletrônica é $[\text{Kr}]5s^2$; logo, esperamos que os dois elétrons de valência possam ser perdidos com facilidade para fornecer o íon Sr^{2+} . (b) O enxofre é um não-metal do grupo 6A e, portanto, tende a ser encontrado como ânion. Sua configuração eletrônica ($[\text{Ne}]3s^2 3p^4$) tem dois elétrons a menos que a configuração de gás nobre. Esperamos, assim, que o enxofre tenda a formar íons S^{2-} . (c) O alumínio é um metal do grupo 3A. Conseqüentemente esperamos que ele forme íons Al^{3+} .

PRATIQUE

Determine as cargas nos íons formados após a reação do magnésio com o nitrogênio.

Resposta: Mg^{2+} e N^{3-}

Íons de metais de transição

Como as energias de ionização aumentam de forma rápida para cada elétron removido sucessivamente, as energias de rede dos compostos iônicos são em geral grandes o suficiente para compensar apenas a perda de até três elétrons dos átomos. Naturalmente, encontramos cátions com cargas $1+$, $2+$ ou $3+$ em compostos iônicos. Entretanto, muitos metais de transição têm mais de três elétrons além do cerne de gás nobre. A prata, por exemplo, tem configuração eletrônica $[\text{Kr}]4s^{10} 5s^1$. Os metais do grupo 1B (Cu, Ag, Au) geralmente são encontrados como íons $1+$ (como em CuBr e AgCl). Ao formar Ag^+ , o elétron de $5s$ é perdido, deixando um subnível $4d$ totalmente preenchido. Como nesse exemplo, os metais de transição quase sempre não formam íons com configurações de gás nobre. A regra do octeto, apesar de útil, é claramente limitada em seu alcance.

Lembre-se da discussão na Seção 7.4 de que quando um íon positivo é formado a partir de um átomo, os elétrons são sempre perdidos do subnível com o maior valor de n . Portanto, ao formar íons, os metais de transição perdem primeiro os elétrons s do nível de valência, em seguida, tantos elétrons d quantos necessários para atingir a carga do íon. Consideremos o Fe, com a configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$. Ao formar o íon Fe^{2+} , os dois elétrons $4s$ são perdidos, levando a uma configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^6$. A remoção de um elétron adicional fornece o íon Fe^{3+} , cuja configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^5$.

Íons poliatômicos

Vamos reconsiderar rapidamente as tabelas 2.4 e 2.5, que relacionam os íons comuns. ➡ (Seção 2.8) Vários cátions e muitos ânions comuns são poliatômicos. Os exemplos incluem o íon amônio, NH_4^+ , e o íon carbonato, CO_3^{2-} . Nos íons poliatômicos dois ou mais átomos estão ligados predominantemente por ligações covalentes. Eles for-

ANIMAÇÃO
Formação da ligação H₂

mam um grupo estável que possui carga positiva ou negativa. Examinaremos as forças das ligações covalentes nesses íons no Capítulo 9. No momento, precisamos entender apenas que o grupo de átomos de forma geral age como uma espécie carregada na formação de um composto iônico com um íon de carga oposta.

8.3 Ligação covalente

Substâncias iônicas possuem várias propriedades características. Normalmente são substâncias quebradiças com altos pontos de fusão. Em geral são cristalinas, significando que os sólidos têm superfícies planas que fazem

ângulos característicos entre si. Cristais iônicos frequentemente podem ser divididos, isto é, quebram-se de maneira regular em superfícies planas. Essas características resultam das forças eletrostáticas que mantêm os íons em arranjo tridimensional rígido e bem-definido, como o mostrado na Figura 8.3.

A grande maioria das substâncias químicas não tem as características de materiais iônicos. Muitas das substâncias com as quais temos contato em nosso dia-a-dia, como a água, tendem a ser gases, líquidos ou sólidos com baixos pontos de fusão. Muitas, como a gasolina, vaporizam-se rapidamente. Outras são maleáveis nas formas sólidas — por exemplo, sacolas plásticas e parafina.

Para a grande classe de substâncias químicas que não se comportam como substâncias iônicas, precisamos de um modelo diferente para a ligação química entre os átomos. G. N. Lewis inferiu que os átomos poderiam adquirir uma configuração eletrônica de gás nobre pelo compartilhamento de elétrons com outros átomos. Como observamos na Seção 8.1, uma ligação química formada desse modo é chamada *ligação covalente*.

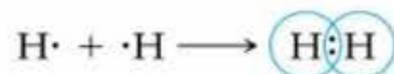
A molécula de hidrogênio, H₂, fornece o exemplo mais simples possível de ligação covalente. Quando dois átomos de hidrogênio estão próximos o suficiente um do outro, ocorrem interações eletrostáticas entre eles. Os dois núcleos carregados positivamente repelem-se mutuamente, assim como os dois elétrons carregados negativamente, enquanto o núcleo e os elétrons atraem um ao outro, como mostrado na Figura 8.5 (a). Para que a molécula H₂ exista como entidade estável, as forças atrativas devem exceder as forças repulsivas. Mas por que isso?

Usando os métodos de mecânica quântica semelhantes aos empregados para os átomos (Seção 6.5), é possível calcular a distribuição de densidade eletrônica nas moléculas. Esse tipo de cálculo para H₂ mostra que as atrações entre os núcleos e os elétrons fazem com que a densidade eletrônica concentre-se entre os núcleos, como mostrado na Figura 8.5 (b). Como consequência, o balanço das interações eletrostáticas é de atração. Assim, os átomos no H₂

são mantidos juntos, principalmente porque os dois núcleos são atraídos eletrostaticamente pela concentração de cargas negativas entre eles. Em suma, o par de elétrons compartilhado em qualquer ligação covalente atua como uma espécie de ‘cola’ para unir os átomos, como na molécula de H₂.

Estruturas de Lewis

A formação de ligações covalentes pode ser representada usando os símbolos de Lewis para os átomos constituintes. A formação da molécula de H₂ a partir de dois átomos de H pode ser representada como:



Desse modo, cada átomo de hidrogênio adquire um segundo elétron, atingindo a configuração estável de dois elétrons do hélio.

A formação de uma ligação entre dois átomos de cloro para dar uma molécula de Cl₂ pode ser representada de modo similar:

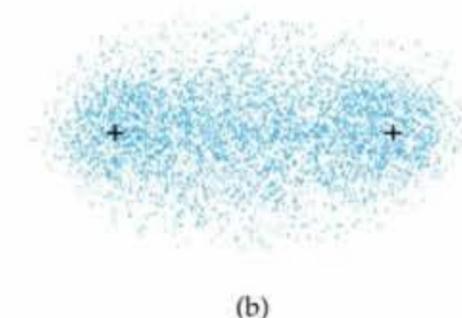
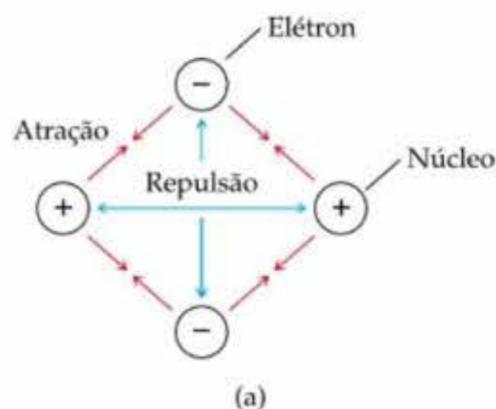


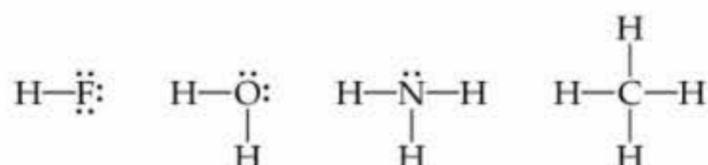
Figura 8.5 (a) Atrações e repulsões entre elétrons e núcleos na molécula de hidrogênio. (b) Distribuição eletrônica na molécula de H₂. A concentração de densidade eletrônica entre os núcleos leva a uma força de atração líquida que constitui a ligação covalente que mantém a molécula unida.

Pelo compartilhamento do par de elétrons ligante, cada átomo de cloro tem oito elétrons (um octeto) no nível de valência. Atingindo, assim, a configuração eletrônica de gás nobre do argônio.

As estruturas mostradas aqui para H_2 e Cl_2 são chamadas **estruturas de Lewis** (ou estruturas de pontos de elétrons de Lewis). Ao escrever as estruturas de Lewis, geralmente mostramos cada par de elétrons compartilhado entre os átomos como um traço e os pares de elétrons não compartilhados como pares de pontos. Escrevendo dessa forma, as estruturas de Lewis para H_2 e Cl_2 são mostradas como a seguir:



Para os não-metais, o número de elétrons de valência em um átomo neutro é o mesmo do número do grupo. Podemos, pois, prever que os elementos da coluna 7A, como o F, formariam uma ligação covalente para atingir um octeto; os elementos de 6A, como O, formariam duas ligações covalentes; os elementos de 5A, como o N, formariam três ligações covalentes; e os elementos de 4A, como C, formariam quatro ligações covalentes. Essas previsões são confirmadas em muitos compostos. Por exemplo, considere os compostos mais simples do hidrogênio com não-metais do segundo período da tabela periódica:



Assim, o modelo de Lewis tem êxito em explicar as composições de muitos compostos de não-metais, nos quais as ligações covalentes predominam.

COMO FAZER 8.3

Dados os símbolos de Lewis para os elementos nitrogênio e flúor mostrados na Tabela 8.1, determine a fórmula do composto binário estável formado pela reação do nitrogênio com o flúor e desenhe a correspondente estrutura de Lewis.

Solução

Análise: os símbolos de Lewis para o nitrogênio e flúor na Tabela 8.1 revelam que o nitrogênio tem cinco elétrons no nível de valência e o flúor tem sete.

Planejamento: precisamos encontrar uma combinação de dois elementos que resultam em um octeto de elétrons ao redor de cada átomo no composto. O nitrogênio necessita de três elétrons adicionais para completar seu octeto, enquanto o flúor necessita de apenas um. O compartilhamento de um par de elétrons entre os dois átomos resultaria em um octeto de elétrons para o flúor.

Resolução: o nitrogênio tem de compartilhar um par de elétrons com três átomos de flúor para completar seu octeto. Assim, a estrutura de Lewis para o composto resultante, NF_3 , é como a seguir:



Conferência: cada par de elétrons compartilhado é representado por uma linha. Cada um dos três átomos de flúor e o átomo central de nitrogênio tem um octeto de elétrons.

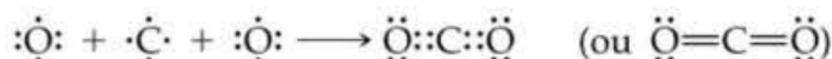
PRATIQUE

Compare os símbolos de Lewis para o neônio com a estrutura de Lewis para o metano, CH_4 . Qual a principal semelhança entre as distribuições dos elétrons ao redor do átomo de neônio e de carbono? Em que importante aspecto elas são diferentes?

Resposta: ambos os átomos têm um octeto de elétrons ao redor deles. Entretanto, os elétrons ao redor do neônio são pares de elétrons não compartilhados, enquanto aqueles ao redor do carbono estão compartilhados com os quatro átomos de hidrogênio.

Ligações múltiplas

O compartilhamento de um par de elétrons constitui uma ligação covalente simples, geralmente chamada **ligação simples**. Em muitas moléculas, os átomos atingem os octetos pelo compartilhamento de mais de um par de elétrons entre eles. Quando dois pares de elétrons são compartilhados, dois traços são desenhados, representando uma **ligação dupla**. No dióxido de carbono, por exemplo, as ligações ocorrem entre o carbono, que tem quatro elétrons no nível de valência, e o oxigênio, que tem seis:



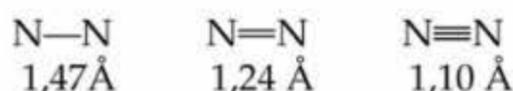
Como o diagrama mostra, cada oxigênio atinge um octeto de elétrons compartilhando dois pares de elétrons com o carbono. O carbono, por outro lado, atinge um octeto de elétrons compartilhando dois pares com dois átomos de oxigênio.

Uma **ligação tripla** corresponde ao compartilhamento de três pares de elétrons, como na molécula de N_2 :



Uma vez que cada átomo de nitrogênio possui cinco elétrons em seu nível de valência, três pares de elétrons devem ser compartilhados para atingir a configuração de octeto.

As propriedades de N_2 estão completamente de acordo com a estrutura de Lewis. O nitrogênio é um gás diatômico com reatividade excepcionalmente baixa que resulta da ligação nitrogênio–nitrogênio muito estável. Estudos da estrutura de N_2 revelam que os átomos de nitrogênio estão separados por apenas 1,10 Å. A curta distância de ligação N–N é uma consequência da ligação tripla entre os átomos. A partir dos estudos estruturais de muitas substâncias diferentes nas quais os átomos de nitrogênio compartilham um ou dois pares de elétrons, temos aprendido que a distância média entre os átomos de nitrogênio ligados varia com o número de pares de elétrons compartilhados:



Como regra geral, a distância entre os átomos ligados diminui à medida que o número de pares de elétrons compartilhados aumenta.

8.4 Polaridade da ligação e eletronegatividade

Quando dois átomos idênticos se ligam, como em Cl_2 ou N_2 , os pares de elétrons devem estar compartilhados igualmente. Em compostos iônicos como NaCl , por outro lado, essencialmente não existe compartilhamento de elétrons. O NaCl é mais bem descrito como constituído de íons Na^+ e Cl^- . O elétron 3s do átomo de Na é, na realidade, transferido completamente para o cloro. As ligações que ocorrem na maioria das substâncias covalentes encaixam-se em algum ponto entre esses dois extremos.

O conceito de **polaridade de ligação** ajuda a descrever o compartilhamento de elétrons entre os átomos. Uma **ligação covalente apolar** é aquela na qual os elétrons estão igualmente compartilhados entre dois átomos. Em uma **ligação covalente polar** um dos átomos exerce maior atração pelos elétrons ligantes que o outro. Se a diferença na habilidade relativa em atrair elétrons é grande o suficiente, uma ligação iônica é formada.

Eletronegatividade

Usamos a grandeza chamada eletronegatividade para estimar se determinada ligação será covalente apolar, covalente polar ou iônica. A **eletronegatividade** é definida como a habilidade de um átomo em atrair elétrons para si *em certa molécula*. A eletronegatividade de um átomo em uma molécula está relacionada a sua energia de ionização e a sua afinidade eletrônica, que são propriedades de átomos isolados. A *energia de ionização* mede quão fortemente um átomo segura seus elétrons. (Seção 7.4) De forma similar, a *afinidade eletrônica* é uma medida de quão facilmente um átomo atrai elétrons adicionais. (Seção 7.5) Um átomo com afinidade eletrônica muito negativa e alta energia de ionização tanto atrairá elétrons de outros átomos quanto resistirá em ter seus elétrons atraídos por outros, além do que será altamente eletro-

negativo.

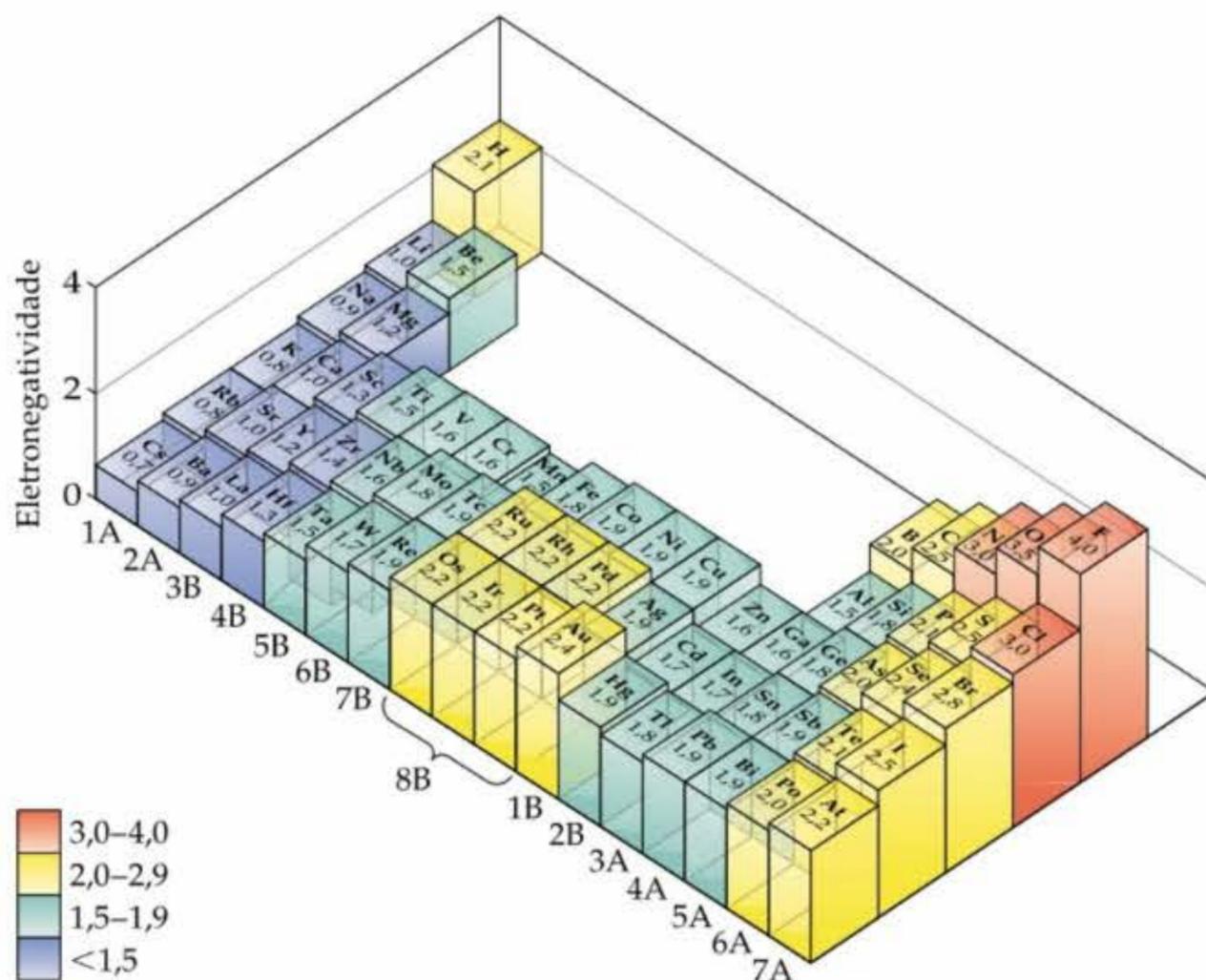
Estimativas numéricas das eletronegatividades podem ser baseadas em variedade de propriedades, não apenas a energia de ionização e afinidade eletrônica. A primeira e mais usada escala de eletronegatividades foi desenvolvida pelo químico norte-americano Linus Pauling (1901–1994), que baseou sua escala em dados termodinâmicos. A Figura 8.6 mostra os valores das eletronegatividades de Pauling para muitos elementos. Os valores são sem unidades. O flúor, o elemento mais eletronegativo, tem eletronegatividade de 4,0. O elemento menos eletro-negativo, o céσιο, tem eletronegatividade de 0,7. Os valores de todos os outros elementos estão entre esses dois extremos.



ANIMAÇÃO

Tendências periódicas:
eletronegatividade

Figura 8.6 Eletronegatividades dos elementos.



Em cada período geralmente existe um aumento contínuo na eletronegatividade da esquerda para a direita, isto é, a partir do elemento mais metálico para o menos metálico. Com algumas exceções (especialmente nos metais de transição), a eletronegatividade diminui com o aumento do número atômico em um grupo e as afinidades eletrônicas não variam muito. Você não precisa memorizar os valores numéricos para as eletronegatividades. Em vez disso, você deve saber as tendências periódicas de forma que possa determinar, entre dois elementos, qual será o mais eletronegativo.

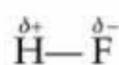
Eletronegatividade e polaridade de ligação

Podemos usar a diferença na eletronegatividade entre dois átomos para medir a polaridade da ligação entre eles. Considere esses três compostos contendo flúor:

Composto	F_2	HF	LiF
Diferença de eletronegatividade	$4,0 - 4,0 = 0$	$4,0 - 2,1 = 1,9$	$4,0 - 1,0 = 3,0$
Tipo de ligação	Covalente apolar	Covalente polar	Iônica

No F_2 os elétrons são compartilhados igualmente entre os átomos de flúor e a ligação covalente é *apolar*. Uma ligação covalente apolar ocorre quando as eletronegatividades dos átomos são iguais.

No HF o átomo de flúor tem eletronegatividade maior que a do átomo de hidrogênio, tornando o compartilhamento de elétrons desigual; a ligação é *polar*. Uma ligação covalente polar ocorre quando átomos diferem nas eletronegatividades. No HF o flúor, mais eletronegativo, atrai a densidade eletrônica afastando-a do átomo de hidrogênio, menos eletronegativo. Portanto, parte da densidade eletrônica ao redor do núcleo de hidrogênio é puxada para o núcleo de flúor, deixando uma carga parcial positiva no átomo de hidrogênio e uma carga parcial negativa no átomo de flúor. Podemos representar essa distribuição de cargas como:



O $\delta+$ e o $\delta-$ (lê-se 'delta mais' e 'delta menos') simbolizam as cargas parciais positivas e negativas, respectivamente. Esse deslocamento de densidade eletrônica em direção ao átomo mais eletronegativo pode ser visto nos resultados de cálculos de distribuições eletrônicas. A Figura 8.7 mostra as distribuições de densidade eletrônica no F_2 , no HF e no LiF, com as regiões do espaço que têm densidades eletrônicas relativamente mais altas mostradas em vermelho, e as de densidade eletrônica relativamente mais baixa, mostradas em azul. Você

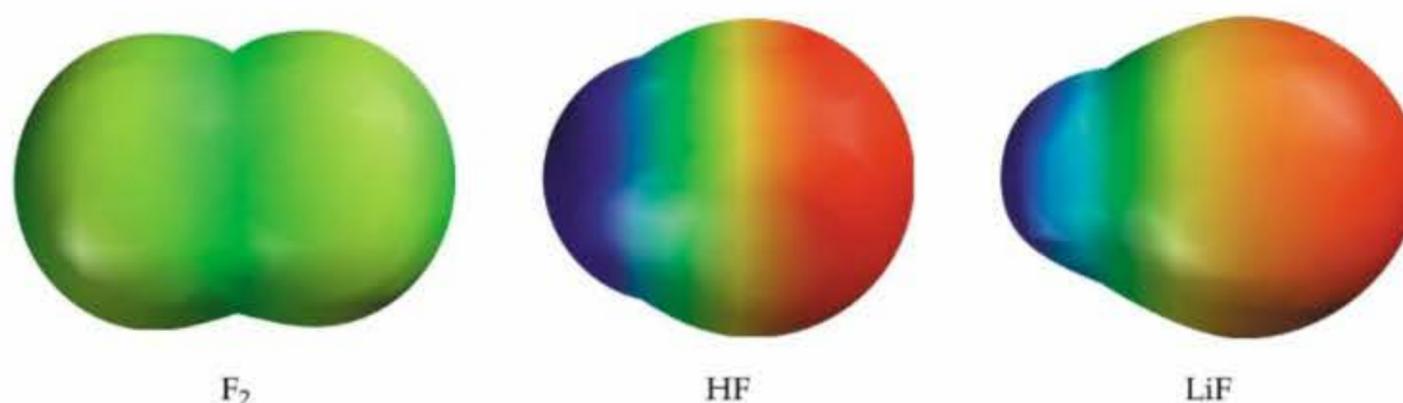


Figura 8.7 Distribuições de densidade eletrônica calculadas para F_2 , HF e LiF. As regiões de densidade eletrônica relativamente baixa são mostradas em cinza bem claro, as de densidade eletrônica relativamente alta são mostradas em cinza mais escuro.

pode ver que no F_2 a distribuição é simétrica. No HF está claro o deslocamento em direção ao flúor e no LiF o deslocamento é ainda maior.¹

Na estrutura tridimensional para o LiF, igual àquela mostrada para NaCl na Figura 8.3, a transferência de carga eletrônica é praticamente completa. A ligação resultante é, portanto, iônica. Esses exemplos ilustram, naturalmente, que *quanto maior a diferença na eletronegatividade entre os átomos, mais polares serão suas ligações*. A ligação covalente apolar situa-se em um extremo de uma série contínua de tipos de ligação, e a ligação iônica situa-se no outro extremo. Entre elas está uma faixa larga de ligações covalentes, diferindo na extensão na qual existe compartilhamento desigual de elétrons.

COMO FAZER 8.4

Qual ligação é mais polar: (a) B—Cl ou C—Cl; (b) P—F ou P—Cl? Indique em cada caso qual átomo tem a carga parcial negativa.

Solução (a) A diferença nas eletronegatividades do cloro e do boro é $3,0 - 2,0 = 1,0$; a diferença entre o cloro e o carbono é $3,0 - 2,5 = 0,5$. Conseqüentemente, a ligação B—Cl é mais polar; o átomo de cloro possui carga parcial negativa porque tem maior eletronegatividade. Deveríamos ser capazes de chegar a essa mesma conclusão usando as tendências periódicas em vez de usar uma tabela de eletronegatividades. Uma vez que o boro está à esquerda do carbono na tabela periódica, poderíamos supor que ele tem menor atração por elétrons. O cloro, estando no lado direito da tabela periódica, tem atração mais forte por elétrons. A ligação mais polar será a ligação entre os átomos que têm a menor atração por elétrons (boro) e o que tem a maior atração (cloro).

(b) Como o flúor está acima do cloro na tabela periódica, ele será mais eletronegativo. De fato, as eletronegatividades são $F = 4,0$, $Cl = 3,0$. Dessa forma, a ligação P—F será mais polar que a ligação P—Cl. Você deve comparar as diferenças de eletronegatividade para as duas ligações para verificar essa previsão. O átomo de flúor carrega a carga parcial negativa.

PRATIQUE

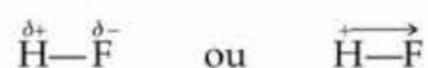
Qual das seguintes ligações é mais polar: S—Cl, S—Br, Se—Cl ou Se—Br?

Resposta: Se—Cl

Momentos de dipolo

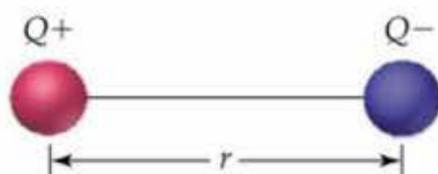
A diferença de eletronegatividades entre H e F leva a uma ligação covalente polar na molécula HF. Como conseqüência, existe uma concentração de carga negativa no átomo mais eletronegativo de F, deixando o átomo menos eletronegativo de H no lado positivo da molécula. Toda molécula como a de HF, na qual o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, denomina-se **molécula polar**. Dessa forma, não apenas descrevemos ligações polares e apolares, mas descrevemos também moléculas inteiras.

Podemos indicar a polaridade da molécula de HF de duas maneiras:



1 O cálculo para o LiF é para uma 'molécula' isolada de LiF. Embora a ligação nesse sistema seja muito polar, ela não é 100% iônica, como é na ligação Li—F no fluoreto de lítio sólido. O estado sólido promove deslocamento de densidade do Li para o F mais completo porque cada íon está rodeado por todos os lados de íons de cargas opostas.

Figura 8.8 Quando cargas de igual magnitude e sinais opostos, Q^+ e Q^- , são separadas por uma distância r , um dipolo é produzido. O tamanho do dipolo é dado pelo momento de dipolo, μ , que é o produto da carga separada e a distância de separação entre os centros de carga: $\mu = Qr$.



Lembre-se da seção anterior de que ' δ^+ ' e ' δ^- ' indicam as cargas parciais positiva e negativa nos átomos de H e F. Na notação da direita, a seta indica o deslocamento da densidade eletrônica para o átomo de flúor. A cruz no final da seta pode ser imaginada como sendo um sinal de mais indicando o lado positivo da molécula.

A polaridade ajuda a determinar muitas das propriedades das substâncias que observamos no nível macroscópico, em laboratório e em nosso dia-a-dia. Moléculas polares alinham-se em relação a elas mesmas e em relação aos íons. O lado negativo de uma molécula e o lado positivo de outra se atraem. Moléculas polares são similarmente atraídas por íons. O lado negativo de uma molécula polar

é atraído por um íon positivo e o lado positivo é atraído por um íon negativo. Essas interações explicam várias propriedades de líquidos, sólidos e soluções, como veremos nos capítulos 11, 12 e 13.

Como você pode quantificar a polaridade de uma molécula como HF? Sempre que duas cargas elétricas de mesma magnitude mas de sinais contrários são separadas por uma distância, estabelece-se um **dipolo**. A medida quantitativa da magnitude de um dipolo é chamada **momento de dipolo**, denominado μ . Se duas cargas iguais e contrárias, Q^+ e Q^- , são separadas por uma distância r , a magnitude do momento de dipolo é o produto de Q e r (Figura 8.8).

$$\mu = Qr \quad [8.11]$$

O momento de dipolo aumentará de tamanho à medida que a magnitude da carga separada aumentar e a distância entre as cargas diminuir.

Os momentos de dipolo de moléculas geralmente são relatados em *debye* (D), uma unidade que é igual a $3,34 \times 10^{-30}$ coulomb metros (C m). Para moléculas, é normal medirmos a carga em unidades de carga eletrônica e , $1,60 \times 10^{-19}$ C, e distância em unidades de angströms, Å. Suponha que duas cargas, 1^+ e 1^- (em unidades de e), estejam separadas por uma distância de $1,00$ Å. O momento de dipolo produzido é:

$$\mu = Qr = (1,60 \times 10^{-19} \text{ C})(1,00 \text{ Å}) \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1,00 \text{ Å}} \right) \left(\frac{1 \text{ D}}{3,34 \times 10^{-30} \text{ C m}} \right) = 4,79 \text{ D}$$

Medidas de momentos de dipolo podem nos dar informações valiosas a respeito das distribuições de cargas nas moléculas, como ilustrado em "Como fazer 8.5".

COMO FAZER 8.5

A distância entre os centros dos átomos de H e Cl na molécula de HCl (chamada *comprimento de ligação*) é $1,27$ Å.

(a) Calcule o momento de dipolo, em D, que resultaria se as cargas nos átomos de H e Cl fossem 1^+ e 1^- , respectivamente. (b) O valor do momento de dipolo do HCl(g) obtido experimentalmente é $1,08$ D. Qual é o módulo da carga necessária, em unidades de e , nos átomos de H e Cl, para produzir esse momento?

Solução

Análise e Planejamento: pede-se calcular o momento de dipolo do HCl que resultaria de cargas completas em cada átomo e para usar esse valor para calcular as cargas parciais em H e em Cl que originaria o momento de dipolo observado.

Resolução: (a) A carga em cada átomo é a carga eletrônica, e : $1,60 \times 10^{-19}$ C. A separação é $1,27$ Å. O momento de dipolo é:

$$\mu = Qr = (1,60 \times 10^{-19} \text{ C})(1,27 \text{ Å}) \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ Å}} \right) \left(\frac{1 \text{ D}}{3,34 \times 10^{-30} \text{ C m}} \right) = 6,08 \text{ D}$$

O momento de dipolo calculado é maior que no exemplo anterior porque a distância entre as cargas aumentou de $1,00$ Å para $1,27$ Å.

(b) Nesse caso conhecemos o valor de μ , $1,08$ D, e o valor de r , $1,27$ Å, e queremos calcular o valor de Q .



ANIMAÇÃO

Polaridade molecular

$$Q = \frac{\mu}{r} = \frac{(1,08 \text{ D}) \left(\frac{3,34 \times 10^{-30} \text{ C m}}{1 \text{ D}} \right)}{(1,27 \text{ \AA}) \left(\frac{10^{-10} \text{ m}}{1 \text{ \AA}} \right)} = 2,84 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Podemos converter rapidamente essa carga para unidades de e .

$$\text{Carga em } e = (2,84 \times 10^{-20} \text{ C}) \left(\frac{1 e}{1,60 \times 10^{-19} \text{ C}} \right) = 0,178 e$$

Assim, o momento de dipolo experimental indica a seguinte separação de cargas na molécula de HCl:



Como o momento de dipolo experimental é menor do que o calculado na parte (a), as cargas nos átomos são menores do que a carga eletrônica completa. Poderíamos ter antecipado isso uma vez que a ligação H — Cl é covalente polar em vez de iônica.

PRATIQUE

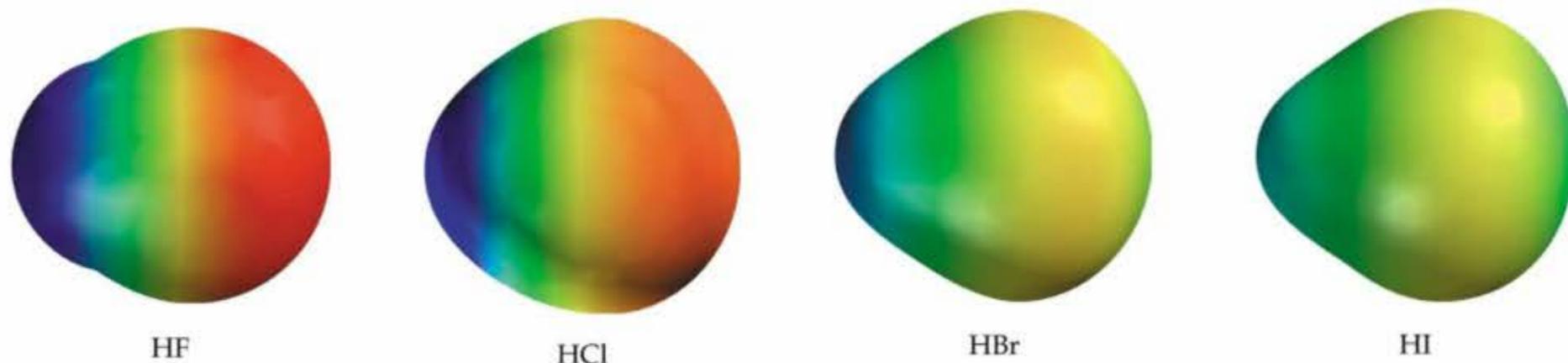
O momento de dipolo do monofluoreto de cloro ClF(g) é 0,88 D. O comprimento de ligação na molécula é 1,63 Å. (a) Qual desses átomos você espera possuir uma carga negativa? (b) Qual é a carga nesse átomo, em unidades de e ?

Respostas: (a) F; (b) 0,11-

A Tabela 8.3 apresenta os comprimentos de ligação e os momentos de dipolo dos haletos de hidrogênio. Observe que, conforme passamos do HF para o HI, a diferença de eletronegatividade diminui e o comprimento de ligação aumenta. O primeiro efeito diminui a quantidade de cargas separadas e faz com que o momento de dipolo diminua do HF para o HI, mesmo que o comprimento de ligação aumente. Podemos ‘observar’ a variação no grau de deslocamento da carga eletrônica nessas substâncias pelos cálculos das distribuições eletrônicas, como mostrado a seguir. Para essas moléculas, a variação na diferença de eletronegatividade afeta mais o momento de dipolo que o comprimento de ligação.

TABELA 8.3 Comprimentos de ligação, diferenças de eletronegatividades e momentos de dipolo de haletos de hidrogênio

Composto	Comprimento de ligação (Å)	Diferença de eletronegatividade	Momento de dipolo (D)
HF	0,92	1,9	1,82
HCl	1,27	0,9	1,08
HBr	1,41	0,7	0,82
HI	1,61	0,4	0,44



Tipos de ligação e nomenclatura

Esse é um momento oportuno para um breve intervalo para falar de nomenclatura. Vimos na Seção 2.8 que existem duas abordagens gerais para dar nome a compostos binários (constituídos de dois elementos): um usado

para compostos iônicos e outro para compostos moleculares. Em ambas as abordagens, dá-se primeiro o nome ao elemento mais eletronegativo trocando a terminação para *-eto**. O nome do elemento menos eletronegativo segue precedido pela palavra 'de'. Compostos iônicos recebem os nomes baseados em seus íons componentes, incluindo a carga do cátion caso ela seja variável. Àqueles que são moleculares dá-se o nome usando os prefixos relacionados na Tabela 2.6 para indicar o número de átomos de cada tipo na substância:

<i>Iônico</i>		<i>Molecular</i>	
MgH ₂	hidreto de magnésio	H ₂ S	sulfeto de diidrogênio
FeF ₂	fluoreto de ferro(II)	OF ₂	difluoreto de oxigênio
Mn ₂ O ₃	óxido de manganês(III)	Cl ₂ O ₃	trióxido de dicloreto

Entretanto, a linha divisória entre as duas abordagens não é muito clara, sendo estas aplicadas às mesmas substâncias. TiO₂, por exemplo, um pigmento de tintas comercialmente importante, é algumas vezes chamado óxido de titânio(IV), mas é comumente conhecido como dióxido de titânio. O algarismo romano no primeiro nome é o número de oxidação do titânio.  (Seção 4.4)

Uma razão para a superposição das duas abordagens de nomenclatura é que os compostos de metais com números de oxidação altos normalmente se comportam como se fossem moleculares em vez de iônicos. Por exemplo, SnCl₄ (tetracloroeto de estanho ou cloreto de estanho(IV)) é um líquido incolor que se congela a -33 °C e entra em ebulição a 114 °C; o Mn₂O₇ (heptóxido de dimanganês ou óxido de manganês(VII)) é um líquido verde que se congela a 5,9 °C. Compostos iônicos, por outro lado, são sólidos à temperatura ambiente. Quando vemos a fórmula de um composto contendo um metal com um número de oxidação alto (acima de +3), não devemos nos surpreender se ele não exibir as propriedades gerais de compostos iônicos.

8.5 Desenhando estruturas de Lewis

As estruturas de Lewis podem nos ajudar a entender as ligações em muitos compostos e são bastante usadas quando discutimos as propriedades das moléculas. Desenhar estruturas de Lewis é uma importante habilidade que você deve praticar. Para desenhá-las, você deve seguir um procedimento normal. Primeiro resumiremos os procedimentos e, em seguida, iremos para os exemplos.

1. *Some os elétrons de valência de todos os átomos.* (Use a tabela periódica quando necessário para ajudá-lo a determinar o número de elétrons de valência em cada átomo.) Para um ânion, adicione um elétron para cada carga negativa. Para um cátion, subtraia um elétron para cada carga positiva. Não se preocupe em lembrar-se de quais elétrons vieram de quais átomos. Apenas o número total de elétrons é importante.
2. *Escreva os símbolos para os átomos a fim de mostrar quais átomos estão ligados entre si e una-os com uma ligação simples* (um traço, representando dois elétrons). As fórmulas químicas são geralmente escritas na ordem nas quais os átomos estão ligados na molécula ou íon, como no HCN. Quando um átomo central tem um grupo de outros átomos ligados a ele, o átomo central normalmente é escrito primeiro, como em CO₃²⁻ e SF₄. Ajuda também lembrar que o átomo central é, em geral, menos eletronegativo que os átomos ao seu redor. Em outros casos, você pode precisar de mais informações antes de desenhar a estrutura de Lewis.
3. *Complete os octetos dos átomos ligados ao átomo central.* (Entretanto, lembre-se de que o hidrogênio pode ter apenas dois elétrons.)
4. *Coloque qualquer sobra de elétrons no átomo central,* mesmo que ao fazer isso você provoque mais de um octeto.
5. *Se não existem elétrons suficientes para dar ao átomo central um octeto, tente ligações múltiplas.* Use um ou mais dos pares de elétrons não compartilhados dos átomos ligados ao átomo central para formar ligações duplas ou triplas.

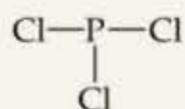
* Lembre-se de que em português os monoânions de oxigênio e os ânions poliatômicos OH⁻ e O₂²⁻ não seguem essa regra. Utiliza-se o termo óxido para O²⁻, hidróxido para OH⁻ e peróxido para O₂²⁻ (N. do T.).

COMO FAZER 8.6

Desenhe a estrutura de Lewis para o tricloreto de fósforo, PCl_3 .

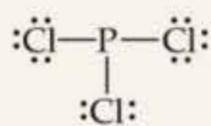
Solução Em primeiro lugar, somamos os elétrons de valência. O fósforo (grupo 5A) tem cinco elétrons de valência e cada cloro (grupo 7A) tem sete. O número total de elétrons é, portanto, $5 + (3 \times 7) = 26$.

Em segundo lugar, organizamos os átomos para mostrar quais estão ligados a quais e desenhamos uma ligação simples entre eles. Existem várias maneiras nas quais os átomos podem estar arranjados. Em compostos binários (de dois elementos), por outro lado, o primeiro elemento listado na fórmula química é geralmente rodeado pelos átomos restantes. Assim, começamos com uma estrutura de esqueleto que mostra ligações simples entre o fósforo e cada cloro:

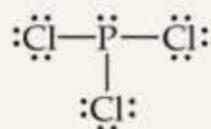


(Não é obrigatório colocar os átomos exatamente nesse arranjo.)

Em terceiro lugar, complete os octetos nos átomos ligados ao átomo central. Colocando os octetos ao redor de cada átomo de Cl, somamos 24 elétrons.



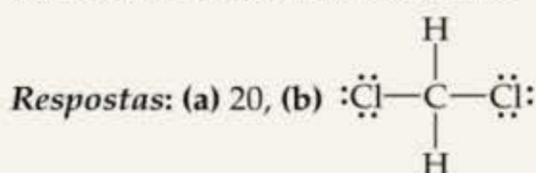
Em quarto lugar, coloque os dois elétrons restantes no átomo central, completando também o octeto ao redor desse átomo.



Essa estrutura dá a cada átomo um octeto, de forma que paramos nesse ponto. (Lembre-se de que ao atingir o octeto, os elétrons ligantes são contados para ambos os átomos.)

PRATIQUE

- (a) Quantos elétrons de valência apareceriam na estrutura de Lewis para CH_2Cl_2 ?
 (b) Desenhe a estrutura de Lewis.

**COMO FAZER 8.7**

Desenhe a estrutura de Lewis para HCN.

Solução O hidrogênio tem um elétron no nível de valência, o carbono (grupo 4A) tem quatro e o nitrogênio (grupo 5A) tem cinco. O número total de elétrons no nível de valência é, portanto, $1 + 4 + 5 = 10$. De novo, existem várias maneiras que podemos escolher para arrancar os átomos. Como o hidrogênio pode acomodar apenas um par de elétrons, ele sempre tem apenas uma ligação simples associada a ele em qualquer composto. $\text{C}-\text{H}-\text{N}$, logo é um arranjo impossível. As duas possibilidades restantes são $\text{H}-\text{C}-\text{N}$ e $\text{H}-\text{N}-\text{C}$. A primeira é o arranjo encontrado experimentalmente. Você poderia ter suposto que esse seria o arranjo atômico porque a fórmula está escrita com os átomos nessa ordem. Assim, começamos com uma estrutura de esqueleto que mostra ligações químicas entre hidrogênio, carbono e nitrogênio:



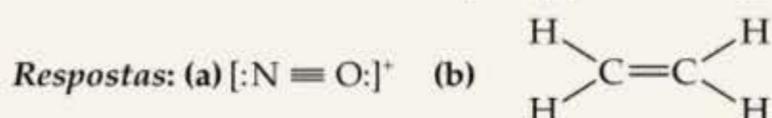
Essas duas ligações respondem por quatro elétrons. Se, então, colocamos os seis elétrons restantes ao redor do nitrogênio para dar-lhe o octeto, não completamos o octeto no C:



Desse modo, tentamos uma ligação dupla entre C e N, usando os pares de elétrons não compartilhados que tínhamos colocado no N. De novo, existem menos oito elétrons no C, de forma que tentamos uma ligação tripla. Essa estrutura fornece um octeto ao redor tanto de C quanto de N:

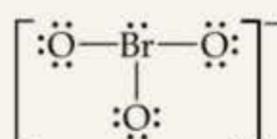
**PRATIQUE**

Desenhe a estrutura de Lewis para (a) o íon NO^+ ; (b) o C_2H_4 .

**COMO FAZER 8.8**

Desenhe a estrutura de Lewis para o íon BrO_3^- .

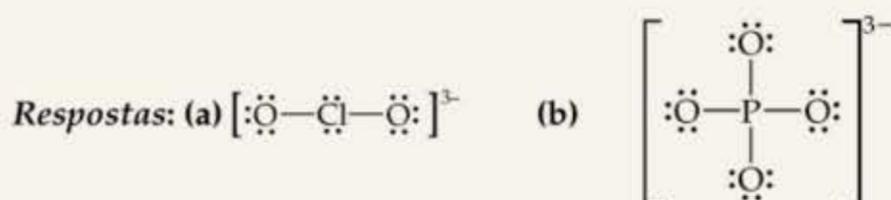
Solução O bromo (grupo 7A) tem sete elétrons de valência, e o oxigênio (grupo 6A), seis. Um elétron extra é adicionado para resultar na carga 1- do íon. O número total de elétrons no nível de valência é, dessa forma, $7 + (3 \times 6) + 1 = 26$. Após colocar as ligações simples e distribuir os pares de elétrons não compartilhados, temos:



Para os oxianions — BrO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} — os átomos de oxigênio rodeiam os átomos centrais não-metálicos. Observe aqui e em outras partes que as estruturas de Lewis de íons são escritas entre colchetes com a carga fora dos colchetes, no lado direito superior.

PRATIQUE

Desenhe a estrutura de Lewis para (a) o íon ClO_2^- ; (b) o íon PO_4^{3-} .

**Carga formal**

Quando desenhamos a estrutura de Lewis, estamos descrevendo como os elétrons estão distribuídos em uma molécula (ou íon). Em alguns casos podemos desenhar várias estruturas de Lewis diferentes que obedecem à regra do octeto. Como decidir qual é a mais razoável? Uma das formas é fazer um tipo de 'contabilidade' dos elétrons de valência para determinar a **carga formal** de cada átomo em cada estrutura. A carga formal de um átomo é a carga que um átomo teria em uma molécula se todos os outros átomos tivessem a mesma eletronegatividade (isto é, se todos os pares de elétrons ligantes estivessem igualmente compartilhados entre os átomos).

Para calcular a carga formal em qualquer átomo em uma estrutura de Lewis, atribuímos os elétrons aos átomos como a seguir:

1. Todos os elétrons não compartilhados (não-ligantes) são atribuídos ao átomo no qual estão localizados.
2. Metade dos elétrons ligantes é atribuída a cada átomo na ligação.

A carga formal de um átomo é igual ao número de elétrons de valência no átomo isolado menos o número de elétrons atribuídos ao átomo na estrutura de Lewis.

Vamos ilustrar essas regras calculando as cargas formais nos átomos de C e de N no íon cianeto, CN^- , que tem a seguinte estrutura de Lewis:



Para o átomo de C, existem dois elétrons não-ligantes e três elétrons dos seis na ligação tripla, dando um total de 5. O número de elétrons de valência em um átomo neutro de C é 4. Portanto, a carga formal no carbono é $4 - 5 = -1$. Para N, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 elétrons da ligação tripla. Como o



ANIMAÇÃO
Cargas formais



ATIVIDADE
Cargas formais



Um olhar mais de perto Números de oxidação, cargas formais e cargas parciais reais

No Capítulo 4 apresentamos as regras para determinar os números de oxidação dos átomos. O conceito de eletronegatividade é a base desses números. O número de oxidação de um átomo é a carga que ele teria se suas ligações fossem completamente iônicas. Isto é, ao determinar o número de oxidação, todos os elétrons compartilhados são contados com o átomo mais eletronegativo. Por exemplo, considere a estrutura de Lewis de HCl mostrada na Figura 8.9 (a). Para designar o número de oxidação, o par de elétrons na ligação covalente entre os átomos é assinalado para o átomo de Cl mais eletronegativo. Esse procedimento fornece a Cl oito elétrons no nível de valência, um a mais do que o átomo neutro. Assim é designado um número de oxidação de -1 . O hidrogênio não tem elétrons de valência quando estes são contados dessa forma, dando-lhe um número de oxidação de $+1$.

Nesta seção acabamos de considerar uma outra forma de contar elétrons que dá origem às *cargas formais*. A carga formal é assinalada ignorando-se completamente a eletronegatividade e assinalando igualmente os elétrons nas ligações entre os átomos ligados. Considere mais uma vez a molécula de HCl, mas desta vez divida o par de elétrons da ligação proporcionalmente entre H e Cl como mostrado na Figura 8.9 (b). Neste caso, o Cl tem sete elétrons atribuídos, o mesmo que o átomo neutro de Cl. Assim, a carga formal do Cl nesse composto é 0. Da mesma forma, a carga formal de H é também 0.

Nem o número de oxidação nem a carga formal fornecem uma descrição precisa das cargas reais nos átomos. Os números de oxidação superestimam o papel da eletronegatividade; as cargas formais a ignoram completamente. Parece razoável que os elétrons em ligações covalentes fossem divididos de acordo com as eletronegatividades relativas dos átomos ligados. Na Figura 8.6 vemos que Cl tem uma eletronegatividade de 3,0, enquanto a de H é 2,1. Espera-se que o átomo de Cl mais eletronegativo deva ter aproximadamente $3,0/(3,0 + 2,1) = 0,59$ da carga elétrica no par ligante, ao passo que o átomo de H tenha $2,1/(3,0 + 2,1) = 0,41$ da carga. Como a ligação consiste em dois elétrons, a parte de Cl é $0,59 \times 2e = 1,18e$, ou $0,18e$ mais que o átomo neutro de Cl. Isso dá origem a uma carga parcial de $0,18-$ no Cl e $0,18+$ no H.

O momento de dipolo de HCl fornece uma medida experimental das cargas parciais em cada átomo. Em “Como fazer 8.6”, vimos que o momento de dipolo do HCl indica uma

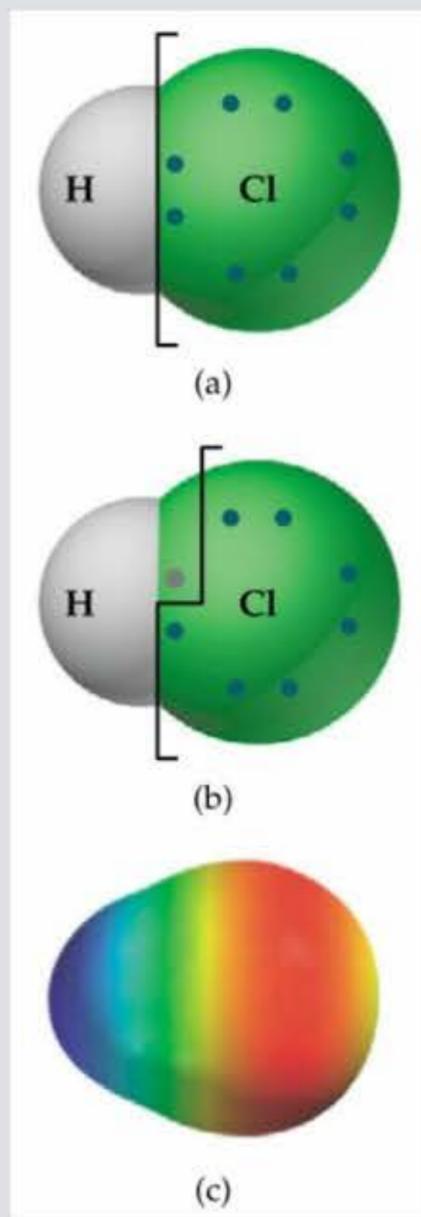


Figura 8.9 (a) Os números de oxidação são obtidos pela contagem de todos os elétrons compartilhados com o átomo mais eletronegativo (neste caso, Cl). (b) As cargas formais são obtidas pela divisão de todos os elétrons compartilhados proporcionalmente entre os átomos ligados. (c) A distribuição da densidade eletrônica em uma molécula de HCl como calculado por um programa de computador. Regiões de carga negativa relativamente maior estão em vermelho; as de carga mais positiva são azuis. A carga negativa é facilmente localizada no cloro.

separação de carga com uma carga parcial de $0,178+$ em H e $0,178-$ em Cl, em surpreendente concordância com a simples aproximação baseada em eletronegatividades. Apesar de o tipo de cálculo fornecer números aproximados para a magnitude da carga nos átomos, a relação entre eletronegatividade e separação de carga é geralmente mais complicada. Como já vimos, programas de computador empregando princípios de mecânica quântica foram desenvolvidos para calcular as cargas parciais nos átomos e até em moléculas complexas. A Figura 8.9 (c) mostra uma representação gráfica da distribuição de carga em HCl.

número de elétrons de valência em um átomo neutro de N é 5, sua carga formal é $5 - 5 = 0$. Assim, as cargas formais nos átomos, na estrutura de Lewis, do CN^- são:



Observe que a soma das cargas formais é igual à carga total no íon, $1-$. As cargas formais em uma molécula somam zero, enquanto a soma delas em um íon será igual à carga total no íon.

Para ver como a carga formal pode ajudar a distinguir entre as estruturas de Lewis alternativas, vamos considerar a molécula de CO_2 . Como mostrado na Seção 8.3, CO_2 é representado como tendo duas ligações duplas. Entretanto, a regra do octeto é também obedecida em uma estrutura de Lewis contendo uma ligação simples e uma tripla. Calculando a carga formal para cada átomo nessas estruturas, temos:

	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$	$:\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{O}:$
e ⁻ de valência:	6 4 6	6 4 6
- (e ⁻ atribuídos ao átomo):	6 4 6	7 4 5
carga formal:	0 0 0	-1 0 +1

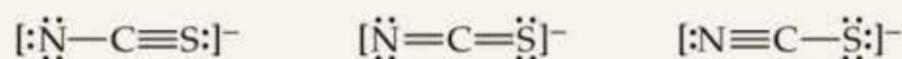
Em virtude de CO₂ ser uma molécula neutra, as cargas formais em ambas as estruturas somam zero.

Como regra geral, quando várias estruturas são possíveis, a mais estável será aquela na qual (1) os átomos ostentem cargas formais muito próximas de zero e (2) qualquer carga negativa esteja localizada nos átomos mais eletronegativos. Dessa forma, a primeira estrutura de Lewis de CO₂ é a preferida porque os átomos não carregam cargas formais.

Apesar de o conceito de carga formal ajudar-nos a escolher entre estruturas de Lewis alternativas, *cargas formais não representam cargas reais nos átomos*. As diferenças de eletronegatividade entre os átomos são importantes na determinação das distribuições reais de cargas em moléculas e íons.

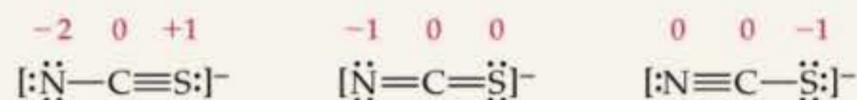
COMO FAZER 8.9

Três estruturas possíveis do íon tiocianato, NCS⁻, são:



(a) Determine as cargas formais dos átomos em cada uma das estruturas. (b) Qual estrutura de Lewis deve ser a preferencial?

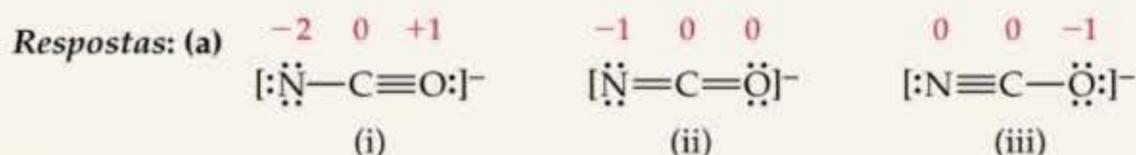
Solução (a) Os átomos neutros N, C e S têm 5, 4 e 6 elétrons de valência, respectivamente. Usando as regras que acabamos de abordar, podemos determinar as seguintes cargas formais nas estruturas:



Como deve ser, as cargas formais em todas as três estruturas somam 1-, a carga total do íon. (b) Como discutido na Seção 8.4, N é mais eletronegativo que C ou S. Conseqüentemente, esperamos que qualquer carga formal negativa esteja localizada no átomo de N. Além disso, geralmente escolhemos a estrutura de Lewis que produza as cargas formais de menores magnitudes. Por essas razões, a estrutura do meio é a estrutura de Lewis preferida do íon NCS⁻.

PRATIQUE

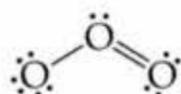
O íon cianato (NCO⁻), como o íon tiocianato, tem três estruturas de Lewis possíveis. (a) Desenhe três estruturas de Lewis e atribua cargas formais aos átomos em cada estrutura. (b) Qual estrutura de Lewis seria a preferida?



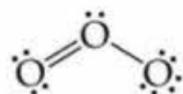
(b) A estrutura (iii), que coloca uma carga negativa no oxigênio, o mais eletronegativo dos três elementos, deve ser a mais importante estrutura de Lewis.

8.6 Estruturas de ressonância

Algumas vezes encontramos moléculas e íons nos quais o arranjo conhecido dos átomos não é descrito adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Considere o ozônio, O₃, que consiste em moléculas angulares com as duas distâncias O—O iguais (Figura 8.10). Uma vez que cada átomo contribui com seis elétrons no nível de valência, a molécula de ozônio tem 18 elétrons no nível de valência. Ao escrever a estrutura de Lewis, descobrimos que devemos ter uma ligação dupla para atingir o octeto de elétrons em cada átomo:



Mas essa estrutura não pode por si só estar correta porque requer que uma ligação O—O seja diferente da outra, contrariamente à estrutura observada; podemos esperar que a ligação dupla O=O seja mais curta que a ligação simples O—O. Ao desenhar a estrutura de Lewis, entretanto, poderíamos ter colocado a ligação dupla O=O à esquerda:



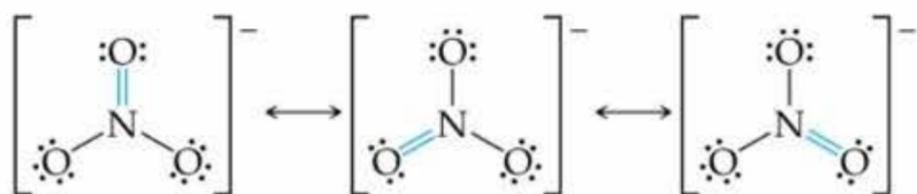
A colocação dos átomos nas duas estruturas de Lewis alternativas para o ozônio é a mesma, mas a colocação dos elétrons é diferente. As estruturas de Lewis desse tipo são chamadas **estruturas de ressonância**. Para descrever adequadamente a estrutura do ozônio, escrevemos as duas estruturas de Lewis e indicamos que a molécula real é descrita pela média das duas estruturas de ressonância:



A seta de duas cabeças indica que as estruturas mostradas são estruturas de ressonância.

Para entender por que determinadas moléculas necessitam de mais de uma estrutura de ressonância, podemos fazer uma analogia à mistura de tintas (Figura 8.11). O azul e o amarelo são cores primárias de pigmentos de tinta. Não podemos descrever a tinta verde em termos de uma única cor primária, já que ela tem sua própria identidade. A tinta verde não oscila entre suas duas cores primárias. Não é azul durante parte do tempo e amarela no resto do tempo. Similarmente, moléculas como o ozônio não podem ser descritas por uma única estrutura de Lewis na qual os elétrons estão 'trancados' em um arranjo determinado. Em vez disso, o arranjo verdadeiro dos elétrons deve ser considerado como uma mistura de duas (ou mais) estruturas de Lewis. Por analogia à tinta verde, a molécula tem sua própria identidade separada das estruturas de ressonância individuais; ela não oscila rapidamente entre suas diferentes estruturas de ressonância. Por exemplo, a molécula de ozônio tem duas ligações O—O equivalentes cujos comprimentos são intermediários entre os comprimentos das ligações simples e dupla. Outra maneira de olhá-la é dizer que as regras para desenhar estruturas de Lewis não nos permitem ter uma estrutura única que represente adequadamente a molécula de ozônio. Por exemplo, não existem regras para desenhar meias ligações. Mas podemos desenhar duas estruturas de Lewis equivalentes que, ao ser calculada a média, correspondem a algo muito semelhante ao observado.

Como um exemplo adicional de estruturas de ressonância, considere o íon nitrato, NO_3^- , para o qual podemos desenhar três estruturas de Lewis equivalentes:



Observe que o arranjo dos átomos é o mesmo em cada estrutura; apenas a colocação dos elétrons é diferente. Ao escrever as estruturas de ressonância, os mesmos átomos devem estar ligados a outros em todas as estruturas, de modo que as únicas diferenças estejam no arranjo dos elétrons. Todas as três estruturas de Lewis tomadas em conjunto descrevem de forma adequada o íon nitrato, que tem três ligações N—O com distâncias iguais. Em alguns casos

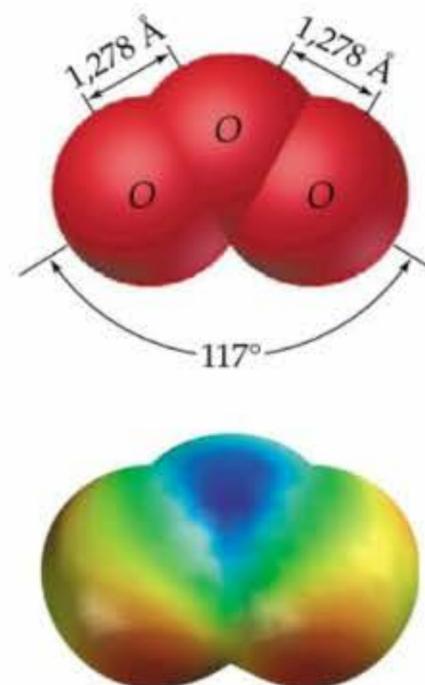


Figura 8.10 Estrutura molecular (acima) e diagrama de distribuição eletrônica (abaixo) para o ozônio.



ATIVIDADE
Estruturas de ressonância

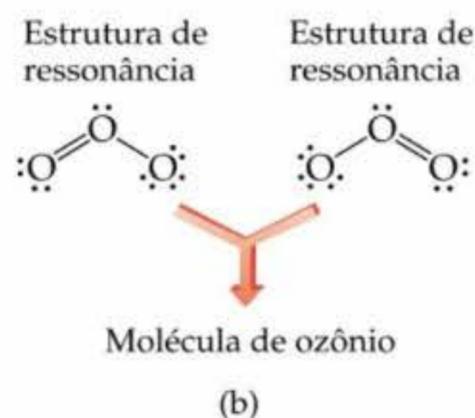


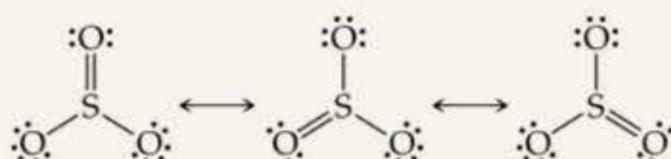
Figura 8.11 Descrever uma molécula como uma mistura de diferentes estruturas de ressonância é o mesmo que descrever uma cor de tinta como uma mistura de cores primárias. (a) A tinta verde é uma mistura de azul e amarelo. Não podemos descrever o verde como apenas uma cor primária. (b) A molécula de ozônio é uma mistura de duas estruturas de ressonância. Não podemos descrever a molécula de ozônio como apenas uma estrutura de Lewis.

as estruturas de Lewis podem não ser equivalentes; uma ou mais estruturas podem representar um arranjo mais estável do que as outras possibilidades. Encontraremos exemplos desse tipo à medida que prosseguirmos.

COMO FAZER 8.10

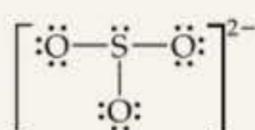
Qual é previsto ter as menores ligações enxofre—oxigênio, SO_3 ou SO_3^{2-} ?

Solução O átomo de enxofre tem seis elétrons no nível de valência, como o oxigênio. Dessa forma, SO_3 contém 24 elétrons no nível de valência. Ao escrever a estrutura de Lewis, vemos que existem três estruturas de ressonância equivalentes que podem ser desenhadas.



Como no exemplo anterior com o NO_3^- , a estrutura real do SO_3 é uma mistura igual dessas estruturas. Assim, cada distância de ligação S—O estará aproximadamente a um terço do caminho entre uma ligação simples e uma dupla. Isto é, elas deverão ser mais curtas que as ligações simples, mas não tão curtas como as ligações duplas.

O íon SO_3^{2-} tem 26 elétrons, levando à seguinte estrutura de Lewis:

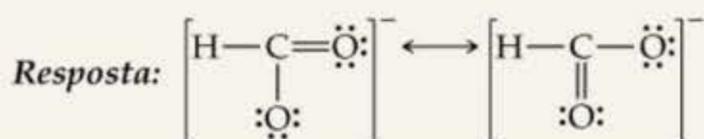


Nesse caso, as ligações S—O são todas ligações simples.

As análises de cada caso sugerem que SO_3 deve ter as ligações S—O mais curtas e SO_3^{2-} , mais longas. Isso está de acordo com o experimento; o comprimento da ligação S—O no SO_3 é 1,42 Å enquanto no SO_3^{2-} é 1,51 Å.

PRATIQUE

Desenhe duas estruturas de ressonância equivalentes para o íon formato, HCO_2^- .



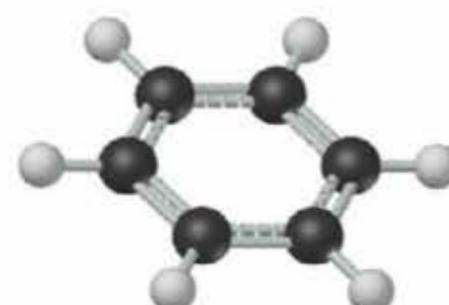
Ressonância no benzeno

A ressonância é um conceito extremamente importante ao descrever as ligações em moléculas orgânicas, particularmente naquelas chamadas moléculas *aromáticas*. Moléculas orgânicas aromáticas incluem o hidrocarboneto chamado *benzeno*, que tem a fórmula molecular C_6H_6 . Os seis átomos de carbono estão ligados em um anel hexagonal, e um átomo de H está ligado a cada átomo de C (Figura 8.12).

Figura 8.12 (a) O benzeno é obtido pela destilação de combustíveis fósseis. Mais de 16 bilhões de libras de benzeno são produzidos anualmente nos Estados Unidos. O benzeno é um carcinogênico, sendo seu uso controlado. (b) A molécula de benzeno é um hexágono regular de átomos de carbono com um átomo de hidrogênio ligado a cada um deles.

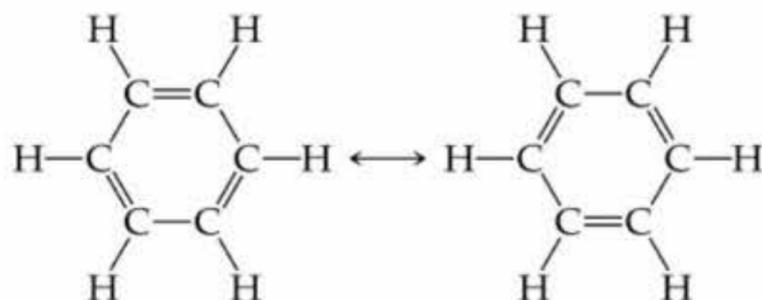


(a)



(b)

Podemos escrever duas estruturas de Lewis equivalentes para o benzeno, cada uma das quais satisfaz à regra do octeto. Estas duas estruturas estão em ressonância:



Cada uma dessas estruturas de ressonância mostra três ligações simples C—C e três ligações duplas C=C, mas as ligações duplas estão em locais diferentes na estrutura. A estrutura experimental do benzeno mostra que as seis ligações C—C têm comprimentos iguais, 1,40 Å, intermediário entre os valores para uma ligação simples C—C (1,54 Å) e uma ligação dupla C=C (1,34 Å).

O benzeno pode ser representado omitindo-se os átomos de hidrogênio ligados ao carbono e deixando aparente apenas o esqueleto de carbono-carbono com os vértices sem os símbolos. Nessa convenção a ressonância no benzeno é representada como:



Para enfatizar a ressonância entre as estruturas de Lewis, o benzeno é geralmente representado como um hexágono com um círculo dentro dele. Isso enfatiza que as ligações duplas C=C não podem ser atribuídas aos lados específicos do hexágono. Os químicos usam as duas representações do benzeno de maneira intercambiável.

O arranjo de ligações no benzeno lhe confere estabilidade especial. Como consequência, literalmente milhões de compostos orgânicos contêm o anel de seis membros característico do benzeno. Muitos desses compostos são importantes na bioquímica, em medicamentos e na produção de materiais modernos. Falaremos mais sobre as ligações no benzeno no Capítulo 9 e sobre sua estabilidade no Capítulo 25.

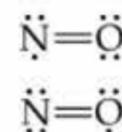
8.7 Exceções à regra do octeto

A regra do octeto é tão simples e útil em introduzir os conceitos básicos de ligação que poderíamos afirmar que ela é sempre obedecida. Na Seção 8.2, entretanto, observamos suas limitações em lidar com compostos iônicos de metais de transição. A regra do octeto também falha em muitas situações envolvendo ligações covalentes. Essas exceções à regra do octeto são de três tipos principais:

1. moléculas com número ímpar de elétrons;
2. moléculas nas quais um átomo tem menos de um octeto, ou seja, moléculas deficientes em elétrons;
3. moléculas nas quais um átomo tem mais de um octeto, ou seja, moléculas com expansão do octeto.

Número ímpar de elétrons

Na grande maioria das moléculas, o número de elétrons é par e ocorre um completo emparelhamento dos elétrons. Em alguns poucos casos, como ClO₂, NO e NO₂, o número de elétrons é ímpar. O completo emparelhamento desses elétrons é impossível; um octeto ao redor de cada átomo não pode ser atingido. Por exemplo, NO contém 5 + 6 = 11 elétrons de valência. As duas estruturas de Lewis mais importantes para essa molécula são mostradas à direita.

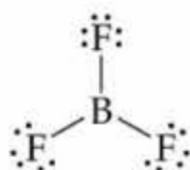


Deficiência em elétrons

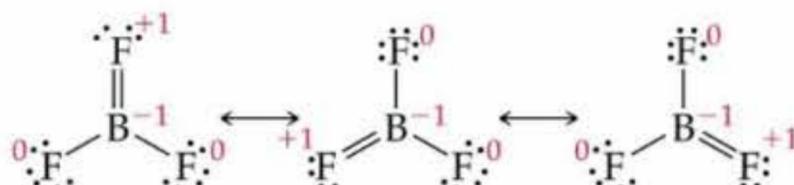
Um segundo tipo de exceção ocorre quando existe deficiência de elétrons em um átomo de certa molécula ou íon poliatômico. Isso também é uma situação relativamente rara e é mais comumente encontrada em compostos de boro e berílio. Por exemplo, vamos considerar o trifluoreto de boro, BF₃. Se seguirmos os primeiros quatro passos do procedimento do começo da Seção 8.5 para desenhar estruturas de Lewis, obteremos a seguinte estrutura:

**ATIVIDADE**

Exceções à regra do octeto

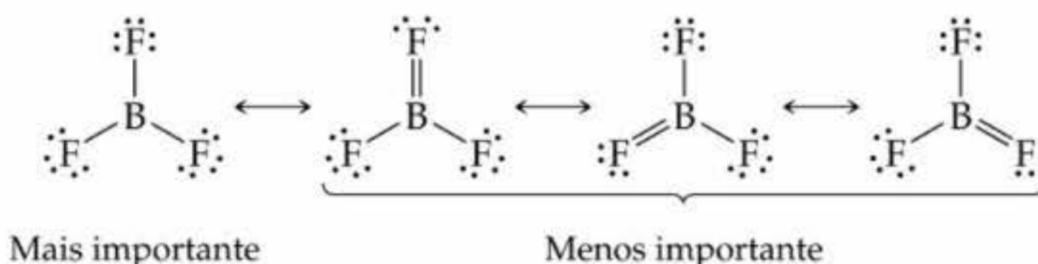
**MODELO 3-D**BF₃

Existem apenas seis elétrons ao redor do átomo de boro. Nessa estrutura de Lewis as cargas formais tanto no átomo de B quanto no átomo de F são zero. Poderíamos completar o octeto ao redor do boro formando uma ligação dupla (passo 5). Ao fazer isso, vemos que existem três estruturas de ressonância equivalentes (as cargas formais em cada átomo estão mostradas em vermelho).

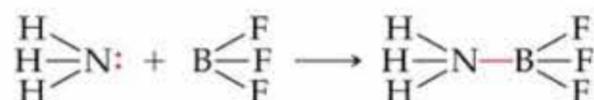
**MODELO 3-D**NH₃BF₃

Essas estruturas de Lewis forçam um átomo de flúor a compartilhar elétrons adicionais com o átomo de boro, o que é inconsistente com a alta eletronegatividade do flúor. Na realidade, as cargas formais expressam que é uma situação desfavorável: o átomo de F que está envolvido na ligação dupla B=F tem carga formal +1 enquanto o átomo de B, que é menos eletronegativo, tem carga formal -1. Assim, as estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla B—F são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de elétrons ao redor do boro.

tem carga formal +1 enquanto o átomo de B, que é menos eletronegativo, tem carga formal -1. Assim, as estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla B—F são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de elétrons ao redor do boro.



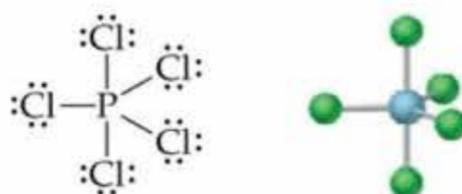
Em geral, representamos BF₃ unicamente pela estrutura de ressonância mais à esquerda na qual existem apenas seis elétrons no nível de valência ao redor do boro. O comportamento químico de BF₃ é consistente com essa representação. Dessa forma, BF₃ reage muito energeticamente com moléculas contendo um par de elétrons não compartilhado que pode ser usado para formar uma ligação com o boro. Por exemplo, ele reage com amônia, NH₃, para formar o composto NH₃BF₃.



Nesse composto estável o boro tem um octeto de elétrons.

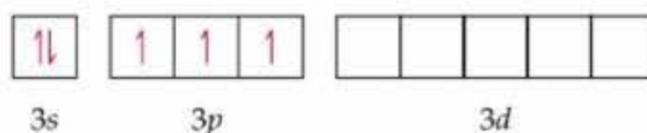
Expansão do octeto

A terceira e maior classe de exceções consiste em moléculas ou íons nos quais existem mais de oito elétrons no nível de valência de um átomo. Quando desenhamos a estrutura de Lewis para o PCl₅, por exemplo, somos forçados a 'expandir' o nível de valência e colocar dez elétrons ao redor do átomo de fósforo central.



Outros exemplos de moléculas com níveis de valência 'expandido' são SF_6 , AsF_6^- e ICl_4^- . As moléculas correspondentes com um átomo do segundo período, como NCl_5 e OF_4 , não existem. Vamos dar uma olhada no motivo por que a expansão dos níveis de valência é observada apenas para os elementos do terceiro período da tabela periódica em diante.

Os elementos do segundo período têm apenas os orbitais $2s$ e $2p$ disponíveis para ligação. Como eles podem acomodar um máximo de oito elétrons, nunca encontraremos mais de um octeto de elétrons ao redor de elementos do segundo período. Os elementos do terceiro período para frente, entretanto, têm orbitais ns , np e nd vazios que podem ser usados na ligação. Por exemplo, a configuração de quadriculas para o nível de valência de um átomo de fósforo é como a seguir:



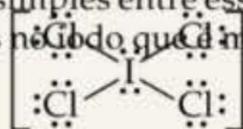
Apesar de os elementos do terceiro período, como o fósforo, freqüentemente satisfazerem a regra do octeto, como no PCl_3 , eles em geral excedem o octeto, dando a impressão de usar seus orbitais d vazios para acomodar os elétrons adicionais.²

O tamanho também tem importante papel para determinar se um átomo pode acomodar mais de oito elétrons. Quanto maior o átomo central, maior o número de átomos que podem rodeá-lo. A ocorrência de níveis de valência expandidos dessa forma aumenta com o aumento do tamanho do átomo central. O tamanho dos átomos circundantes também é importante. Níveis de valência expandidos ocorrem mais em geral quando o átomo central está ligado a átomos menores e mais eletronegativos, como F, Cl e O.

COMO FAZER 8.11

Desenhe a estrutura de Lewis para o ICl_4^- .

Solução O iodo (grupo 7A) tem 7 elétrons de valência; cada cloro (grupo 7A) também tem 7; um elétron extra é adicionado para responder pela carga 1- do íon. Dessa forma, o número total de elétrons de valência é $7 + 4(7) + 1 = 36$. O átomo de I é o átomo central no íon. Colocar 8 elétrons ao redor de cada átomo de Cl (incluindo um par de elétrons entre o I e cada Cl para representar as ligações simples entre esses átomos) requer $8 \times 4 = 32$ elétrons. Temos, então $36 - 32 = 4$ elétrons sobrando a serem colocados no átomo que é maior:



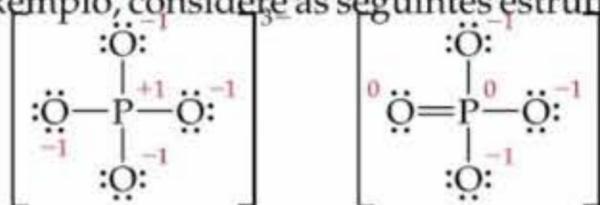
O iodo tem 12 elétrons ao redor dele, excedendo o octeto de elétrons comum.

PRATIQUE

(a) Qual dos seguintes átomos nunca é encontrado com mais de um octeto de elétrons ao redor dele: S, C, P, Br? (b) Desenhe a estrutura de Lewis para o XeF_2 .

Respostas: (a) C; (b)

Algumas vezes você pode ver estruturas de Lewis com expansão dos octetos mesmo que essas estruturas possam ser escritas com um octeto. Por exemplo, considere as seguintes estruturas de Lewis para o íon fosfato, PO_4^{3-} :

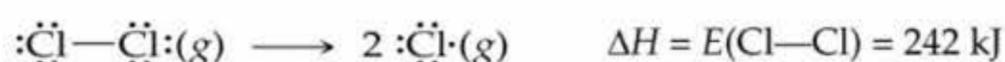


2 Baseados em cálculos teóricos recentes, alguns químicos têm questionado se os orbitais de valência d são realmente utilizados na ligação de moléculas e íons com níveis de valência expandidos. Todavia, a presença de orbitais d de valência no período 3 e períodos subsequentes fornece a explicação mais simples para esse fenômeno, especialmente para o objetivo de um livro de química geral.

As cargas formais nos átomos são mostradas em vermelho. À esquerda o átomo de P tem um octeto; à direita o átomo de fósforo expandiu o octeto para cinco pares de elétrons. A estrutura da direita é geralmente usada para o PO_4^{3-} porque tem as menores cargas formais nos átomos. A melhor representação do PO_4^{3-} é uma série de tais estruturas de Lewis em ressonância com uma outra. Entretanto, cálculos teóricos, baseados em mecânica quântica, sugerem que a estrutura à esquerda é a melhor e única estrutura de Lewis para o íon fosfato. Em geral, ao escolher entre estruturas de Lewis alternativas, você deve optar por uma que satisfaça a regra do octeto se for possível fazer dessa forma.

8.8 Forças das ligações covalentes

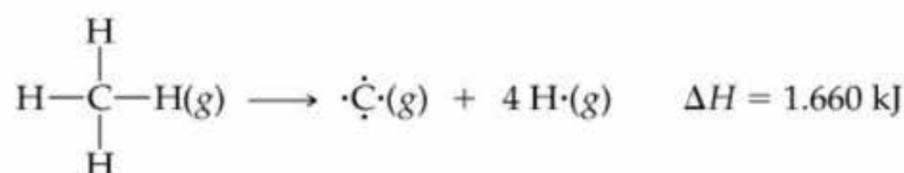
A estabilidade de uma molécula está relacionada com a força das ligações covalentes que ela contém. A força de uma ligação covalente entre dois átomos é determinada pela energia necessária para quebrar a ligação. É mais fácil relacionar a força de ligação com a variação de entalpia nas reações nas quais as ligações são quebradas.  (Seção 5.4) A **energia de ligação** é a variação de entalpia, ΔH , para a quebra de uma ligação em particular em um mol de substância gasosa. Por exemplo, a entalpia de ligação para a ligação entre os átomos de cloro na molécula de Cl_2 é a variação de entalpia quando um mol de Cl_2 é dissociado em átomos de cloro.



Usamos a designação D (tipo de ligação) para representar as entalpias de ligação.

É relativamente simples atribuir entalpias de ligação a ligações em moléculas diatômicas. A energia de ligação é a única energia necessária para quebrar a molécula diatômica em seus átomos constituintes. Entretanto, para

ligações que ocorrem apenas em moléculas poliatômicas (como a ligação C—H), devemos invariavelmente usar as energias médias de ligação. Por exemplo, a variação de entalpia para o seguinte processo (chamado *atomização*) pode ser usada para definir a entalpia de ligação para a ligação C—H.



Como existem quatro ligações C—H equivalentes no metano, o calor de atomização é igual à soma das energias de ligação das quatro ligações C—H. Portanto, a entalpia média da ligação C—H para o CH_4 é $E(\text{C}-\text{H}) = (1.660/4)$ kJ/mol.

A entalpia de ligação para determinado conjunto de átomos, digamos C—H, depende do resto da molécula da qual essa ligação faz parte. Entretanto, a variação de uma molécula para outra é geralmente pequena. Isso sustenta a idéia de que os pares de elétrons ligantes estão localizados entre os átomos. Se considerarmos as entalpias de ligação C—H em vários compostos, encontraremos que a entalpia média de ligação é 413 kJ/mol, que é muito próximo do valor de 415 kJ/mol calculado para o CH_4 .

A Tabela 8.4 relaciona várias entalpias médias de ligação. *A entalpia de ligação é sempre uma grandeza positiva;* é sempre necessário fornecer energia para romper ligações químicas. Contrariamente, a energia é sempre liberada quando uma ligação é formada entre dois átomos gasosos ou fragmentos moleculares. Quanto maior a entalpia de ligação, mais forte é a ligação.

Uma molécula com ligações químicas fortes geralmente tem menor tendência a sofrer variação química do que aquela com ligações fracas. Essa relação entre ligação forte e estabilidade química ajuda a explicar a forma química na qual muitos elementos são encontrados na natureza. Por exemplo, ligações Si—O estão entre as ligações mais fortes que o silício forma. Não deve ser surpreendente, portanto, que SiO_2 e outras substâncias contendo ligação Si—O (silicatos) sejam tão comuns; estima-se que mais de 90% da crosta terrestre seja composta de SiO_2 e silicatos.



ATIVIDADE

Entalpia de ligação

TABELA 8.4 Entalpias médias de ligação (kJ/mol)

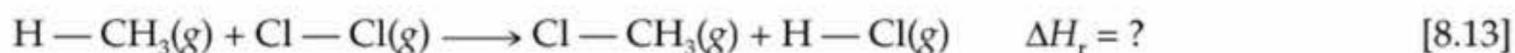
Ligações simples							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—BR	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Ligações múltiplas							
C=C	614	N=N	418	O ₂	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C≡O	1.072						

Entalpias de ligação e entalpias de reação

Podemos usar as entalpias médias de ligação da Tabela 8.4 para estimar as entalpias de reações nas quais ligações são quebradas e novas ligações são formadas. Esse procedimento permite-nos estimar rapidamente se determinada reação será endotérmica ($\Delta H > 0$) ou exotérmica ($\Delta H < 0$), mesmo se não sabemos os ΔH_f° para todas as espécies químicas envolvidas. A estratégia para estimar entalpias de reação é uma aplicação direta da lei de Hess. (Seção 5.6) Usamos o fato de que a quebra de ligações é sempre um processo endotérmico (ΔH positivo) e a formação de ligações é sempre um processo exotérmico (ΔH negativo). Conseqüentemente imaginamos que a reação ocorre em duas etapas: (1) fornecemos energia suficiente para quebrar aquelas ligações nos reagentes que não estão presentes nos produtos. Nessa etapa a entalpia do sistema é aumentada pela soma das entalpias das ligações que são quebradas. (2) Fazemos as ligações nos produtos que não estavam presentes nos reagentes. Essa etapa liberará energia e diminuirá a entalpia do sistema pela soma das entalpias das ligações que foram formadas. A entalpia da reação, ΔH_r , é estimada como a soma das entalpias de ligações quebradas, menos a soma das entalpias das ligações formadas.

$$\Delta H_r = \Sigma(\text{entalpias de ligação das ligações rompidas}) - \Sigma(\text{entalpias de ligação das ligações formadas}) \quad [8.12]$$

Considere, por exemplo, a reação na fase gasosa entre o metano (CH_4) e o cloro para produzir cloreto de metila (CH_3Cl) e cloreto de hidrogênio (HCl):

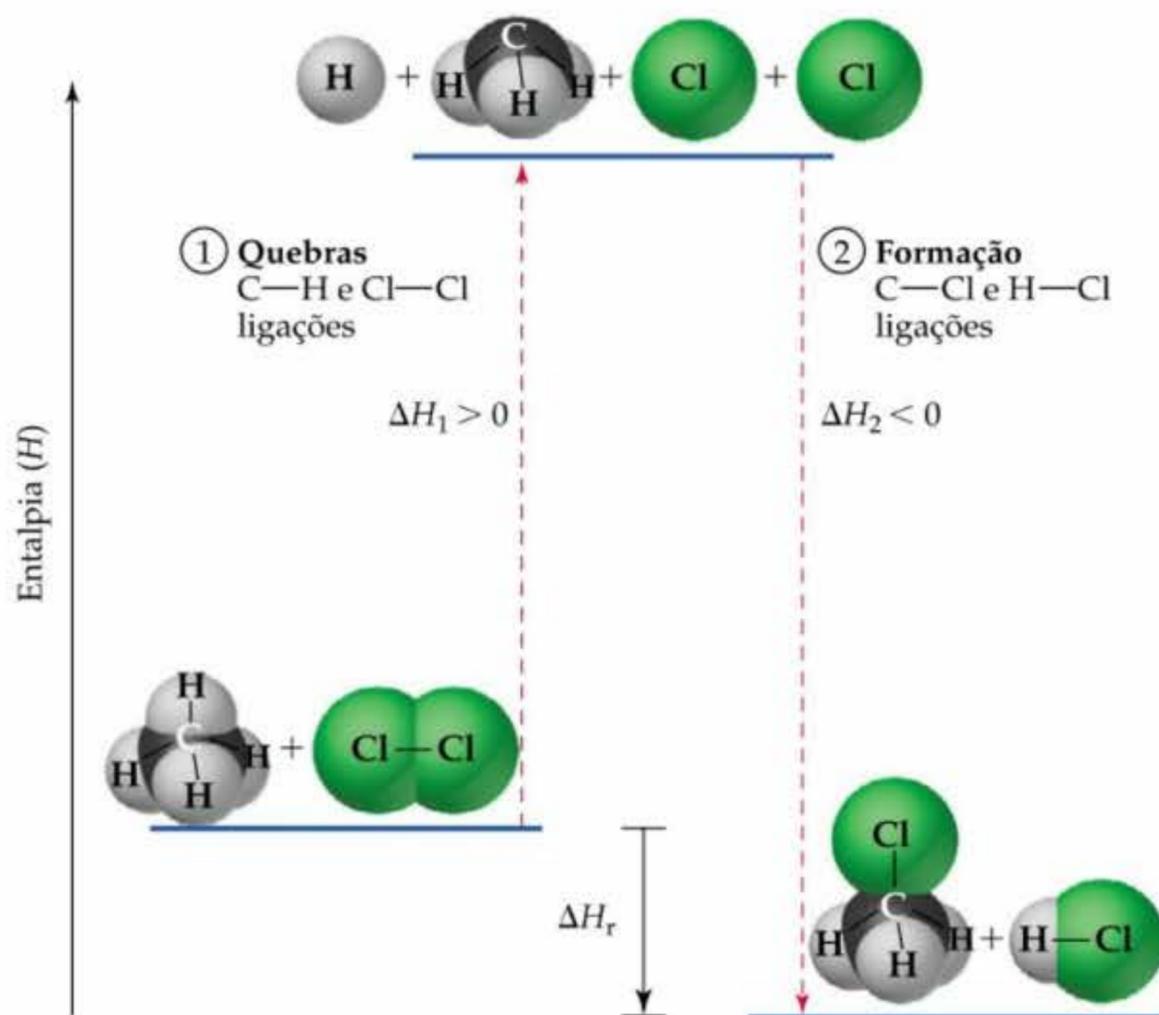


O processo em duas etapas está resumido na Figura 8.13. Observamos que no curso dessa reação, as seguintes ligações são rompidas e formadas:

Ligações rompidas: 1 mol de C—H, 1 mol de C—Cl

Ligações formadas: 1 mol de C—Cl, 1 mol de H—Cl

Figura 8.13 Ilustração do uso das entalpias médias de formação para estimar ΔH_r para a reação na Equação 8.13. A quebra das ligações de C — H e Cl — Cl produz uma variação de entalpia positiva (ΔH_1), ao passo que a formação das ligações C — Cl e H — Cl provoca uma variação de entalpia negativa (ΔH_2). Os valores de ΔH_1 e ΔH_2 são estimados a partir dos valores na Tabela 8.4. Da lei de Hess, $\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$.



Primeiro fornecemos energia o suficiente para quebrar as ligações C — H e Cl — Cl que aumentará a entalpia do sistema. Em seguida formamos as ligações C — Cl e H — Cl, que liberarão energia e abaixarão a entalpia do sistema. Usando a Equação 8.12 e os dados da Tabela 8.4, estimamos a entalpia da reação como:

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= [E(\text{C} - \text{H}) + E(\text{Cl} - \text{Cl})] - [E(\text{C} - \text{Cl}) + E(\text{H} - \text{Cl})] \\ &= (413 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}) - (328 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ}) = -104 \text{ kJ}\end{aligned}$$

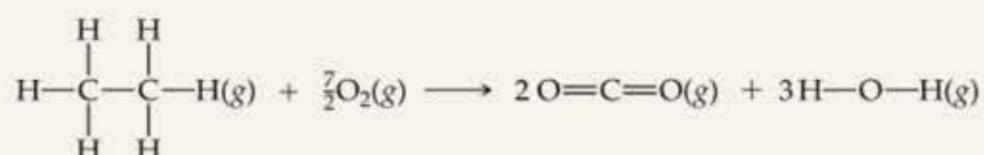
A reação é exotérmica porque as ligações nos produtos (especialmente a ligação H — Cl) são mais fortes que as ligações nos reagentes (especialmente a ligação Cl — Cl).

Geralmente usamos as entalpias de ligação para estimar o ΔH_r somente se não temos os valores de ΔH_f° em mãos. Para a reação anterior, não podemos calcular o ΔH_r a partir do valor de ΔH_f° e da lei de Hess porque o valor do ΔH_f° para $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ não é dado no Apêndice C. Se obtivermos o valor do ΔH_f° para $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ a partir de outra fonte (como no manual de química *CRC Handbook of Chemistry and Physics*) e usarmos a Equação 5.31, encontraremos que $\Delta H_r = -99,8 \text{ kJ}$ para a reação na Equação 8.13. Assim, o uso da entalpia média de ligação fornece uma estimativa razoavelmente acurada da variação real de entalpia da reação.

É importante lembrar que as entalpias são derivadas para moléculas gasosas e que são muitas vezes valores médios. Entretanto, as entalpias médias de ligação são úteis para estimar rapidamente as entalpias de reação, especialmente para reações em fase gasosa.

COMO FAZER 8.12

Usando a Tabela 8.4, estime o ΔH para a seguinte reação (onde mostramos explicitamente as ligações envolvidas nos reagentes e produtos):



Solução

Análise: pede-se estimar a variação da entalpia para um processo químico usando os valores médios para as ligações químicas rompidas nos reagentes e formadas nos produtos.

Planejamento: entre os reagentes, devemos quebrar seis ligações C — H e uma ligação C — C no C₂H₆; quebramos também a ligação no O₂. Entre os produtos, formamos quatro ligações C = O (duas em cada CO₂) e seis ligações O — H (duas em cada H₂O).

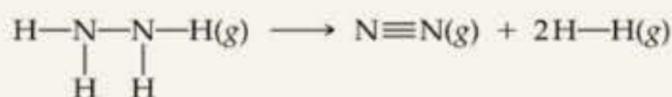
Resolução: usando a Equação 8.12 e os dados da Tabela 8.4, temos:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 6E(\text{C} - \text{H}) + E(\text{C} - \text{C}) + \frac{7}{2}E(\text{O}_2) - 4E(\text{C} = \text{O}) - 6E(\text{O} - \text{H}) \\ &= 6(413 \text{ kJ}) + 348 \text{ kJ} + \frac{7}{2}(495 \text{ kJ}) - 4(799 \text{ kJ}) - 6(463 \text{ kJ}) \\ &= 4.558 \text{ kJ} - 5.974 \text{ kJ} \\ &= -1.416 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Conferência: essa estimativa pode ser comparada com o valor de -1.428 kJ calculado a partir de dados termoquímicos mais acurados; a concordância é boa.

PRATIQUE

Usando a Tabela 8.4, estime o ΔH para a seguinte reação:



Resposta: -86 kJ

TABELA 8.5 Comprimentos médios de ligação para algumas ligações simples, duplas e triplas

Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Ligação	Comprimento de ligação (Å)
C — C	1,54	N — N	1,47
C = C	1,34	N = N	1,24
C ≡ C	1,20	N ≡ N	1,10
C — N	1,43	N — O	1,36
C = N	1,38	N = O	1,22
C ≡ N	1,16		
		O — O	1,48
C — O	1,43	O = O	1,21
C = O	1,23		
C ≡ O	1,13		

Entalpia de ligação e comprimento de ligação

Da mesma forma que podemos definir a entalpia média de ligação, também é possível definir um **comprimento de ligação** médio para um número de tipos comuns de ligações. O comprimento de ligação é definido como a distância entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. Alguns destes estão relacionados na Tabela 8.5. De particular interesse é a relação entre a entalpia de ligação, o comprimento de ligação e o número de ligações entre os átomos. Por exemplo, podemos usar os dados das tabelas 8.4 e 8.5 para comparar os comprimentos de ligação e as entalpias de ligação das ligações carbono-carbono simples, dupla e tripla.

C — C	C = C	C ≡ C
1,54 Å	1,34 Å	1,20 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

À medida que o número de ligações entre os átomos de carbono aumenta, a entalpia de ligação aumenta e o comprimento de ligação diminui; isto é, os átomos de carbono são mantidos mais juntos e unidos. Em geral, *à proporção que o número de ligações entre dois átomos aumenta, a ligação torna-se mais curta e mais forte.*



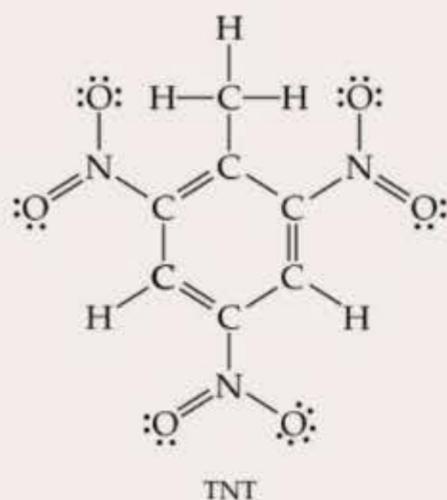
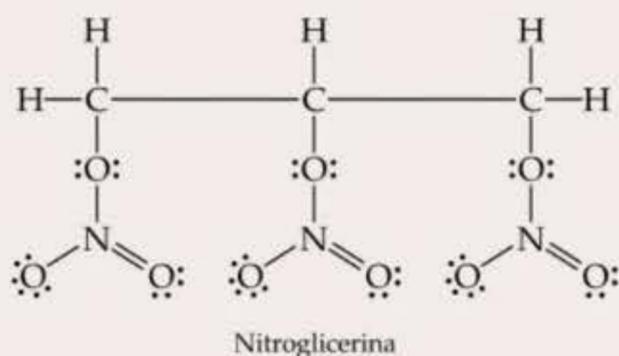
A química no trabalho Os explosivos e Alfred Nobel

Quantidades enormes de energia podem ser armazenadas em ligações químicas. Talvez a ilustração mais vívida desse fato seja vista em certas substâncias moleculares usadas como explosivos. A abordagem de entalpias de ligação nos permite examinar mais atentamente algumas das propriedades dessas substâncias explosivas.

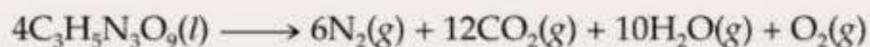
Um explosivo deve ter as seguintes características: (1) deve se decompor exotermicamente; (2) os produtos de sua decomposição têm de ser gasosos, para que uma enorme pressão de gás acompanhe a decomposição; (3) sua decomposição deve ocorrer muito rapidamente; e (4) ele deve ser estável o suficiente para que possa ser detonado com previsibilidade. A combinação dos primeiros três efeitos leva à violenta evolução de calor e gases.

Para apresentar a reação mais exotérmica, um explosivo deve ter ligações químicas fracas e deve decompor-se em moléculas com ligações muito fortes. Ao olharmos para as entalpias de ligação (Tabela 8.4), as ligações $\text{N} \equiv \text{N}$, $\text{C} \equiv \text{O}$ e $\text{C} \equiv \text{O}$ estão entre as mais fortes. Não causa surpresa o fato de que os explosivos são normalmente projetados para compor os produtos gasosos $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{CO}_2(\text{g})$. Vapor de água é também quase sempre produzido.

Muitos explosivos comuns são moléculas orgânicas que contêm grupos nitro (NO_2) ou nitrato (NO_3) ligados a um esqueleto de carbono. As estruturas de dois dos mais conhecidos explosivos, nitroglicerina e trinitrotolueno (TNT), são mostradas aqui. TNT contém o anel de seis membros característico do benzeno.



A nitroglicerina é um líquido oleoso de cor amarelo-pálida. É altamente *sensível a choque*. O simples ato de balançar o líquido pode causar a explosiva decomposição em gases de nitrogênio, dióxido de carbono, água e oxigênio:



As grandes entalpias de ligação das moléculas de N_2 (941 kJ/mol), de CO_2 (2×799 kJ/mol) e de água (2×463 kJ/mol) fazem com que essa reação seja enormemente exotérmica. A nitroglicerina é um explosivo excepcionalmente instável uma vez que está em *equilíbrio explosivo* quase perfeito: com exceção de uma pequena quantidade de $\text{O}_2(\text{g})$ produzida, os únicos produtos são N_2 , CO_2 e H_2O . Observe também que, diferentemente das reações de combustão (Seção 3.2), as explosões são inteiramente *fechadas*. Nenhum outro reagente, como $\text{O}_2(\text{g})$, é necessário para a decomposição do explosivo.

Em virtude de a nitroglicerina ser tão instável, é difícil usá-la como um explosivo controlável. O inventor sueco, Alfred Nobel (Figura 8.14), descobriu que a mistura de nitroglicerina com um material sólido absorvente como terra diatomácea ou celulose resulta em explosivo sólido (dinamite), que é muito mais seguro que a nitroglicerina líquida.



Figura 8.14 Alfred Nobel (1833–1896), sueco, inventor da dinamite. De acordo com a opinião de muitos, a descoberta de Nobel de que a nitroglicerina poderia tornar-se mais estável pela absorção em celulose foi acidental. Essa descoberta fez de Nobel um homem muito rico. Entretanto, ele era também um homem difícil e solitário que nunca se casou; estava sempre doente e sofria de depressão crônica. Tinha inventado o explosivo militar mais poderoso daqueles tempos, mas firmemente apoiava movimentos de paz mundial. Seu testamento determinava que sua fortuna fosse usada para estabelecer recompensas para premiar aqueles que “conferiram o maior benefício para a raça humana”, incluindo a promoção da paz e “fraternidade entre as nações”. O Prêmio Nobel é provavelmente a mais cobiçada premiação que um cientista, economista, escritor ou defensor da paz pode receber.

COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O fogsênio, substância usada em gás venenoso de combate na Primeira Guerra Mundial, é assim chamada porque foi primeiro preparada pela ação da luz do sol em uma mistura de gases monóxido de carbono e cloro. Seu nome vem da palavra grega *phos* (luz) e *genes* (nascido de). O fogsênio tem a seguinte composição elementar: 12,14% de C, 16,17% de O e 71,69% de Cl em massa. Sua massa molar é 98,9 g/mol. **(a)** Determine a fórmula molecular desse composto. **(b)** Desenhe três estruturas de Lewis para a molécula que satisfaça a regra do octeto de cada átomo. (Os átomos de Cl e de O ligam-se a C.) **(c)** Usando as cargas formais, determine qual estrutura de Lewis é a mais importante. **(d)** Usando as entalpias médias de ligação, estime o ΔH para a formação do fogsênio gasoso a partir de $\text{CO}(g)$ e $\text{Cl}_2(g)$.

Solução **(a)** A fórmula mínima do fogsênio pode ser determinada a partir de sua composição elementar. (Seção 3.5) Considerando 100 g do composto e calculando a quantidade de matéria de C, O e Cl nessa amostra, temos:

$$(12,14 \text{ g de C}) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12,01 \text{ g de C}} \right) = 1,011 \text{ mols de C}$$

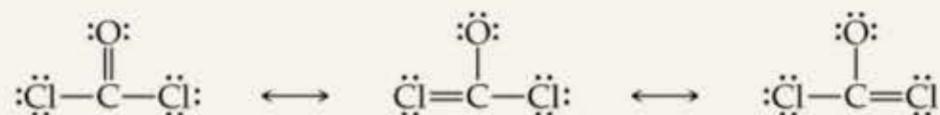
$$(16,17 \text{ g de O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16,00 \text{ g de O}} \right) = 1,011 \text{ mols de O}$$

$$(71,69 \text{ g de Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35,45 \text{ g de Cl}} \right) = 2,022 \text{ mols de Cl}$$

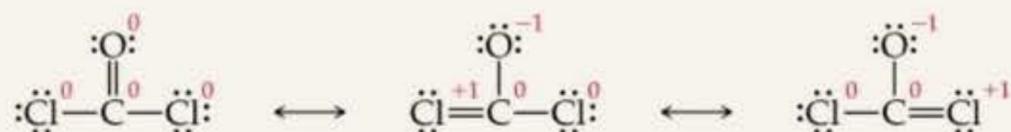
A proporção da quantidade de matéria de cada elemento, obtida dividindo-se cada quantidade de matéria pela menor quantidade, indica que existe 1 C e 1 O para cada 2 Cl na fórmula mínima, COCl_2 .

A massa molar da fórmula mínima é $12,01 + 16,00 + 2(35,45) = 98,91$ g/mol, igual à massa molar da molécula. Portanto, COCl_2 é a fórmula molecular.

(b) O carbono tem quatro elétrons de valência, o oxigênio tem seis e o cloro sete, fornecendo $4 + 6 + 2(7) = 24$ elétrons para as estruturas de Lewis. Desenhando a estrutura de Lewis com todas as ligações simples não dá ao átomo de carbono central um octeto. Usando ligações múltiplas, três estruturas satisfazem a regra do octeto:

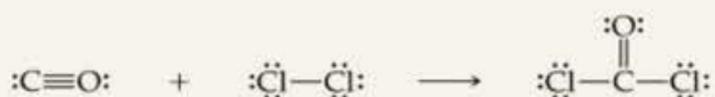


(c) Calculando as cargas formais em cada átomo obtemos o seguinte:



Espera-se que a primeira estrutura seja a mais importante porque tem as menores cargas formais em cada átomo. De fato, a molécula é geralmente representada por essa estrutura de Lewis.

(d) Escrevendo a equação química em termos de estruturas de Lewis das moléculas, temos:



Assim, a reação envolve a quebra de uma ligação $\text{C}=\text{O}$ e uma ligação $\text{C}-\text{Cl}$, bem como a formação de uma ligação $\text{C}=\text{O}$ e duas $\text{C}-\text{Cl}$. Usando as entalpias de ligação da Tabela 8.4, temos:

$$\begin{aligned} \Delta H &= E(\text{C}=\text{O}) + E(\text{Cl}-\text{Cl}) - E(\text{C}=\text{O}) - 2E(\text{C}-\text{Cl}) \\ &= 1.072 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ} - 799 \text{ kJ} - 2(328 \text{ kJ}) = -141 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 8.1 Neste capítulo focamos as interações que levam à formação de **ligações químicas**. Classificamos essas ligações em três grupos amplos: **ligações iônicas**, oriundas de forças eletrostáticas que existem entre íons de cargas opostas; **ligações covalentes**, que resultam do compartilhamento de elétrons por dois átomos, e **ligações metálicas**, que unem os átomos em metais. A formação de ligações envolve interações

dos elétrons mais afastados dos átomos, seus elétrons de valência. Os elétrons de valência de um átomo podem ser representados por símbolos de pontos de elétrons, chamados **símbolos de Lewis**. As tendências dos átomos em obter, dispendar ou compartilhar elétrons freqüentemente seguem a **regra do octeto**, que pode ser vista como uma tentativa dos átomos em atingir a configuração eletrônica de gás nobre.

Seção 8.2 A ligação iônica resulta da transferência completa de elétrons de um átomo para outro, com a formação de uma rede tridimensional de partículas carregadas. As estabilidades das substâncias iônicas resultam das atrações eletrostáticas fortes entre um íon e os outros circundantes de carga oposta. A ordem de grandeza dessas interações é medida pela **energia de rede**, que é a energia necessária para separar uma rede iônica em íons gasosos. A energia de rede aumenta com o aumento da carga nos íons e com a diminuição da distância entre eles. O ciclo de **Born-Haber** é um ciclo termoquímico útil no qual usamos a lei de Hess para calcular a energia de rede como a soma de várias etapas na formação de um composto iônico.

Uma posição do elemento na tabela periódica permite-nos determinar o íon que terá a tendência de ser formado. Os metais tendem a formar cátions; os não-metais a formar ânions. Podemos escrever as configurações eletrônicas para os íons começando pela configuração do átomo neutro e, em seguida, removendo ou adicionando o número apropriado de elétrons.

Seção 8.3 Uma ligação covalente resulta do compartilhamento de elétrons. Podemos representar a distribuição eletrônica nas moléculas usando as **estruturas de Lewis**, que indicam quantos elétrons de valência estão envolvidos na formação das ligações e quantos permanecem como pares de elétrons não compartilhados. A regra do octeto ajuda a determinar quantas ligações serão formadas entre dois átomos. O compartilhamento de um par de elétrons produz uma **ligação simples**; o compartilhamento de dois ou três pares de elétrons entre dois átomos produz **ligações duplas e triplas**, respectivamente. Ligações duplas e triplas são exemplos de **ligações múltiplas** entre átomos.

Seção 8.4 Em ligações covalentes, os elétrons podem não necessariamente estar igualmente compartilhados entre dois átomos. A **polaridade da ligação** ajuda a descrever o compartilhamento desigual de elétrons em uma ligação. Em uma **ligação covalente apolar** os elétrons na ligação estão igualmente compartilhados entre os dois átomos; em uma **ligação covalente polar** um dos átomos exerce maior atração pelos elétrons do que o outro.

A **eletronegatividade** é uma medida numérica da habilidade de um átomo competir com outros átomos pelos elétrons compartilhados entre eles. O flúor é o elemento mais eletronegativo, significando que ele tem maior habilidade em atrair os elétrons de outros átomos.

Os valores da eletronegatividade variam de 0,7 para Cs a 4,0 para F. Geralmente a eletronegatividade aumenta da esquerda para a direita em um período da tabela periódica e diminui descendo em um grupo. A diferença nas eletronegatividades dos átomos ligados pode ser usada para determinar a polaridade de uma ligação. Quanto maior a diferença, mais polar é a ligação.

Uma **molécula polar** é aquela cujos centros de cargas positivas e negativas não coincidem. Dessa forma, uma molécula polar tem um lado positivo e um lado negativo. Essa separação de cargas produz um **dipolo**, a magnitude do qual é dada pelo **momento de dipolo**, que é medido em *debyes* (D). Os momentos de dipolo aumentam com o aumento da quantidade das cargas separadas e o aumento da distância da separação. Qualquer molécula diatômica X — Y na qual X e Y têm diferentes eletronegatividades é uma molécula polar.

Seções 8.5 e 8.6 Se soubermos quais átomos estão ligados entre si, podemos desenhar as estruturas de Lewis para as moléculas e íons por um procedimento simples. Uma vez feito isso, podemos determinar a **carga formal** de cada átomo em uma estrutura de Lewis, que é a carga que o átomo teria se todos os átomos tivessem a mesma eletronegatividade. As estruturas de Lewis mais aceitáveis terão quaisquer cargas negativas localizadas nos átomos mais eletronegativos.

Algumas vezes uma única estrutura de Lewis é inadequada para representar uma molécula (ou íon) em particular. Em tais situações, descrevemos a molécula usando duas ou mais **estruturas de ressonância** para a molécula. A molécula é vista como uma mistura dessas estruturas múltiplas de ressonância. As estruturas de ressonância são importantes na descrição das ligações na molécula orgânica do benzeno, C₆H₆.

Seção 8.7 A regra do octeto em alguns casos não é obedecida. As exceções ocorrem quando (a) uma molécula tem um número ímpar de elétrons, (b) não é possível completar o octeto ao redor de um átomo sem forçar uma distribuição desfavorável de elétrons, ou (c) um átomo grande é rodeado por muitos átomos eletronegativos pequenos forçando-o a ter mais de um octeto de elétrons ao redor dele. Nesse último caso visualizamos os orbitais vazios *d* do átomo grande sendo usados para 'expandir' o nível de valência do átomo. Octetos expandidos são observados para átomos do terceiro período e dos períodos subsequentes da tabela periódica, para os quais os orbitais *d* de baixa energia estão disponíveis.

Seção 8.8 A força de uma ligação covalente é medida por sua **entalpia de ligação**, que é a variação de entalpia molar na quebra de certa ligação. As forças das ligações covalentes aumentam com o número de pares de elétrons compartilhados entre dois átomos. Podemos usar as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia durante reações químicas nas quais ligações são quebradas e outras novas são formadas. O **compri-**

mento de ligação entre dois átomos ligados é a distância entre os dois núcleos. O comprimento médio de

ligação entre dois átomos diminui à medida que o número de ligações entre os átomos aumenta.

Exercícios

Símbolos de Lewis e ligação iônica

- 8.1 (a) O que são elétrons de valência? (b) Quantos elétrons de valência um átomo de nitrogênio possui? (c) Um átomo tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3p^2$. Quantos elétrons de valência o átomo tem?
- 8.2 (a) O que é a regra do octeto? (b) Quantos elétrons um átomo de enxofre deve ganhar para atingir um octeto em seu nível de valência? (c) Se um átomo tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$, quantos elétrons ele deve ganhar para atingir um octeto?
- 8.3 Escreva a configuração eletrônica para o fósforo. Identifique um elétron de valência nessa configuração e um elétron que não seja de valência. Do ponto de vista da reatividade química, qual é a importante diferença entre eles?
- 8.4 Escreva a configuração eletrônica para o elemento escândio, Sc. Quantos elétrons de valência este átomo possui? O que distingue esses elétrons de valência dos outros no átomo?
- 8.5 Escreva o símbolo de Lewis para os átomos de cada um dos seguintes elementos: (a) Ca; (b) P; (c) Ne; (d) B.
- 8.6 Qual é o símbolo de Lewis para cada um dos seguintes átomos ou íons: (a) Mg; (b) As; (c) Sc^{3+} ; (d) Se^{2-} ?
- 8.7 Usando os símbolos de Lewis, faça um diagrama da reação entre os átomos de magnésio e oxigênio para formar a substância iônica MgO.
- 8.8 Use os símbolos de Lewis para representar a reação que ocorre entre os átomos de Mg e Br.
- 8.9 Ao reagir com o cloro, o elemento potássio perde somente um elétron por átomo, ao passo que o cálcio perde dois. Explique esse fato em termos de considerações de energia.
- 8.10 Ao reagir com metais, o elemento bromo aceita um elétron para formar o íon Br^- . Desse modo, temos substâncias iônicas comuns como KBr ou $CaBr_2$. Não encontramos compostos como K_2Br ou $CaBr$. Explique esse fato em termos de energias dos orbitais.
- 8.11 Determine a fórmula química do composto iônico formado entre os seguintes pares de elementos: (a) Al e F; (b) K e S; (c) Y e O; (d) Mg e N.
- 8.12 Qual composto iônico se espera formar na combinação dos seguintes pares de elementos: (a) rubídio e oxigênio; (b) bário e iodo; (c) lítio e oxigênio; (d) cloro e magnésio?
- 8.13 Escreva a configuração eletrônica para cada um dos seguintes íons e determine quais possuem configurações de gás nobre: (a) Sr^{2+} ; (b) Ti^{2+} ; (c) Se^{2-} ; (d) Ni^{2+} ; (e) Br^- ; (f) Mn^{3+} .
- 8.14 Escreva as configurações eletrônicas para os seguintes íons e determine quais têm configurações de gás nobre: (a) Zn^{2+} ; (b) Te^{2-} ; (c) Se^{3+} ; (d) Ru^{2+} ; (e) Tl^+ ; (f) Au^+ .
- 8.15 (a) Defina o termo *energia de rede*. (b) Quais fatores governam a magnitude da energia de rede de um composto iônico?
- 8.16 (a) As energias de rede de NaF e de MgO são dadas na Tabela 8.2. Calcule a diferença nessas duas grandezas. (b) Calcule a diferença nas energias de rede de $MgCl_2$ e $SrCl_2$, que também estão listados na tabela.
- 8.17 As substâncias iônicas KF, CaO e ScN são isoeletrônicas (têm o mesmo número de elétrons). Examine as energias de rede para essas substâncias na Tabela 8.2 e explique as tendências que observar.
- 8.18 (a) A energia de rede de um sólido iônico aumenta ou diminui (i) quando as cargas dos íons aumentam; (ii) quando os tamanhos dos íons aumentam? (b) Usando uma tabela periódica, ordene as seguintes substâncias de acordo com suas expectativas de energia de rede, listando-as em ordem crescente: LiCl, NaBr, RbBr, MgO. Compare sua lista com as informações na Tabela 8.2.
- 8.19 As energias de rede de KBr e de CsCl são quase iguais (Tabela 8.2). O que você pode concluir a partir dessa observação?
- 8.20 Explique as seguintes tendências na energia de rede: (a) $MgO > MgCl_2$; (b) $NaCl > RbBr > CsBr$; (c) $BaO > KF$.
- 8.21 Necessita-se de energia para remover dois elétrons do Ca para formar Ca^{2+} e também para adicionar dois elétrons em O para formar O^{2-} . Por que, então, CaO é estável em relação aos elementos livres?
- 8.22 Liste os passos individuais usados na construção de um ciclo de Born-Haber para a formação de $CaBr_2$ a partir dos elementos. Qual(is) desses passos você esperaria ser exotérmico(s)?
- [8.23] Utilize as informações do Apêndice C, da Figura 7.11 e da Tabela 7.4, para calcular a energia de rede do RbCl. Esse valor é maior ou menor que o da energia de rede de NaCl? Explique.
- [8.24] Usando as informações do Apêndice C, da Figura 7.11 e da Tabela 7.5 e o valor da segunda energia de ionização para Ca, 1.145 kJ/mol, calcule a energia de rede de $CaCl_2$. Esse valor é maior ou menor que da energia de rede de NaCl? Explique.

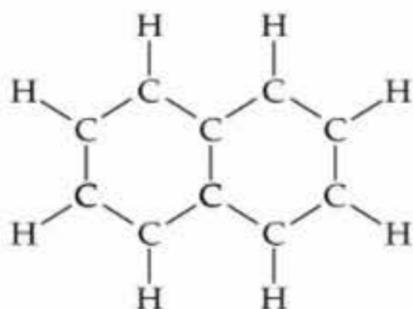
Ligação covalente, eletronegatividade e polaridade de ligação

- 8.25 (a) Qual o significado do termo *ligação covalente*? (b) Dê três exemplos de ligação covalente. (c) Uma substância XY, formada a partir de dois elementos diferentes, entra em ebulição a $-33^\circ C$. É mais provável que XY seja uma substância covalente ou iônica? Explique.
- 8.26 Qual desses elementos é improvável formar ligações covalentes: S, H, K, Ar, Si? Justifique sua escolha.
- 8.27 Usando os símbolos e as estruturas de Lewis, faça um diagrama da formação do $SiCl_4$ a partir dos átomos Si e Cl.

- 8.28 Usando os símbolos e as estruturas de Lewis, faça um diagrama da formação do NCl_3 a partir dos átomos N e Cl.
- 8.29 (a) Construa a estrutura para O_2 na qual cada átomo atinge um octeto de elétrons. (b) Explique por que é necessário formar uma ligação dupla na estrutura de Lewis. (c) A ligação em O_2 é mais curta que a ligação simples O—O em compostos que contêm uma ligação simples O—O . Explique essa observação.
- 8.30 Os comprimentos de ligação C—S no dissulfeto de carbono, CS_2 , são mais curtos do que seria esperado para as ligações simples C—S . Use uma estrutura de Lewis para racionalizar essa observação.
- 8.31 (a) Qual o significado do termo eletronegatividade? (b) Na escala de Pauling, qual é a faixa de valores das eletronegatividades para os elementos? (c) Qual elemento tem a menor eletronegatividade?
- 8.32 (a) Qual é a tendência na eletronegatividade ao irmos da esquerda para a direita em um período da tabela periódica? (b) Como os valores de eletronegatividade geralmente variam descendo em uma coluna na tabela periódica? (c) Como as tendências periódicas da eletronegatividade se relacionam com as da energia de ionização e afinidade eletrônica?
- 8.33 Usando apenas a tabela periódica como seu guia, selecione o átomo mais eletronegativo em cada um dos seguintes conjuntos: (a) P, S, As, Se; (b) Be, B, C, Si; (c) Zn, Ga, Ge, As; (d) Na, Mg, K, Ca.
- 8.34 Recorrendo apenas à tabela periódica, selecione (a) o elemento mais eletronegativo no grupo 6A; (b) o elemento menos eletronegativo no grupo Al, Si, P; (c) o elemento mais eletronegativo no grupo Ga, P, Cl, Na; (d) o elemento no grupo K, C, Zn, F, que é mais provável de formar um composto iônico com o Ba.
- 8.35 Quais das seguintes ligações são polares: (a) P—O ; (b) S—F ; (c) Br—Br ; (d) O—Cl ? Qual é o átomo mais eletronegativo em cada ligação polar?
- 8.36 Coloque as ligações em cada um dos seguintes conjuntos em ordem crescente de polaridade: (a) C—F , O—F , Be—F ; (b) N—Br , P—Br , O—Br ; (c) C—S , B—F , N—O .
- 8.37 (a) Como uma molécula polar difere de uma apolar? (b) Os átomos X e Y têm diferentes eletronegatividades. A molécula diatômica X—Y será necessariamente polar? Explique. (c) Quais fatores afetam o tamanho do momento de dipolo de uma molécula diatômica?
- 8.38 Qual das seguintes moléculas você determinaria como possível de ter um momento de dipolo diferente de zero? Em cada caso, explique sua resposta: (a) ClF ; (b) CO ; (c) CO_2 (uma molécula linear); (d) H_2O .
- 8.39 A partir dos dados da Tabela 8.3, calcule as cargas efetivas nos átomos de H e F da molécula de HF em unidades de carga eletrônica e .
- 8.40 A molécula de monobrometo de iodo, IBr , tem comprimento de ligação de $2,49 \text{ \AA}$ e momento de dipolo de $1,21 \text{ D}$. (a) Qual átomo da molécula é esperado ter uma carga negativa? Explique. (b) Calcule as cargas efetivas nos átomos de I e Br em IBr , em unidades de carga eletrônica e .
- 8.41 Dê o nome ou fórmula química apropriada para cada uma das seguintes substâncias. Em cada caso forneça a informação sobre se a ligação é mais bem descrita pelo modelo de ligação iônica ou de ligação covalente: (a) óxido de manganês(IV); (b) sulfeto de fósforo(III); (c) óxido de cobalto(II); (d) Cu_2S ; (e) ClF_3 ; (f) VF_5 .
- 8.42 Dê o nome ou fórmula química apropriada para cada uma das seguintes substâncias. Em cada caso forneça a informação sobre se a ligação é mais bem descrita pelo modelo de ligação iônica ou de ligação covalente: (a) fluoreto de manganês(III); (b) óxido de cromo(VI); (c) brometo de arsênio(V); (d) SF_4 ; (e) MoCl_4 ; (f) ScCl_3 .

Estruturas de Lewis; estruturas de ressonância

- 8.43 Desenhe as estruturas de Lewis para os seguintes compostos: (a) SiH_4 ; (b) CO ; (c) SF_2 ; (d) H_2SO_4 (H está ligado a O); (e) ClO_2^- ; (f) NH_2OH .
- 8.44 Escreva as estruturas de Lewis para os seguintes compostos: (a) H_2CO (ambos os átomos de H estão ligados a C); (b) H_2O_2 ; (c) C_2F_6 (contém uma ligação C—C); (d) AsO_3^{3-} ; (e) H_2SO_3 (o H está ligado ao O); (f) C_2H_2 .
- 8.45 Escreva estruturas de Lewis que obedecem à regra do octeto para cada um dos seguintes e atribua as cargas formais para cada átomo: (a) NO^+ ; (b) POCl_3 (P está ligado a três Cl e a O); (c) ClO_4^- ; (d) HClO_3 (H está ligado ao O).
- 8.46 Para cada uma das seguintes moléculas ou íons de enxofre e oxigênio, escreva uma única estrutura de Lewis que obedeça à regra do octeto, e calcule as cargas formais em todos os átomos: (a) SO_2 ; (b) SO_3 ; (c) SO_3^{2-} ; (d) SO_4^{2-} .
- 8.47 (a) Escreva uma ou mais estruturas de Lewis apropriadas para o íon nitrito, NO_2^- . (b) Com qual composto de oxigênio ele é isoeletrônico? (c) Quais comprimentos de ligação você determinaria nas espécies em relação às ligações simples N—O ?
- 8.48 Considere o cátion nitril, NO_2^+ . (a) Escreva uma ou mais estruturas de Lewis para essa espécie. (b) As estruturas de ressonância são necessárias para descrever a estrutura? (c) Com qual espécie familiar ela é isoeletrônica?
- 8.49 Determine a ordem dos comprimentos de ligação C—O em CO , CO_2 e CO_2^+ .
- 8.50 Com base nas estruturas de Lewis, determine a ordem dos comprimentos de ligação N—O no NO^+ , NO_2^- e NO_3^- .
- 8.51 (a) Use o conceito de ressonância para explicar por que as seis ligações C—C no benzeno são iguais em comprimento. (b) Os comprimentos de ligação C—C no benzeno são mais curtos que os de ligações simples, mas mais longos que os de ligações duplas C=C . Use o modelo de ressonância para explicar essa observação.
- 8.52 As naftalinas são compostas de naftaleno, C_{10}H_8 , cuja estrutura consiste em dois anéis de seis membros fundidos por um lado, como mostrado na seguinte estrutura de Lewis incompleta:



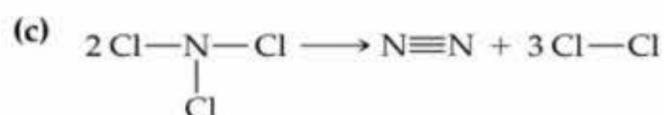
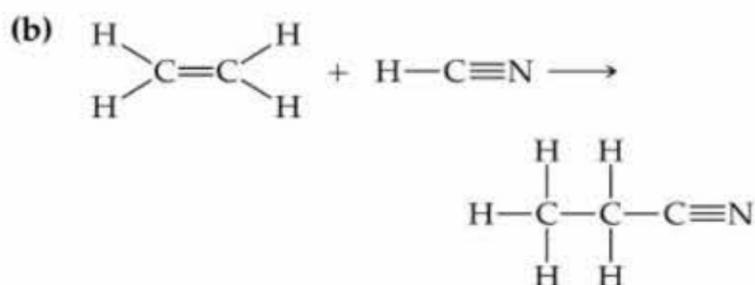
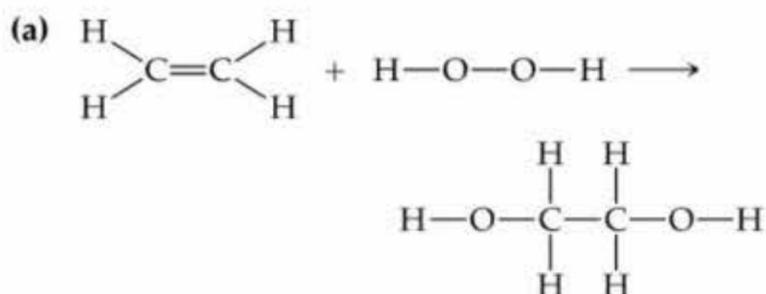
(a) Escreva duas estruturas de Lewis completas para o naftaleno. (b) Os comprimentos de ligação C—C são intermediários entre ligações simples C—C e ligações duplas C=C. Explique. (c) Represente a ressonância no naftaleno de forma análoga àquela usada para representá-la no benzeno.

Exceções à regra do octeto

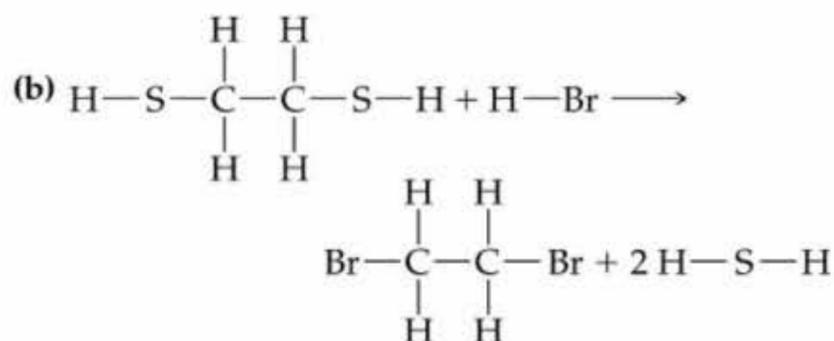
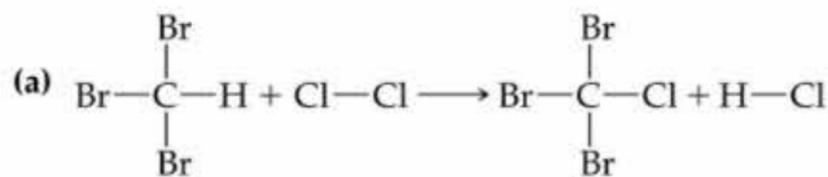
- 8.53 (a) Exponha a regra do octeto. (b) A regra do octeto se aplica tanto a compostos iônicos quanto a covalentes? Explique usando exemplos apropriados.
- 8.54 Considerando os metais representativos, qual é a relação entre o número do grupo para um elemento (o carbono, por exemplo, pertence ao grupo 14; veja a tabela periódica no encarte do livro) e o número de ligações covalentes simples que o elemento precisa formar para satisfazer a regra do octeto?
- 8.55 Qual é a exceção mais comum à regra do octeto? Dê dois exemplos.
- 8.56 Para os elementos do terceiro período da tabela periódica para frente, a regra do octeto não é muito obedecida. Quais são os fatores geralmente citados para explicar esse fato?
- 8.57 Desenhe as estruturas de Lewis para cada um dos seguintes íons ou moléculas. Identifique aqueles que não obedecem à regra do octeto e explique por que isso ocorre. (a) CO_3^{2-} ; (b) BH_3 ; (c) I_3^- ; (d) GeF_4 ; (e) AsF_6^- .
- 8.58 Desenhe as estruturas de Lewis para cada um dos seguintes íons ou moléculas. Identifique os que não obedecem à regra do octeto e explique por que isso ocorre. (a) NO ; (b) ICl_2^- ; (c) SO_2 ; (d) BCl_3 ; (e) XeF_4 .
- 8.59 Na fase de vapor, BeCl_2 existe como uma molécula distinta. (a) Desenhe a estrutura de Lewis dessa molécula, usando apenas ligações simples. A estrutura de Lewis satisfaz à regra do octeto? (b) Quais outras formas de ressonância, que satisfazem à regra do octeto, são possíveis? (c) Usando as cargas formais, selecione dentre todas as estruturas de Lewis a forma de ressonância mais importante para descrever BeCl_2 .
- 8.60 (a) Descreva a molécula de dióxido de cloro, ClO_2 , usando três estruturas de ressonância possíveis. (b) Alguma dessas estruturas de ressonância satisfaz à regra do octeto para todos os átomos na molécula? Justifique sua resposta. (c) Usando as cargas formais, selecione a(s) estrutura(s) de ressonância(s) mais importante(s).

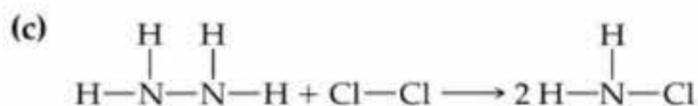
Entalpias de ligação

8.61 Usando as entalpias de ligação apresentadas na Tabela 8.4, determine o ΔH para cada uma das seguintes reações na fase gasosa:

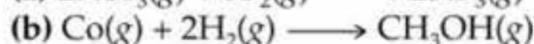


8.62 Usando as entalpias de ligação (Tabela 8.4), determine o ΔH para as seguintes reações na fase gasosa:





8.63 Usando as entalpias de ligação (Tabela 8.4), estime o ΔH para cada uma das seguintes reações:

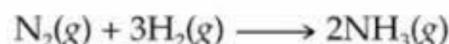


[8.64] Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia para cada uma das seguintes reações:



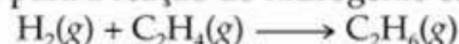
(Veja a Figura 7.28. Falando estritamente, os valores de entalpia média de ligação aplicam-se para espécies na fase gasosa. O calor de formação do $\text{S}_8(g)$ é 102,3 kJ/mol. Aplique as correções necessárias no intuito de estimar a variação da entalpia para a reação como mostrada.)

8.65 A amônia é produzida diretamente a partir de nitrogênio e hidrogênio usando-se o processo de Haber. A reação química é



(a) Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia para a reação e diga se essa reação é exotérmica ou endotérmica. (b) Compare a variação de entalpia que você calculou no item (a) com a variação de entalpia real obtida utilizando os valores de ΔH_f° .

8.66 (a) Use as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia para a reação do hidrogênio com o eteno:

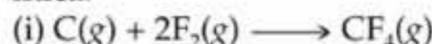


(b) Calcule a variação de entalpia padrão para essa reação usando os calores de formação. Por que esse valor é diferente daquele calculado no item (a)?

8.67 Dadas as seguintes energias de dissociação de ligações, calcule a entalpia média de ligação para a ligação Ti—Cl.

ΔH (kJ/mol)	
$\text{TiCl}_4(g) \longrightarrow \text{TiCl}_3(g) + \text{Cl}(g)$	335
$\text{TiCl}_3(g) \longrightarrow \text{TiCl}_2(g) + \text{Cl}(g)$	423
$\text{TiCl}_2(g) \longrightarrow \text{TiCl}(g) + \text{Cl}(g)$	444
$\text{TiCl}(g) \longrightarrow \text{Ti}(g) + \text{Cl}(g)$	519

[8.68] (a) Usando os valores de entalpia média de ligação, determine qual das seguintes reações será mais exotérmica:



(b) Explique a tendência, se houver alguma, que existe entre a quantidade de calor liberado e a extensão na qual o átomo de carbono está ligado ao oxigênio.

Exercícios adicionais

8.69 Em cada um dos seguintes exemplos de um símbolo de Lewis, indique o grupo na tabela periódica ao qual o elemento X pertence: (a) $\cdot\ddot{\text{X}}\cdot$; (b) $\cdot\text{X}\cdot$; (c) $:\ddot{\text{X}}:$.

8.70 (a) Explique a seguinte tendência na energia de rede: BeH_2 , 3205 kJ/mol; MgH_2 , 2.791 kJ/mol; CaH_2 , 2.410 kJ/mol; SrH_2 , 2.250 kJ/mol; BaH_2 , 2.121 kJ/mol. (b) A energia de rede do ZnH_2 é 2.870 kJ/mol. Com base nesse dado apresentado no item (a), espera-se que o raio do íon Zn^{2+} seja próximo daqueles dos elementos do grupo 2A?

[8.71] A partir dos raios iônicos dados na Figura 7.6, calcule a energia potencial de um par de íons K^+ e F^- que estão apenas se tocando. Calcule a energia de um mol desses pares. Como esse valor se compara com a energia de rede do KF (Tabela 8.2)? Explique essa diferença.

[8.72] A partir da Equação 8.4 e dos raios iônicos dados na Figura 7.6, calcule a energia potencial dos seguintes pares de íons. Suponha que os íons estejam separados por uma distância igual à soma de seus raios iônicos: (a) Na^+ , Br^- ; (b) Rb^+ , Br^- ; (c) Sr^{2+} , S^{2-} ;

8.73 Com base nos dados da Tabela 8.2, estime (dentro de 30 kJ/mol) a energia de rede para cada uma das seguintes substâncias iônicas: (a) LiBr; (b) CsBr; (c) CaCl_2 .

8.74 Você espera que o elemento ródio, símbolo Rh, tenha estado iônico positivo no qual o íon metálico tem uma configuração de gás nobre? Use as energias de ionização e as energias de rede para explicar sua resposta.

[8.75] (a) A triazina, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$, é semelhante ao benzeno, exceto que cada grupo C—H é substituído por um átomo de N. Desenhe a(s) estrutura(s) de Lewis para essa molécula.

(b) Estime a distância de ligação carbono–nitrogênio no anel.

8.76 Qual das seguintes moléculas ou íons contém ligações polares: (a) P_4 ; (b) H_2S ; (c) NO_2^- ; (d) S_2^{2-} ?

8.77 Para o seguinte conjunto de elementos não-metálicos: O, P, Te, I, B, (a) quais duplas formariam a ligação simples mais polar? (b) Quais duplas formariam a ligação simples mais longa? (c) Quais duplas seriam mais prováveis de formar um composto de fórmula XY_2 ? (d) Quais combinações de elementos seriam mais prováveis de produzir um composto de fórmula mínima X_2Y_3 ? Em cada caso justifique sua resposta.

[8.78] Usando as eletronegatividades de Cl e F, estime as cargas parciais nos átomos na molécula Cl—F. Usando essas cargas parciais e os raios atômicos dados na Figura 7.6, estime o momento de dipolo da molécula. O momento de dipolo medido é 0,88 D.

8.79 Calcule a carga formal no átomo indicado em cada uma das seguintes moléculas ou íons: (a) do átomo de O central em O_3 ; (b) do fósforo em PF_6^- ; (c) do nitrogênio em NO_2 ; (d) do iodo em ICl_3 ; (e) do cloro em HClO_4 (o hidrogênio está ligado ao O).

8.80 (a) Determine a carga formal no átomo de cloro no íon hipoclorito, ClO^- , e no íon perclorato, ClO_4^- , se o átomo de Cl tem um octeto. (b) Quais os números de oxidação do cloro ClO^- e ClO_4^- ? (c) Quais as diferenças essenciais nas definições de carga formal e número de oxidação que levam às diferenças em suas respostas para os itens (a) e (b)?

8.81 As três estruturas de Lewis a seguir podem ser desenhadas para N₂O:



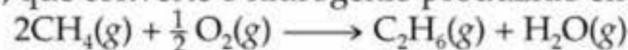
(a) Usando as cargas formais, qual dessas três estruturas de ressonância é mais provável de ser a mais importante? (b) O comprimento de ligação N—N em N₂O é 1,12 Å, um pouco maior que uma ligação N=N típica, e o comprimento de ligação N—O é 1,19 Å, um pouco mais curto do que uma ligação N=O típica. (Veja a Tabela 8.5.) Racionalize essas observações com base nas estruturas de ressonância mostradas anteriormente e em sua conclusão para o item (a).

8.82 Apesar de I₃⁻ ser conhecido, F₃⁻ não o é. Usando as estruturas de Lewis, explique por que F₃⁻ não se forma.

8.83 Uma importante reação para a conversão de gás natural para outros hidrocarbonetos úteis é a conversão de metano em etano.

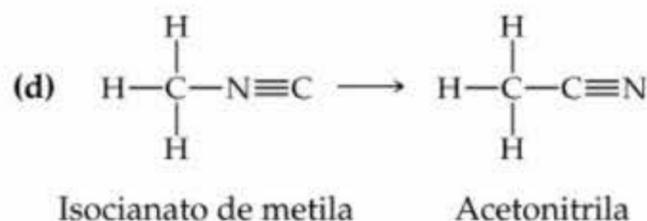
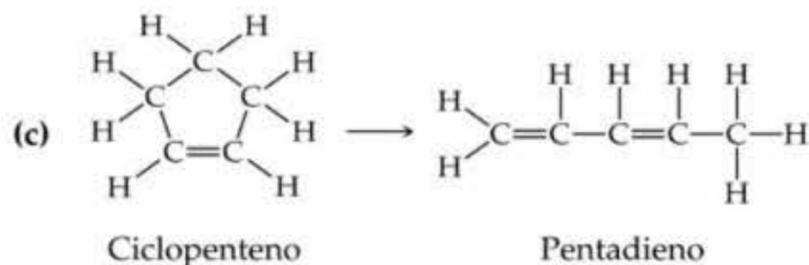
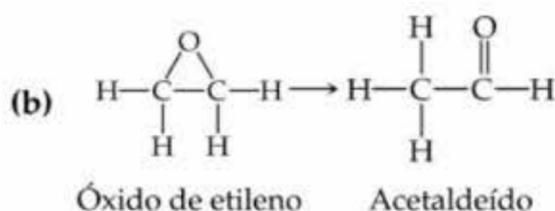
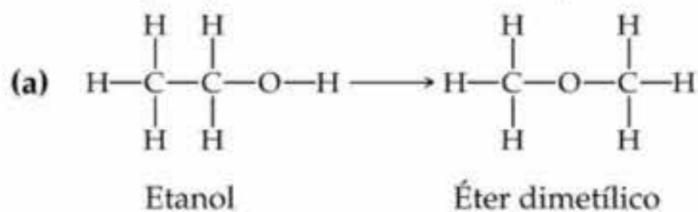


Na prática, essa reação é realizada na presença de oxigênio, que converte o hidrogênio produzido em água.



Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar o ΔH para essas duas reações. Por que a conversão do metano em etano é mais favorável quando o oxigênio é usado?

8.84 Dois compostos são isômeros se eles têm a mesma fórmula química, mas diferentes arranjos dos átomos. Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4) para estimar o ΔH para cada uma das reações de isomerização na fase gasosa e indique quais isômeros têm entalpia mais baixa.



[8.85] Com referência ao quadro “A química no trabalho”, sobre explosivos, (a) use as entalpias de ligação para estimar a variação de entalpia para a explosão de 1,00 g de nitroglicerina. (b) Escreva a equação balanceada para a decomposição de TNT. Suponha que, na explosão, TNT se decomponha em N₂(g), CO₂(g), H₂O(g) e C(g).

[8.86] Os comprimentos de ligação das ligações simples, duplas e triplas carbono-carbono, carbono-nitrogênio, carbono-oxigênio e nitrogênio-onitrogênio estão relacionados na Tabela 8.5. Coloque em um gráfico a entalpia de ligação *versus* o comprimento dessas ligações. O que você conclui sobre a relação entre o comprimento de ligação e a entalpia de ligação? O que você conclui sobre as forças relativas das ligações C—C, C—N, C—O e N—N?

[8.87] Use os dados da Tabela 8.5 e os seguintes dados: distância S—S no S₈ = 2,05 Å; distância S—O no SO₂ = 1,43 Å, para responder às seguintes perguntas: (a) Determine a distância de uma ligação simples S—N. (b) De outra ligação simples S—O. (c) Por que a distância de ligação S—O em SO₂ é consideravelmente mais curta que sua previsão para a ligação simples S—O? (d) Quando o enxofre elementar, S₈, é cuidadosamente oxidado, forma-se um composto, S₈O, no qual um dos átomos de enxofre no anel S₈ está ligado a um átomo de oxigênio. A distância S—O nesse composto é 1,48 Å. À luz dessa informação, escreva a estrutura de Lewis que pode responder pela distância de ligação observada. O enxofre ligado ao oxigênio nesse composto obedece à regra do octeto?

Exercícios cumulativos

8.88 O íon Ti²⁺ é isoeletrônico com o átomo de Ca. (a) Existe alguma diferença nas configurações eletrônicas de Ti²⁺ e de Ca? (b) Com referência à Figura 6.22, comente as variações na ordem dos subníveis 4s e 3d em Ca e em Ti²⁺. (c) o Ca e Ti²⁺ terão o mesmo número de elétrons desemparelhados? Explique.

[8.89] (a) Escreva as equações químicas usadas no cálculo da energia de rede do SrCl₂(s) via ciclo de Born-Haber. (b) A segunda energia de ionização do Sr(g) é 1.064 kJ/mol. Use esse fato com os dados no Apêndice C, na Figura 7.10, na Figura 7.11 e na Tabela 8.2 para calcular o ΔH_f^o de SrCl₂(s).

[8.90] A afinidade eletrônica do oxigênio é -141 kJ/mol, correspondendo à reação:



A energia de rede de K₂O(s) é 2.238 kJ/mol. Use esses dados com os dados no Apêndice C e na Figura 7.10 para calcular a ‘segunda afinidade eletrônica’ do oxigênio, correspondendo à reação:



8.91 O composto hidrato de cloral, conhecido nas histórias de detetive como gotas imobilizantes, é composto de 14,52% de C, 1,83% de H, 64,30% de Cl e 19,35% de O em massa e tem massa molar de 165,4 g/mol. (a) Qual é a fórmula mínima dessa substância? (b) Qual é a fórmula molecular dessa substância? (c) Desenhe a estrutura de Lewis da molécula supondo que os átomos de Cl se ligam a um carbono através de ligações simples ao átomo e que existe uma ligação C—C e duas ligações C—O no composto.

- [8.92] Tanto o acetileno (C_2H_2) quanto o nitrogênio (N_2) possuem uma ligação tripla, mas eles diferem enormemente em propriedades químicas. (a) Escreva as estruturas de Lewis para as duas substâncias. (b) Recorrendo ao índice, procure as propriedades químicas do acetileno e do nitrogênio e compare as respectivas reatividades. (c) Escreva equações balanceadas para a completa oxidação de N_2 para formar $N_2O_5(g)$ e do acetileno para formar $CO_2(g)$ e $H_2O(g)$. (d) Calcule a entalpia de oxidação por mol de N_2 e C_2H_2 (a entalpia de formação do $N_2O_5(g)$ é 11,30 kJ/mol). Como esses valores comparativos se relacionam com sua resposta para o item (b)? Tanto N_2 quanto C_2H_2 possuem ligações triplas com entalpias de ligação bastante altas (Tabela 8.4). Qual aspecto da ligação química nessas moléculas ou nos produtos de oxidação parece ser o responsável pela diferença nas reatividades químicas?
- 8.93 A azida de bário é composta de 62,04% de Ba e 37,96% de N. Cada íon azida tem uma carga líquida de 1-. (a) Determine a fórmula química do íon azida. (b) Escreva três estruturas de ressonância para o íon azida. (c) Qual estrutura é a mais importante? (d) Faça uma previsão dos comprimentos de ligação no íon azida.
- [8.94] Sob condições especiais, o enxofre reage com amônia líquida anidra para formar um composto binário de enxofre e nitrogênio. O composto encontrado consiste em 69,6% de S e 30,4% de N. Medidas de sua massa molecular fornecem 184,3 g/mol. O composto ocasionalmente detona ao ser batido ou quando aquecido rapidamente. Os átomos de enxofre e de nitrogênio na molécula estão unidos em um anel. Todas as ligações no anel têm o mesmo tamanho. (a) Calcule as fórmulas mínima e molecular para a substância. (b) Escreva as estruturas de Lewis para a molécula com base nas informações dadas. (Dica: você deve encontrar um número relativamente pequeno de estruturas de Lewis dominantes.) (c) Determine as distâncias de ligação entre os átomos no anel. (Observe: a distância S—S no anel $S_8(g)$ é 2,05 Å.) (d) Estima-se que a entalpia de formação do composto seja 480 kJ/mol. O ΔH_f° do S(g) é 222,8 kJ/mol. Estime a entalpia média de ligação no composto.
- 8.95 Use as entalpias de ligação (Tabela 8.4), as afinidades eletrônicas e as energias de ionização do hidrogênio (1.312 kJ/mol) para estimar o ΔH para as seguintes reações de ionização em fase gasosa:
- (a) $HF(g) \longrightarrow H^+(g) + F^-(g)$
 (b) $HCl(g) \longrightarrow H^+(g) + Cl^-(g)$
 (c) $HBr(g) \longrightarrow H^+(g) + Br^-(g)$
- [8.96] Considere o benzeno (C_6H_6) na fase gasosa. (a) Escreva a reação para a quebra de todas as ligações no $C_6H_6(g)$ e use os dados do Apêndice C para determinar a variação de entalpia para essa reação. (b) Escreva uma reação que corresponda à quebra de todas as ligações carbono-carbono em $C_6H_6(g)$. (c) Combinando suas respostas para com as dos itens (a) e (b) e usando a entalpia média de ligação para C—H da Tabela 8.4, calcule a entalpia para as ligações carbono-carbono no $C_6H_6(g)$. (d) Comente como sua resposta do item (c) compara-se com os valores para as ligações simples C—C e ligações C=C na Tabela 8.4.
- 8.97 As entalpias médias de ligação são geralmente definidas para moléculas na fase gasosa. Muitas substâncias são líquidas em seu estado fundamental. (Seção 5.7) Usando as informações apropriadas de termoquímica do Apêndice C, calcule as entalpias médias de ligação no estado líquido para as seguintes ligações e compare esses valores com os da fase gasosa dados na Tabela 8.4: (a) Br—Br, em $Br_2(l)$; (b) C—Cl, em $CCl_4(l)$; (c) O—O, em $H_2O_2(l)$ (suponha que a entalpia de ligação de O—H seja a mesma da fase gasosa). (d) O que você pode concluir sobre o processo de quebra de ligações nos líquidos quando comparado à fase gasosa? Explique a diferença nos valores de ΔH entre as duas fases.
- 8.98 A reação do índio com o enxofre leva a três compostos binários diferentes (de dois elementos), que supomos ser puramente compostos iônicos. Os três compostos têm as seguintes propriedades:

Composto	% em massa	Ponto de fusão (°C)
A	87,7	653
B	78,2	692
C	70,5	1.050

- (a) Determine as fórmulas empíricas dos compostos A, B e C. (b) Dê o estado de oxidação de In em cada um dos três compostos. (c) Escreva a configuração eletrônica para o íon In em cada um dos três compostos. Alguma dessas configurações corresponde à configuração de gás nobre? (d) Em qual composto se espera que o raio iônico de In seja menor? Explique. (e) O ponto de fusão de compostos iônicos geralmente está em correlação com a energia de rede. Explique as tendências nos pontos de fusão dos compostos A, B e C nestes termos.



Capítulo 9

Geometria molecular e teorias de ligação

Vimos no Capítulo 8 que as estruturas de Lewis ajudam-nos a entender as composições das moléculas e respectivas ligações covalentes. Entretanto, elas não mostram um dos mais importantes aspectos das moléculas — sua forma espacial como um todo. As moléculas têm formas espaciais e tamanhos definidos pelos ângulos e pelas distâncias entre os núcleos de seus átomos constituintes.

A forma e o tamanho de uma molécula de determinada substância, com a força e a polaridade de suas ligações, determinam enormemente as propriedades daquela substância. Alguns dos mais significativos exemplos dos papéis da forma e do tamanho molecular são vistos nas reações bioquímicas. Por exemplo, uma pequena variação na forma ou no tamanho de um medicamento pode aumentar sua efetividade ou reduzir seus efeitos colaterais. Vimos um exemplo da influência da forma molecular na ação de uma droga no item “Em busca de uma superaspirina”, que foi parte do quadro “A química no noticiário” no Capítulo 1.

As sensações de olfato e visão dependem em parte da forma molecular. Quando você inspira, as moléculas no ar são transportadas pelos sítios receptores em seu nariz. Se as moléculas têm forma e tamanho corretos, elas podem encaixar-se devidamente nesses sítios receptores, que transmitem impulsos para o cérebro. O cérebro os identifica como um aroma em particular, como o aroma de pão fresco. O olfato é tão bom em reconhecimento molecular que duas substâncias podem produzir diferentes sensações de odor mesmo quando suas moléculas diferem tão sutilmente quanto a mão direita difere da esquerda.

O primeiro objetivo deste capítulo é aprender a relação entre estruturas de Lewis bidimensionais e formas moleculares tridimensionais. Munidos desse conhecimento, podemos então examinar mais atentamente a natureza das ligações covalentes. As linhas usadas para descrever ligações nas estruturas de Lewis fornecem importantes pistas sobre os orbitais que as moléculas usam na ligação. Examinando-os, podemos adquirir maior entendimento do comportamento das moléculas. Descobriremos mais tarde que o conteúdo deste capítulo o ajudará em abordagens futuras acerca das propriedades físicas e químicas das substâncias.

► O que está por vir ◀

- Começamos discutindo como as *geometrias moleculares* são descritas e examinando algumas geometrias comuns exibidas pelas moléculas.
- Em seguida consideraremos como as formas espaciais moleculares podem ser previstas usando um modelo simples, baseado principalmente nas estruturas de Lewis e na noção de repulsões elétron-elétron (o *modelo RPENV*).
- Ser capaz de prever as geometrias permite-nos prever algo sobre a distribuição de carga total em uma molécula, independentemente de qual ela seja.
- Examinaremos a *teoria de ligação de valência*, um modelo de ligação molecular que nos ajuda a entender por que as moléculas formam ligações e por que elas têm as formas espaciais que têm.
- Na teoria de ligação de valência, as ligações covalentes são visualizadas como resultante da *superposição* de orbitais atômicos, resultando em dois tipos gerais de ligações, *ligações sigma* e *ligações pi*.
- Para explicar a forma espacial molecular, consideraremos como os orbitais atômicos ganham outras formas, ou *sofrem hibridização*, para produzir orbitais apropriados para as ligações nas moléculas.
- Finalmente, abordaremos a *teoria do orbital molecular*, um modelo de ligação química que fornece compreensão mais clara da estrutura eletrônica das moléculas.


MODELO 3-D
Tetracloro de carbono

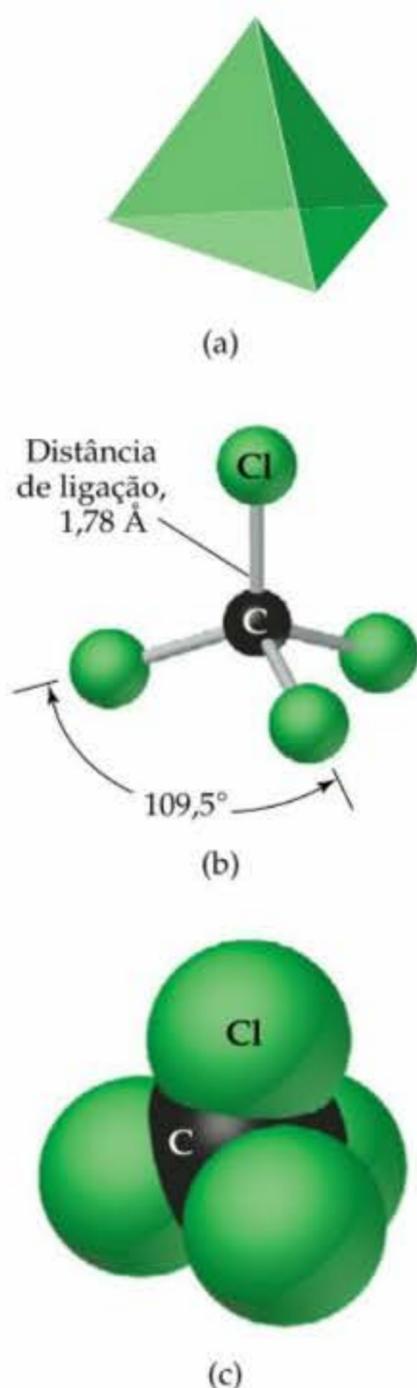
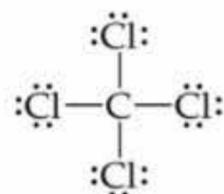
ANIMAÇÃO
RPNV


Figura 9.1 (a) Um tetraedro é um objeto com quatro vértices. Cada face é um triângulo equilátero. (b) A geometria da molécula do CCl_4 . Cada ligação $\text{C} - \text{Cl}$ na molécula aponta em direção ao vértice de um tetraedro. Todas as ligações

$\text{C} - \text{Cl}$ têm o mesmo comprimento e todos os ângulos de ligação $\text{Cl} - \text{C} - \text{Cl}$ são iguais. Esse tipo de desenho do CCl_4 é chamado modelo de palito e bola. (c) Uma representação do CCl_4 , chamada modelo de preenchimento do espaço. Ela mostra os tamanhos relativos dos átomos, mas a

9.1 Formas espaciais moleculares

No Capítulo 8 usamos as estruturas de Lewis para explicar as fórmulas dos compostos covalentes. (Seção 8.5) As estruturas de Lewis, entretanto, não indicam as formas espaciais das moléculas; elas simplesmente mostram o número e os tipos de ligações entre os átomos. Por exemplo, a estrutura de Lewis do CCl_4 nos diz apenas que quatro átomos de Cl estão ligados ao átomo de C central:



A estrutura de Lewis é desenhada com os átomos no mesmo plano. Entretanto, na Figura 9.1, a disposição tridimensional real dos átomos mostra os átomos de Cl nos vértices de um *tetraedro*, um objeto geométrico com quatro vértices e quatro faces, cada uma das quais é um triângulo equilátero.

A forma espacial como um todo de uma molécula é determinada por seus **ângulos de ligação**, formados pelas linhas que unem os núcleos dos átomos na molécula. Os ângulos de ligação, junto com os comprimentos de ligação (Seção 8.8), definem de maneira exata a forma espacial e o tamanho da molécula. No CCl_4 , os ângulos de ligação são definidos movendo-se ao longo de uma ligação de um Cl com C e ao longo de outra ligação com outro Cl. Os seis ângulos $\text{Cl} - \text{C} - \text{Cl}$ têm o mesmo valor ($109,5^\circ$, característico de um tetraedro). Além disso, as quatro ligações $\text{C} - \text{Cl}$ têm o mesmo comprimento ($1,78 \text{ \AA}$). Portanto, a forma espacial e o tamanho do CCl_4 são completamente bem entendidos quando se diz que a molécula é tetraédrica com ligações de $1,78 \text{ \AA}$ de comprimento.

Na abordagem das formas espaciais de moléculas começaremos com moléculas (e íons) que, como o CCl_4 , têm um único átomo central ligado a dois ou mais átomos do mesmo tipo. Tais moléculas estão de acordo com a fórmula geral AB_n , na qual o átomo central A está ligado a n átomos B. Tanto CO_2 quanto H_2O são moléculas do tipo AB_2 , por exemplo, enquanto SO_3 e NH_3 são moléculas do tipo AB_3 , e assim por diante.

As possíveis formas espaciais de moléculas do tipo AB_n dependem do valor de n . Para determinado valor de n , apenas algumas formas espaciais gerais são observadas. As encontradas mais comumente para moléculas dos tipos AB_2 e AB_3 estão mostradas na Figura 9.2. Portanto, uma molécula do tipo AB_2 deve ser linear (ângulo de ligação = 180°) ou angular (ângulo de ligação $\neq 180^\circ$). Por exemplo, CO_2 é linear e SO_2 , angular. Para moléculas do tipo AB_3 , as duas formas espaciais mais comuns colocam os átomos de B nos vértices de um triângulo equilátero. Se o átomo A se localiza acima do plano dos átomos B, a forma espacial é chamada *piramidal trigonal* (pirâmide com um triângulo equilátero em sua base). Por exemplo em SO_3 é trigonal plana e NF_3 é piramidal trigonal. Algumas moléculas do tipo AB_3 , como o ClF_3 , exibem a forma espacial menos comum em T, mostrada na Figura 9.2.

A forma espacial de qualquer molécula do tipo AB_n em particular pode geralmente ser derivada de uma das cinco estruturas geométricas básicas mostradas na Figura 9.3. Começando com um tetraedro, por exemplo, podemos remover átomos sucessivamente dos vértices, como mostrado na Figura 9.4. Quando um átomo é removido de um vértice do tetraedro, o fragmento restante tem geometria piramidal trigonal como a encontrada para NF_3 . Quando dois átomos são removidos, resulta em uma geometria angular.

Por que tantas moléculas do tipo AB_n têm formas espaciais relacionadas às estruturas básicas na Figura 9.3? Podemos prever essas formas espaciais? Quando A é um elemento representativo, um dos elementos do bloco p da

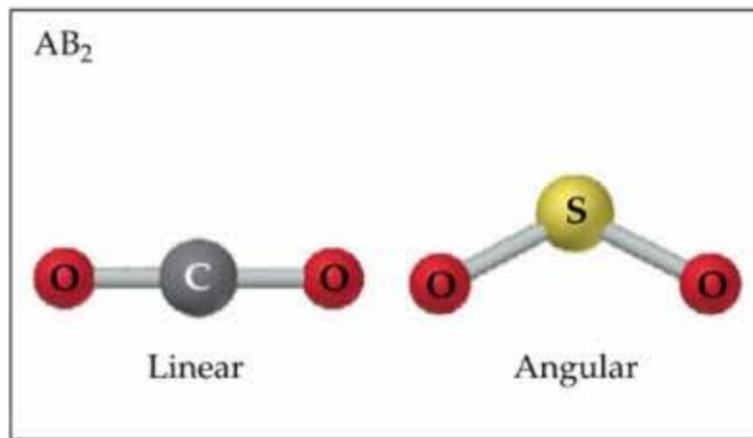


Figura 9.2 As formas espaciais de algumas moléculas simples do tipo AB₂ e AB₃.

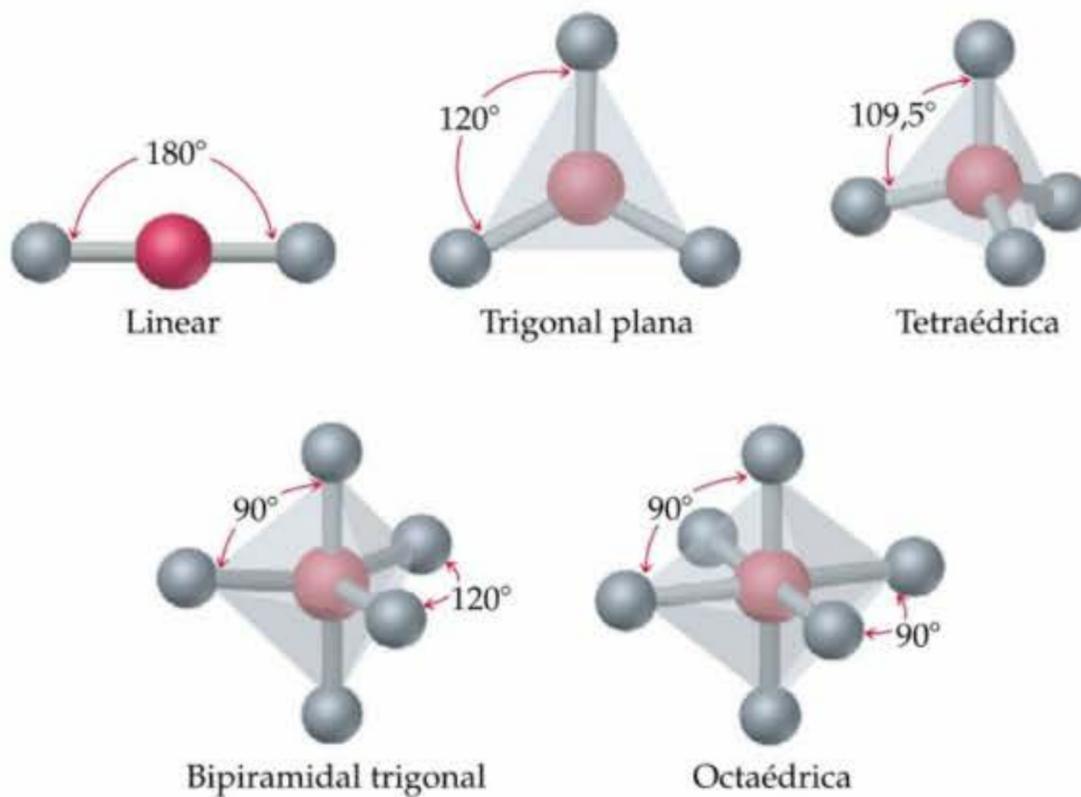
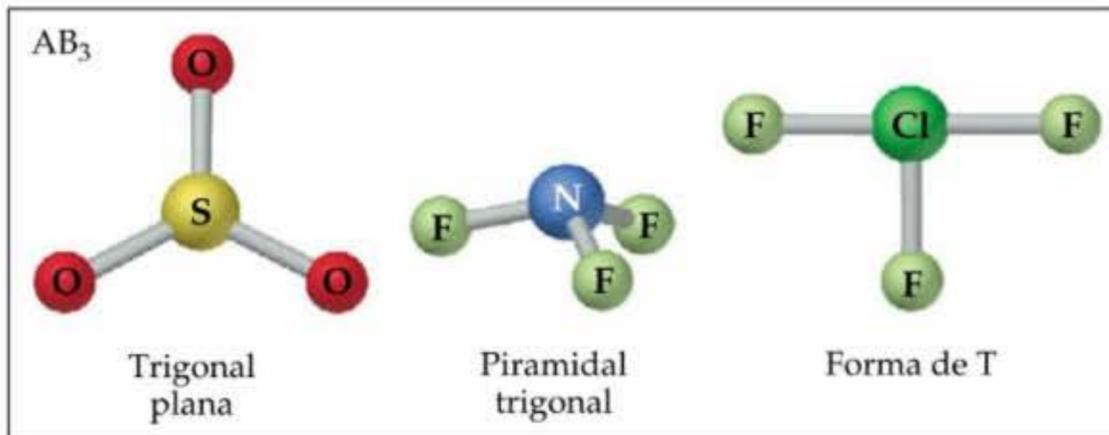


Figura 9.3 Cinco geometrias fundamentais nas quais as formas espaciais de moléculas do tipo AB_n são baseadas.

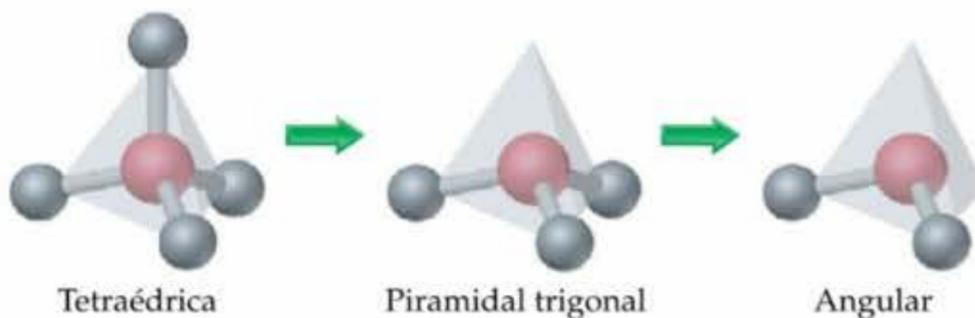


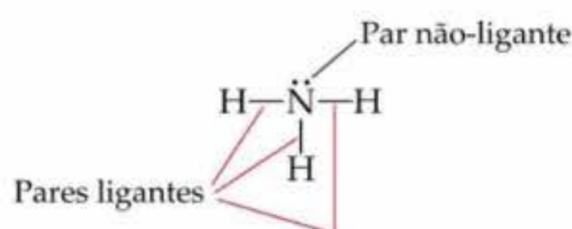
Figura 9.4 Formas espaciais adicionais que podem ser obtidas removendo-se átomos dos vértices das geometrias básicas mostradas na Figura 9.3. Neste exemplo, começamos com um tetraedro e removemos sucessivamente os vértices, produzindo primeiro uma geometria piramidal trigonal e a seguir uma angular, cada uma com ângulos ideais de 109,5°. As formas espaciais moleculares têm sentido apenas quando existem no mínimo três átomos. Se existem apenas dois, eles devem estar arranjados próximos um do outro e não existe um nome específico para descrever a molécula.

tabela periódica, podemos responder a essas perguntas usando o **modelo da repulsão do par de elétrons no nível de valência (RPENV)**. Apesar de o nome ser muito extenso, o modelo é bastante simples e pode servir para fazer suposições úteis, como veremos na Seção 9.2.

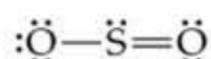
9.2 O modelo RPENV

Imagine amarrar juntos dois balões idênticos pelos seus bicos. Como mostrado na Figura 9.5(a), os balões orientam-se naturalmente apontando para longe um do outro, isto é, eles tentam se afastar um da frente do outro tanto quanto possível. Se adicionarmos um terceiro balão, os balões se orientarão em direção aos vértices de um triângulo equilátero, como mostrado na Figura 9.5(b). Se adicionarmos um quarto balão, eles adotarão forma espacial tetraédrica (Figura 9.5(c)). Conseqüentemente, existe uma geometria ideal para cada número de balões.

De certa forma os elétrons nas moléculas comportam-se como os balões na Figura 9.5. Vimos que uma única ligação covalente é formada entre dois átomos quando um par de elétrons ocupa o espaço entre eles. (Seção 8.3) Um **par ligante** de elétrons, portanto, define uma região no espaço, na qual é mais provável que os elétrons sejam encontrados. Chamaremos tais regiões de **domínio de elétron**. Igualmente, um **par não-ligante** (ou *par solitário*) de elétrons define um domínio de elétron localizado em certo átomo. Por exemplo, a estrutura de Lewis de NH_3 tem um total de quatro domínios de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio central (três pares ligantes e um não-ligante):



Cada ligação múltipla em uma molécula também constitui um domínio único de elétron. Portanto, a seguinte estrutura de ressonância para SO_2 tem três domínios de elétrons ao redor do átomo de enxofre central (uma ligação simples, uma ligação dupla e um par de elétrons não-ligante):



Em geral um domínio de elétron consiste em um par não-ligante, uma ligação simples ou uma ligação múltipla.

Uma vez que os domínios de elétrons são carregados negativamente, eles se repelem. Conseqüentemente, como os balões na Figura 9.5, os domínios de elétrons tentam ficar fora do caminho do outro. A melhor disposição de determinado número de domínios de elétrons é a que minimiza as repulsões entre eles. Essa simples idéia é a base do modelo RPENV. De fato, a analogia entre os domínios de elétrons e os balões é tão próxima que as mesmas geometrias preferenciais são encontradas em ambos os casos. Assim, como os balões na Figura 9.5, dois domínios de elétrons são

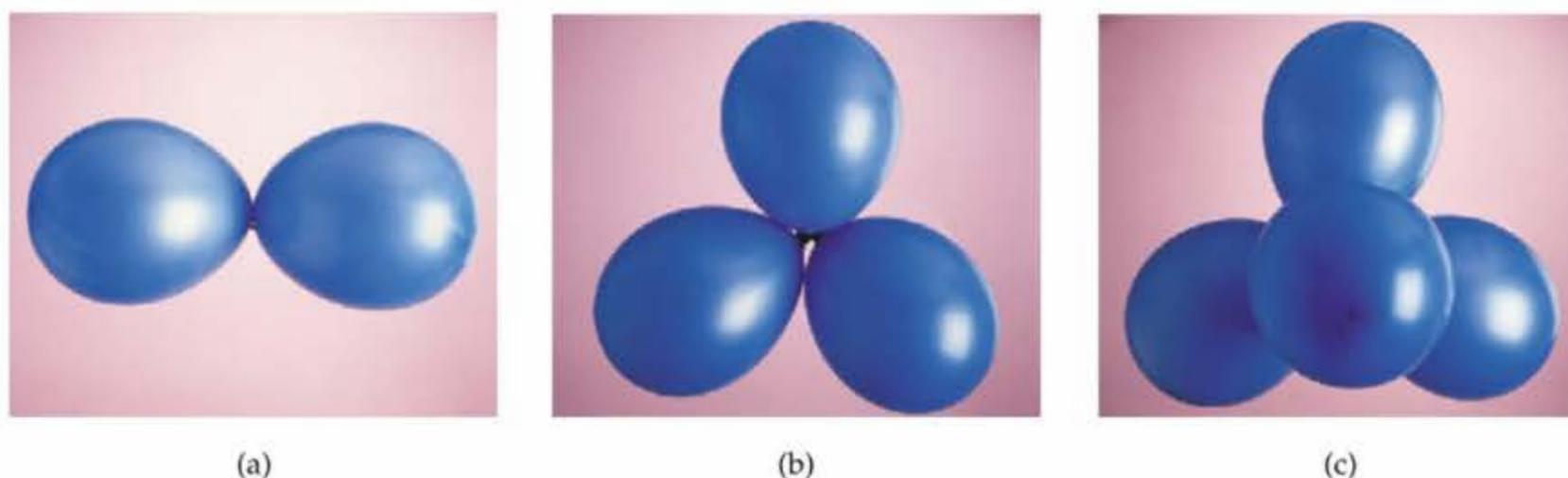
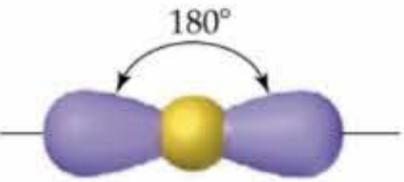
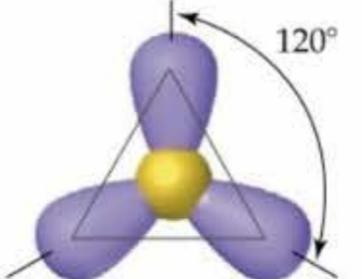
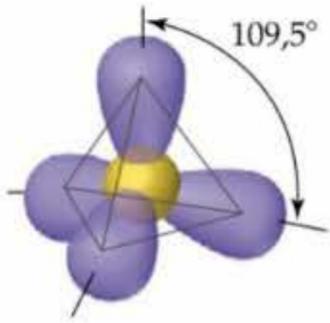
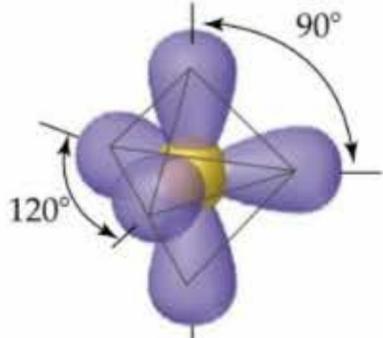
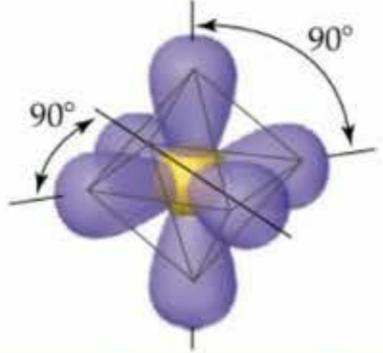


Figura 9.5 Os balões amarrados juntos pelos seus bicos adotam naturalmente seus arranjos de mais baixa energia. (a) Dois balões adotam um arranjo linear. (b) Três balões adotam um arranjo trigonal plano. (c) Quatro balões adotam um arranjo tetraédrico.

distribuídos *linearmente*; três, de modo *trigonal plano*, e quatro são distribuídos *tetraedricamente*. Essas quatro distribuições, com aquelas para cinco domínios de elétrons (*bipiramidal trigonal*), e seis domínios de elétrons (*octaédrica*), estão resumidas na Tabela 9.1. Se você comparar os arranjos geométricos da Tabela 9.1 com os da Figura 9.3, verá que eles são os mesmos. *As diferentes formas espaciais das moléculas ou íons do tipo AB_n dependem dos domínios de elétrons rodeando o átomo central A.*

TABELA 9.1 Arranjos em função do número de domínios de elétrons

Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
2		Linear	180°
3		Trigonal plano	120°
4		Tetraédrico	109,5°
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaédrico	90°



MODELO 3-D
RPNV — Configurações básicas moleculares

A molécula de NH_3 tem quatro domínios de elétrons ao redor do átomo de nitrogênio. As repulsões entre os quatro domínios de elétrons são minimizadas quando os domínios apontam em direção aos vértices de um tetraedro (Tabela 9.1). Entretanto, um desses domínios é relativo a um par de elétrons não-ligantes. *A forma espacial molecular descreve a distribuição dos átomos, não a distribuição dos domínios de elétrons.* Com isso a estrutura molecular do NH_3 é piramidal trigonal, como mostrado na Figura 9.6. Entretanto, é a distribuição tetraédrica dos quatro domínios de elétrons que nos leva a determinar a geometria molecular piramidal trigonal.

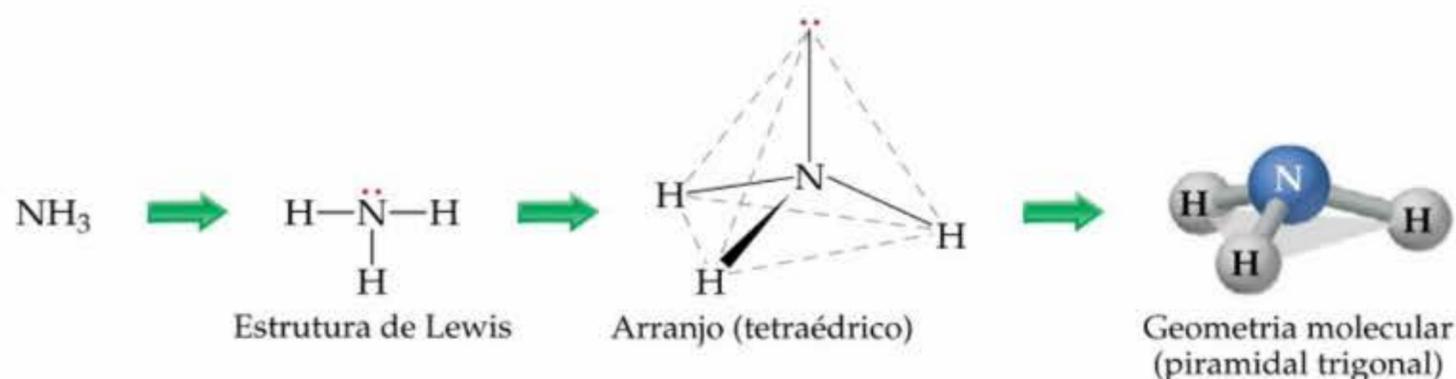


Figura 9.6 A geometria molecular do NH_3 é prevista primeiro ao se desenhar a estrutura de Lewis; usa-se a seguir o modelo RPENV para determinar o arranjo e, finalmente, focamos nos átomos propriamente ditos para descrever a geometria molecular.

A distribuição dos domínios de elétrons ao redor do átomo central de uma molécula ou íon do tipo AB_n é chamada **arranjo**. A **geometria molecular** é a distribuição dos átomos no espaço. No modelo RPENV, determinamos a geometria molecular de uma molécula ou íon a partir de seu arranjo.

Para determinar as formas espaciais das moléculas com o modelo RPENV, usamos os seguintes passos:

1. Desenhe a *estrutura de Lewis* da molécula ou íon e conte o número total de domínios de elétrons ao redor do átomo central. Cada par de elétrons não-ligante, cada ligação simples, cada ligação dupla e cada ligação tripla são contados como um domínio de elétron.
2. Determine o *arranjo* organizando o número total de domínios de elétrons de tal forma que as repulsões entre eles seja minimizada, como mostrado na Tabela 9.1.
3. Use a distribuição dos átomos ligados para determinar a *geometria molecular*.

A Figura 9.6 mostra como esses passos são aplicados para determinar a geometria da molécula de NH_3 . Uma vez que a estrutura piramidal trigonal é baseada em um tetraedro, os *ângulos de ligação ideais* são $109,5^\circ$. Como veremos em breve, os ângulos de ligação desviam dos ângulos ideais quando os átomos circundantes e os domínios de elétrons não são idênticos.

Vamos aplicar esses passos para determinar a forma espacial da molécula de CO_2 . Primeiro desenhamos a respectiva estrutura de Lewis, que revela dois domínios de elétrons (duas ligações duplas) ao redor do átomo de carbono central:



Dois domínios de elétrons se distribuirão para dar um arranjo linear (Tabela 9.1). Como nenhum domínio é um par de elétrons não-ligantes, a geometria molecular também é linear e o ângulo $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ é de 180° .

A Tabela 9.2 resume as possíveis geometrias moleculares quando uma molécula do tipo AB_n tem quatro ou menos domínios de elétrons ao redor de A. Essas geometrias são importantes porque incluem as formas espaciais mais comuns encontradas para moléculas e íons que obedecem à regra do octeto.

COMO FAZER 9.1

Use o modelo RPENV para determinar as geometrias moleculares de (a) O_3 ; (b) SnCl_3^- .

Solução

Análise: dadas as fórmulas moleculares de uma molécula e de um íon poliatômico, ambas de acordo com a fórmula geral AB_n e ambas tendo um átomo central do bloco p da tabela periódica.

Planejamento: para determinar as geometrias moleculares dessas espécies, primeiro desenhamos suas estruturas de Lewis e, a seguir, contamos o número de domínios de elétrons ao redor do átomo central. O número de domínios de elétrons fornece o arranjo para a obtenção da geometria molecular a partir da distribuição dos domínios ligantes.

Resolução: (a) Podemos desenhar duas estruturas de ressonância para O_3 :

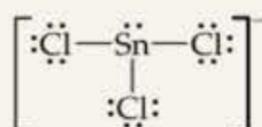


Por causa da ressonância, as ligações entre o átomo de O central e os átomos de oxigênio externos têm comprimentos iguais. Em ambas as estruturas de ressonância o átomo de O central está ligado a dois átomos de O externos e tem um par não-ligante. Conseqüentemente, existem três domínios de elétrons ao redor do átomo de O central. (Lembre-se de que uma ligação dupla conta como um único domínio de elétron.) Para três domínios de elétrons, a distribuição é trigonal plana (Tabela 9.1). Dois dos domínios são ligantes e um é não-ligante, logo a molécula tem forma espacial angular com o ângulo de ligação ideal de 120° :

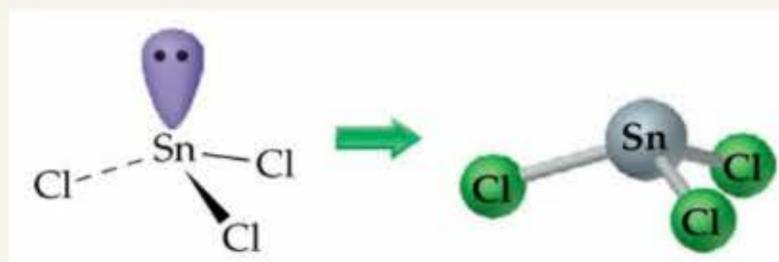


Desse forma, quando uma molécula exibe ressonância, qualquer uma das estruturas de ressonância pode ser usada para determinar a geometria.

(b) A estrutura de Lewis para o íon SnCl_3^- é



O átomo de Sn central está ligado a três átomos de Cl e tem um par não-ligante. Conseqüentemente, o átomo de Sn tem quatro domínios de elétrons ao redor dele. O arranjo resultante é tetraédrico (Tabela 9.1), com um dos vértices ocupados por um par de elétrons não-ligante. Portanto, a geometria molecular é piramidal trigonal:



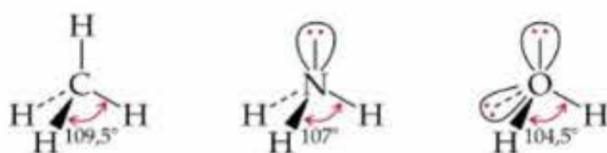
PRATIQUE

Determine arranjo e geometria molecular para (a) SeCl_2 ; (b) CO_3^{2-} .

Respostas: (a) tetraédrico, angular; (b) trigonal plano, trigonal plano.

O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação

Podemos refinar o modelo RPENV para determinar e explicar pequenas distorções, em algumas moléculas, das geometrias ideais resumidas na Tabela 9.2. Por exemplo, considere o metano (CH_4), a amônia (NH_3) e a água (H_2O). As três têm arranjos tetraédricos, porém os respectivos ângulos de ligação diferem ligeiramente:



Observe que os ângulos de ligação diminuem à medida que o número de pares de elétrons não-ligantes aumenta. Um par de elétrons ligante é atraído por ambos os núcleos dos átomos ligados. Em contrapartida, um par não-ligante é atraído basicamente por um único núcleo. Uma vez que um par não-ligante sofre menos atração nuclear, seus domínios de elétrons estão mais espalhados no espaço do que o de um par ligante, como mostrado na Figura 9.7. Como resultado, os domínios de elétrons para pares não-ligantes exercem forças repulsivas maiores nos domínios de elétrons adjacentes e, portanto, tendem a comprimir os ângulos de ligação. Usando a analogia na Figura 9.5, podemos visualizar os domínios para pares de elétron não-ligantes como representado por balões ligeiramente maiores e mais cheios que aqueles para os pares ligantes.

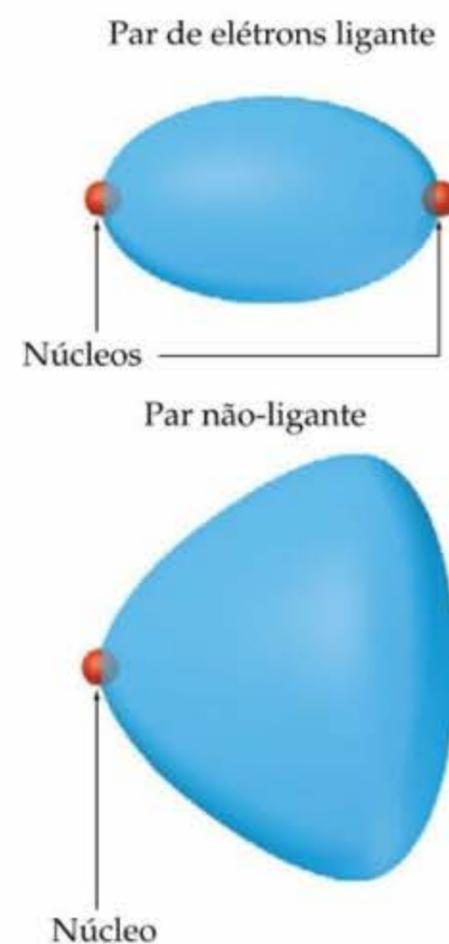
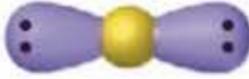
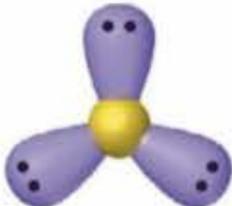
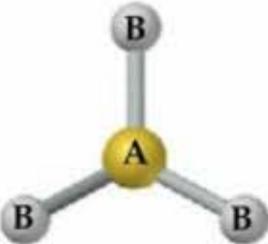
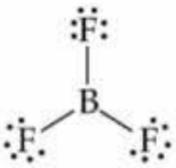
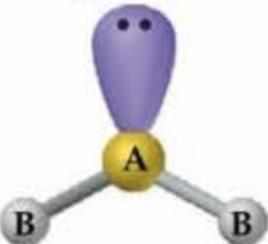
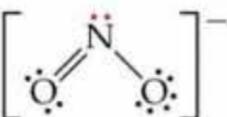
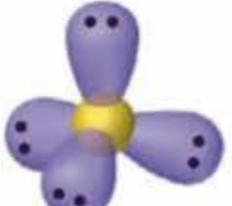
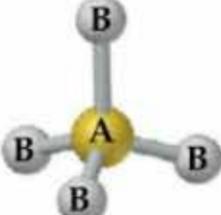
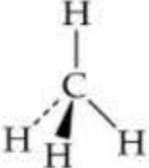
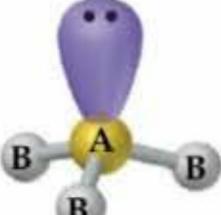
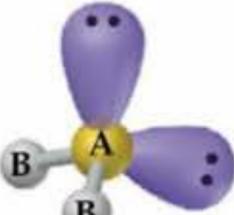
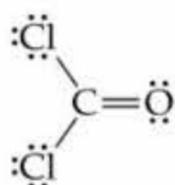


Figura 9.7 'Tamanhos' relativos dos pares de elétrons ligante e não-ligante.

TABELA 9.2 Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

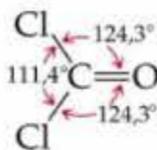
Número de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonal plano	3	0	 Trigonal plana	
		2	1	 Angular	
4	 Tetraédrico	4	0	 Tetraédrica	
		3	1	 Piramidal trigonal	
		2	2	 Angular	

Ligações múltiplas contêm maior densidade de carga eletrônica que ligações simples, de forma que ligações múltiplas também representam domínios de elétrons maiores ('balões mais cheios'). Considere a estrutura de Lewis do fosgênio, Cl_2CO :



Como o átomo de carbono central está rodeado por três domínios de elétrons, poderíamos esperar uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de 120° . Entretanto, a dupla ligação parece atuar muito mais como

um par de elétrons não-ligante, reduzindo o ângulo de ligação Cl—C—Cl em relação ao ângulo ideal de 120° para um ângulo real de 111° , como mostrado a seguir.



Em geral, os domínios de elétrons para ligações múltiplas exercem força repulsiva maior nos domínios de elétrons que as ligações simples.

Moléculas com níveis de valência expandidos

A abordagem do modelo RPENV até aqui envolveu moléculas com não mais de um octeto de elétrons ao redor do átomo central. Lembre-se, entretanto, de que, quando o átomo central de uma molécula é do terceiro período e seguintes da tabela periódica, ele pode ter mais de quatro pares de elétrons a seu redor. (Seção 8.7) As moléculas com cinco ou seis domínios de elétrons ao redor do átomo central exibem variedade de geometrias moleculares baseadas na *bipirâmide trigonal* (cinco domínios de elétrons) ou na *octaédrica* (seis domínios de elétrons), como mostrado na Tabela 9.3.

O arranjo mais estável para cinco domínios de elétrons é a bipirâmide trigonal (duas pirâmides triangulares compartilhando a base). Diferentemente dos arranjos que temos visto até aqui, os domínios de elétrons em uma bipirâmide trigonal podem apontar em direção a dois tipos distintos de posições. Duas posições são chamadas *posições axiais*, e as três posições restantes são chamadas *posições equatoriais* (Figura 9.8). Quando apontando em direção a uma posição axial, o domínio de elétron está situado a 90° das três posições equatoriais. Em posição equatorial, um domínio de elétron está situado a 120° das outras duas posições equatoriais e a 90° das duas posições axiais.

Suponha que uma molécula tenha cinco domínios de elétrons, um ou mais dos quais se origina de um par não-ligante. O domínio de elétron do par não-ligante ocupará posição axial ou equatorial? Para responder a essa pergunta, devemos determinar qual localização minimiza as repulsões entre os domínios de elétrons. As repulsões entre eles são muito maiores quando estes estão situados a 90° um dos outros do que quando estão a 120° . Um domínio equatorial está a 90° de apenas dois outros domínios (os dois domínios equatoriais). Dessa forma, um domínio equatorial sofre menos repulsão que um domínio axial. Como os domínios dos pares não-ligantes exercem maiores repulsões que os de pares ligantes, eles sempre ocuparão as posições equatoriais em uma bipirâmide trigonal.

O arranjo mais estável para seis domínios de elétrons é o *octaedro*. Como mostrado na Figura 9.9, um octaedro é um poliedro com seis vértices e oito faces, cada uma das quais é um triângulo equilátero. Se um átomo tem seis domínios de elétrons ao redor dele, esse átomo pode ser visualizado como se estivesse no centro do octaedro com os domínios de elétrons apontando em direção aos seis vértices. Os ângulos de ligação em um octaedro são de 90° , e os seis vértices são equivalentes. Portanto, se um átomo tem cinco domínios de elétrons ligantes e um domínio não-ligante, podemos colocar o domínio não-ligante apontando em direção a qualquer um dos seis vértices do octaedro. O resultado é sempre uma geometria molecular piramidal quadrática. Entretanto, quando existem dois domínios de elétrons não-ligantes, suas repulsões são minimizadas quando eles estão apontando para vértices opostos do octaedro produzindo uma geometria quadrática plana, como mostrada na Tabela 9.3.

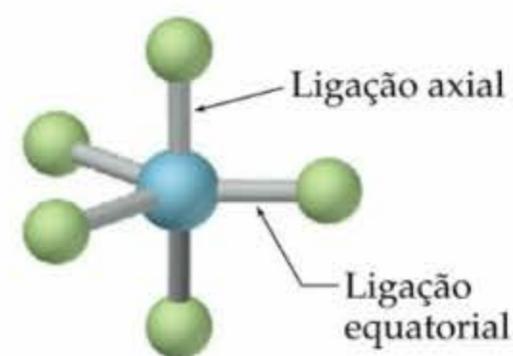


Figura 9.8 Arranjo bipiramidal trigonal de cinco domínios de elétrons ao redor de um átomo central. Os três domínios de elétrons *equatoriais* definem um triângulo equilátero. Os dois domínios *axiais* localizam-se acima e abaixo do plano do triângulo. Se uma molécula tem domínios de elétrons não ligantes, eles ocuparão as posições equatoriais.

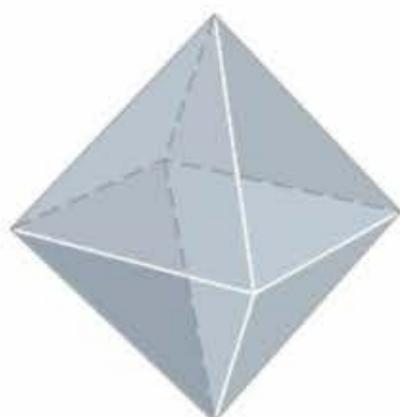
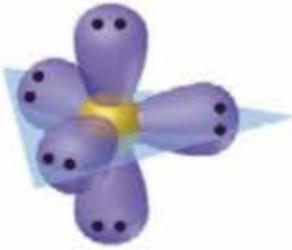
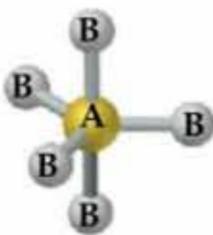
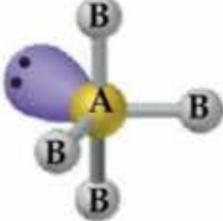
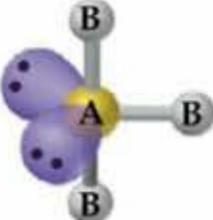
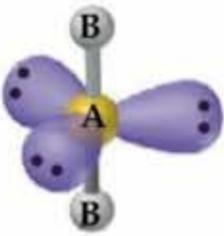
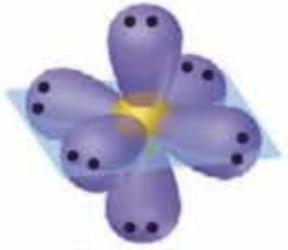
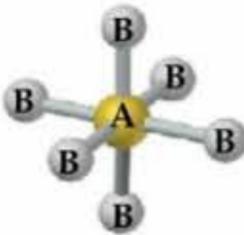
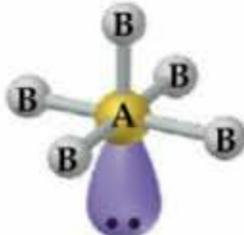
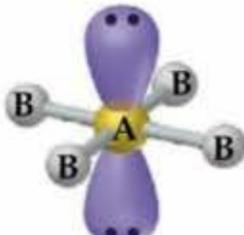


Figura 9.9 Um octaedro é um objeto com oito faces e seis vértices. Cada face é um triângulo equilátero.

TABELA 9.3 Arranjos e formas espaciais para moléculas com cinco e seis domínios de elétrons ao redor do átomo central

Total de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
5	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	5	0	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	PCl_5
		4	1	 <p>Gangorra</p>	SF_4
		3	2	 <p>Em 'T'</p>	ClF_3
		2	3	 <p>Linear</p>	XeF_2
6	 <p>Octaédrico</p>	6	0	 <p>Octaédrica</p>	SF_6
		5	1	 <p>Piramidal quadrada</p>	BrF_5
		4	2	 <p>Quadrática plana</p>	XeF_4

COMO FAZER 9.2

Use o modelo RPENV para determinar a geometria molecular de (a) SF₄; (b) IF₅.

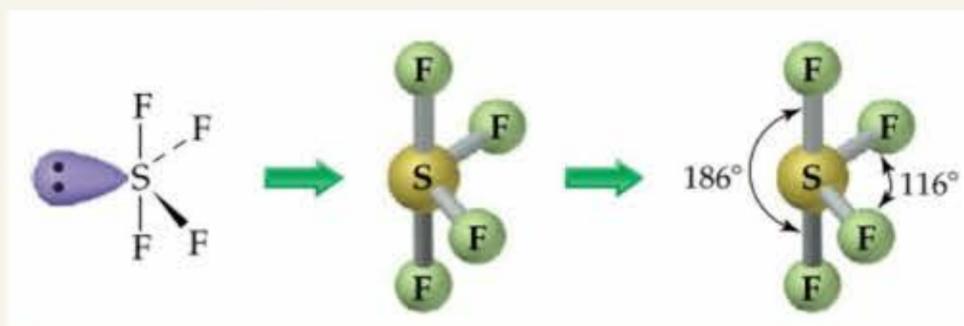
Solução

Análise e Planejamento: as moléculas são do tipo AB_n, com um átomo central do bloco p da tabela periódica. Portanto, podemos determinar as respectivas estruturas começando pelas estruturas de Lewis e usando o modelo RPENV.

Resolução: (a) A estrutura de Lewis para o SF₄ é:

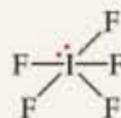


O enxofre tem cinco domínios de elétrons ao seu redor: quatro de ligações S—F e um de par não-ligante. Cada domínio aponta em direção aos vértices de uma bipirâmide trigonal. O domínio de um par não-ligante apontará em direção a uma posição equatorial. As quatro ligações apontarão em direção às quatro posições restantes, resultando em uma geometria molecular descrita na forma de gangorra:



Comentário: a estrutura observada experimentalmente é mostrada acima à direita e podemos inferir que o domínio de elétrons não-ligante ocupa posição equatorial, como previsto. As ligações S—F axiais e equatoriais são ligeiramente afastadas do domínio não-ligante, sugerindo que os domínios ligantes são 'empurrados' pelo outro domínio, que é maior e tem maior repulsão.

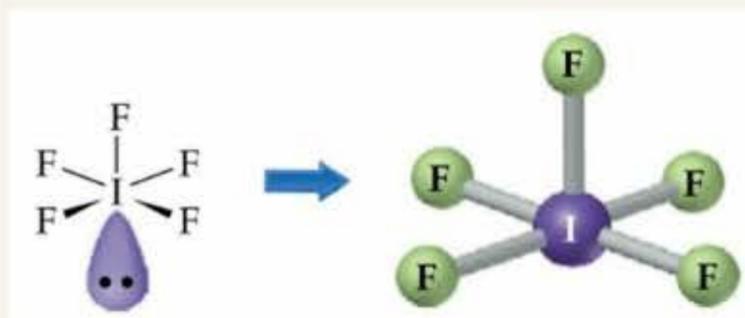
(b) A estrutura de Lewis do IF₅ é:



(Existem três pares solitários em cada um dos átomos de F, mas eles não são mostrados.)

O iodo tem total de seis domínios de elétrons ao redor dele, um dos quais é de um par não-ligante. O arranjo é consequentemente octaédrico, com uma posição ocupada pelo par de elétrons não-ligante.

A geometria molecular resultante é, portanto, *piramidal quadrática* (Tabela 9.3):



Comentário: como o domínio para o par não-ligante é maior que os outros domínios, os quatro átomos de F na base da pirâmide estão ligeiramente levantados em direção ao átomo de F, no topo dela. Experimentalmente, encontrou-se que o ângulo entre os átomos de F da base e o do topo é 82°, menor que o ângulo ideal de 90° de um octaedro.

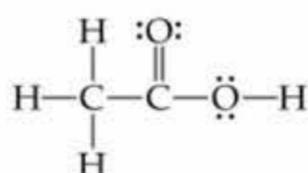
PRATIQUE

Determine o arranjo e a geometria molecular de (a) ClF₃; (b) ICl₄⁻.

Respostas: (a) bipiramidal trigonal, em forma de 'T'; (b) octaédrico; quadrático plano.

Formas espaciais de moléculas maiores

Apesar de termos considerado até aqui moléculas e íons cujas estruturas contêm apenas um único átomo central, o modelo RPENV pode ser estendido para moléculas mais complexas. Considere a molécula de ácido acético, cuja estrutura de Lewis é:



O ácido acético tem três átomos mais internos, a saber, o átomo de C mais à esquerda, o átomo de C central e o átomo de O mais à direita. Podemos usar o modelo RPENV para determinar a geometria ao redor de cada um desses átomos individualmente:

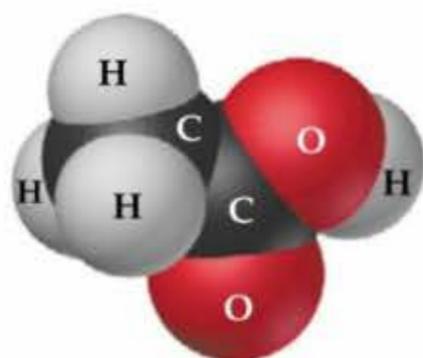
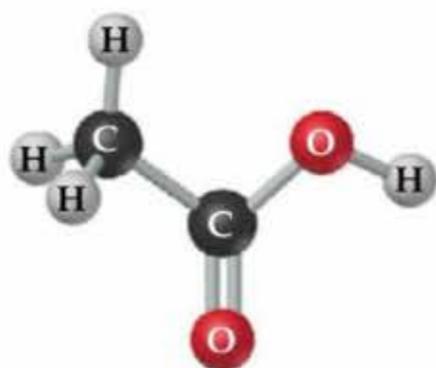


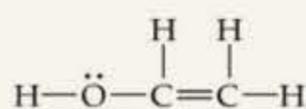
Figura 9.10 Representações de bola e palito (acima) e preenchimento de espaço (abaixo) para o ácido acético, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ // \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array}$
Número de domínios de elétrons	4	3	4
Arranjo	Tetraédrico	Trigonal plano	Tetraédrico
Ângulos previstos	$109,5^\circ$	120°	$109,5^\circ$

O carbono mais à esquerda tem quatro domínios de elétrons (todos de pares ligantes), logo a geometria ao redor dele é tetraédrica. O átomo de C central tem três domínios de elétrons (contando a dupla ligação como um domínio). Portanto, a geometria ao redor dele é trigonal plana. O átomo de O tem quatro domínios de elétrons (dois de pares ligantes e dois de pares não-ligantes), assim o arranjo é tetraédrico e a geometria molecular ao redor do O, angular. Espera-se que os ângulos de ligação ao redor do átomo de C central e do átomo de O sofram pequenos desvios em relação aos valores ideais de 120° e de $109,5^\circ$, devido à demanda espacial das ligações múltiplas e dos pares de elétrons não-ligantes. A estrutura da molécula do ácido acético é mostrada na Figura 9.10.

COMO FAZER 9.3

Colírios para olhos secos usualmente contêm um polímero solúvel em água chamado *poli(álcool vinílico)*, baseado na molécula orgânica instável chamada *álcool vinílico*:



Determine valores aproximados para os ângulos de ligação $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ e $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ no álcool vinílico.

Solução

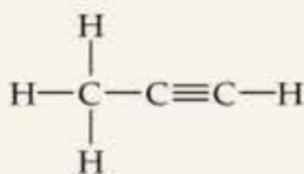
Análise e Planejamento: para determinar um ângulo de ligação específico, consideramos o átomo do meio do ângulo e determinamos o número de domínios de elétrons ao redor dele. O ângulo ideal corresponde ao arranjo ao redor do átomo. O ângulo será comprimido até certo grau pelos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas.

Resolução: para o ângulo de ligação $\text{H}-\text{O}-\text{C}$, existem quatro domínios de elétrons ao redor do átomo de oxigênio do meio (dois ligantes e dois não-ligantes). O arranjo ao redor do O é conseqüentemente tetraédrico, que fornece um ângulo ideal de $109,5^\circ$. O ângulo $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ será um pouco comprimido pelos pares não-ligantes, logo esperamos que esse ângulo seja ligeiramente menor que $109,5^\circ$.

Para determinar o ângulo de ligação O—C—C, devemos examinar o átomo de C mais à esquerda, que é o átomo central para esse ângulo. Existem três átomos ligados a esse átomo de C e nenhum par não-ligante; logo, ele tem três domínios de elétrons ao seu redor. O arranjo previsto é trigonal plano, resultando em um ângulo ideal de 120°. Entretanto, por causa do maior tamanho do domínio C=C, o ângulo de ligação O—C—C deverá ser ligeiramente maior que 120°.

PRATIQUE

Faça a determinação dos ângulos de ligação H—C—H e C—C—C na seguinte molécula, chamada *propileno*:



Respostas: 109,5°, 180°.

9.3 Forma espacial molecular e polaridade molecular

Agora temos uma noção mais clara das formas espaciais que as moléculas adotam e por que elas as adotam. Usaremos o resto deste capítulo para olhar mais atentamente as maneiras pelas quais os elétrons são compartilhados para formar as ligações entre átomos nas moléculas. Começaremos retornando a um tópico que foi discutido primeiro na Seção 8.4, a saber, *polaridade da ligação e momentos de dipolo*. Lembre-se de que a polaridade da ligação é uma medida de quão igualmente os elétrons em certa ligação são compartilhados entre os dois átomos da ligação: à medida que a diferença na eletronegatividade entre os dois átomos aumenta, aumenta também a polaridade. (Seção 8.4) Vimos que o momento de dipolo de uma molécula diatômica é uma medida quantitativa da separação de carga na molécula. A separação de carga nas moléculas tem efeito significativo nas propriedades físicas e químicas. Veremos no Capítulo 11, por exemplo, como a polaridade molecular afeta os pontos de ebulição e outras propriedades físicas.

Para uma molécula com mais dois átomos, o momento de dipolo depende tanto das polaridades das ligações individuais quanto da geometria da molécula. Para cada ligação na molécula, podemos considerar o **dipolo de ligação**, que é o momento de dipolo relativo apenas a dois átomos naquela ligação. Considere a molécula linear de CO₂, por exemplo. Como mostrado na Figura 9.11, cada ligação C=O é polar e, porque as ligações C=O são idênticas, os dipolos de ligação também o são em magnitude. O modelo de densidade eletrônica, além disso, mostra as regiões de alta densidade nas laterais da molécula, nos átomos de oxigênio, e de baixas densidades no centro, no átomo de carbono.

Os dipolos de ligação e os momentos de dipolo são grandezas *vetoriais*; isto é, eles possuem módulo, direção e sentido. O dipolo *total* de uma molécula poliátômica é a soma de seus dipolos de ligação. O módulo, a direção e o sentido dos dipolos de ligação devem ser considerados quando esses vetores são somados. Os *dois* dipolos de ligação no CO₂, apesar de serem vetores com a mesma direção e com módulos iguais, possuem sentidos opostos. Somá-los é o mesmo que somar dois números com módulos iguais, mas opostos em sinais, como 100 + (−100): os dipolos de ligação, como os números, ‘cancelam-se’. Conseqüentemente, o dipolo total do CO₂ é zero, ainda que as ligações sejam polares. Assim, a geometria da molécula impõe que o momento de dipolo total seja zero, fazendo com que CO₂ seja uma molécula *apolar*.

Agora vamos considerar a molécula de H₂O, que é uma molécula angular com duas ligações polares (Figura 9.12). De novo, ambas as ligações são idênticas; logo, os dipolos de ligação possuem módulos iguais. Como a molécula é angular, os dipolos de ligação não são diretamente opostos entre si e, portanto, não se cancelam. Assim, a

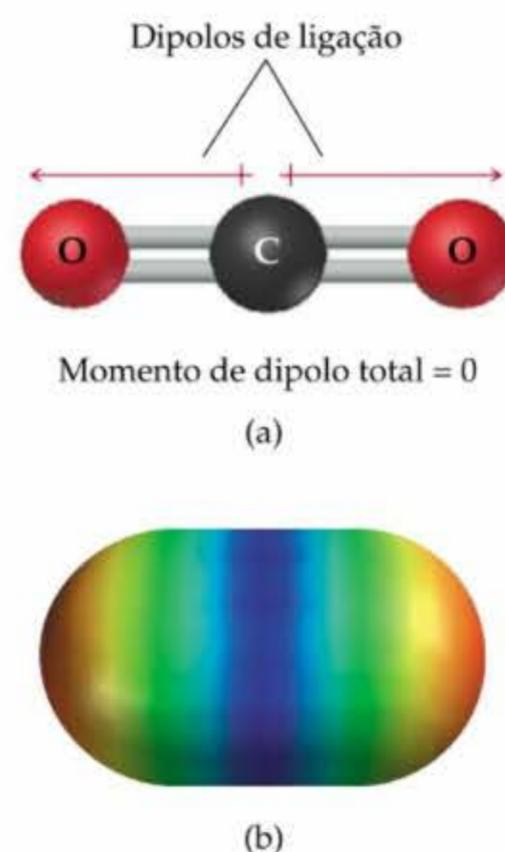
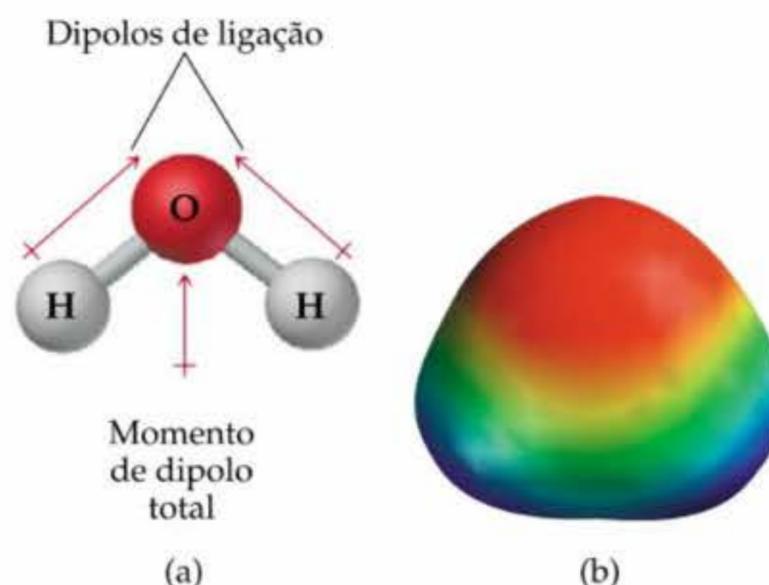


Figura 9.11 (a) O momento de dipolo total de uma molécula é a soma dos seus dipolos de ligação. No CO₂ os dipolos de ligação possuem módulos iguais, porém os sentidos são contrários. O momento de dipolo total é zero, conseqüentemente tornando a molécula apolar. (b) O modelo de densidade eletrônica mostra que as regiões de densidade eletrônica mais alta estão nos lados externos da molécula, enquanto a região de mais baixa densidade eletrônica está no centro.



ATIVIDADE
Polaridade molecular

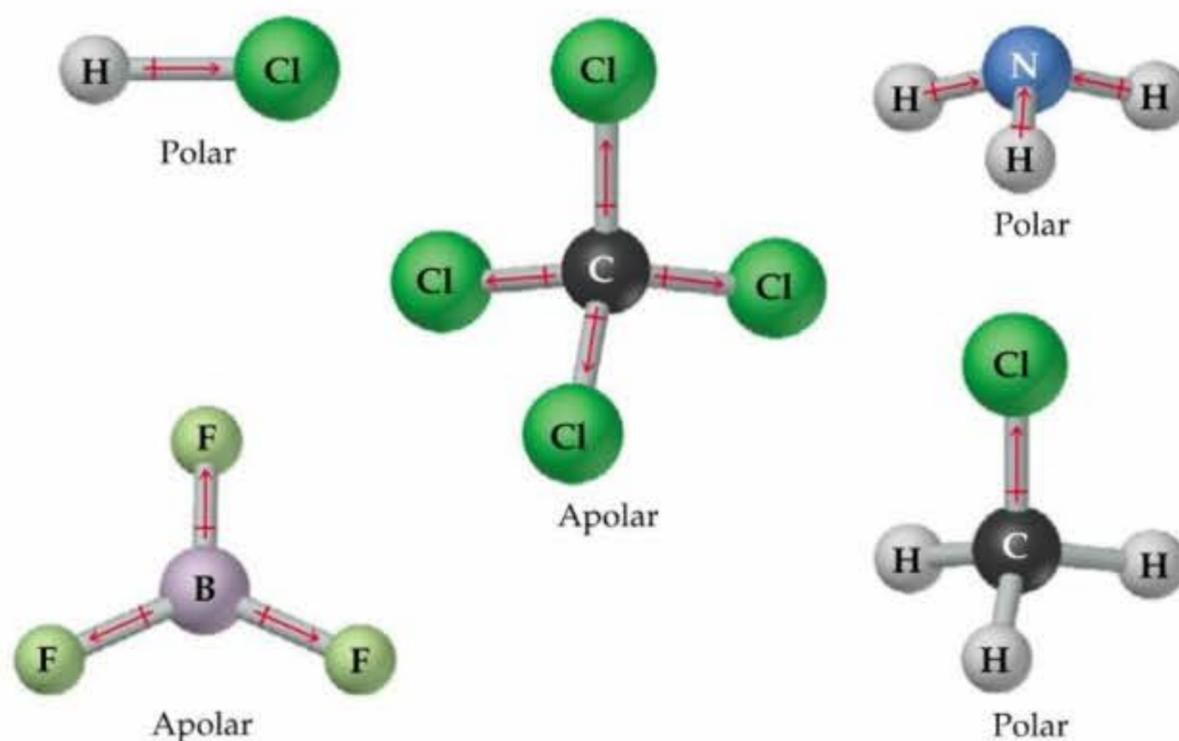
Figura 9.12 (a) Em H_2O os dipolos de ligação são iguais em magnitude, mas não exatamente opostos entre si. A molécula tem dipolo total diferente de zero, tornando-a polar. (b) O modelo de densidade eletrônica mostra que um lado da molécula tem mais densidade eletrônica (lado do oxigênio), enquanto o outro tem menos densidade eletrônica (os hidrogênios).



molécula de H_2O tem um momento de dipolo total diferente de zero ($\mu = 1,85 \text{ D}$). Uma vez que H_2O tem momento de dipolo diferente de zero, é uma molécula *polar*. O átomo de oxigênio possui carga parcial negativa e cada um dos átomos de hidrogênio tem carga parcial positiva, como mostrado no modelo de densidade eletrônica na Figura 9.12 (b).

A Figura 9.13 mostra exemplos de moléculas polares e apolares, e todas exibem ligações polares. As moléculas nas quais o átomo central é rodeado simetricamente por átomos idênticos (BF_3 e CCl_4) são apolares. Para moléculas do tipo AB_n , nas quais todos os átomos B são os mesmos, determinadas formas moleculares simétricas — linear (AB_2), trigonal plana (AB_3), tetraédrica (AB_4), bipiramidal trigonal (AB_5) e octaédrica (AB_6) — devem resultar em moléculas apolares mesmo que as ligações individuais sejam polares.

Figura 9.13 Exemplos de moléculas com ligações polares. Duas dessas moléculas têm momento de dipolo igual a zero porque seus dipolos de ligação cancelam-se.



COMO FAZER 9.4

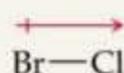
Determine se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) BrCl ; (b) SO_2 ; (c) SF_6 .

Solução

Análise: dadas as fórmulas moleculares de várias substâncias, pede-se prever se as moléculas são polares.

Planejamento: se a molécula contém apenas dois átomos, ela será polar se os átomos diferirem em eletronegatividade. Se ela contém três ou mais átomos, sua polaridade depende tanto da geometria molecular quanto da de suas ligações. Assim, devemos desenhar a estrutura de Lewis para cada molécula com três ou mais átomos e determinar a respectiva geometria molecular. Em seguida usamos as eletronegatividades relativas dos átomos em cada ligação para determinar o sentido dos dipolos de ligação. Finalmente, olhamos se os dipolos se cancelam para fornecer uma molécula apolar ou se reforçam para fornecer uma molécula polar.

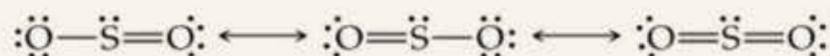
Resolução: (a) O cloro é mais eletronegativo que o bromo. Todas as moléculas diatômicas com ligações polares são moléculas polares. Conseqüentemente, o BrCl será polar, com o cloro carregando a carga parcial negativa:



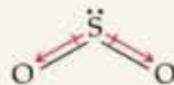
Experimentalmente, o momento de dipolo da molécula é:

$$\mu = 0,57 \text{ D}$$

(b) Uma vez que o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, SO_2 tem ligações polares. As seguintes formas de ressonância para SO_2 podem ser escritas:



Para cada uma dessas, o modelo RPENV supõe uma geometria angular. Como a molécula é angular, os dipolos de ligação não se cancelam e a molécula é polar:



Experimentalmente, o momento de dipolo de SO_2 é:

$$\mu = 1,63 \text{ D}$$

(c) O flúor é mais eletronegativo que o enxofre, logo os dipolos de ligação apontam em direção ao flúor. As seis ligações estão arranjadas octaedricamente ao redor do enxofre central:



Uma vez que a geometria octaédrica é simétrica, os dipolos de ligação cancelam-se e a molécula é apolar:

$$\mu = 0$$

PRATIQUE

Determine se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) NF_3 ; (b) BCl_3 .

Respostas: (a) Polar porque as ligações polares estão distribuídas simetricamente em uma geometria piramidal trigonal; (b) apolar porque as ligações polares estão distribuídas em uma geometria trigonal plana.

9.4 Ligação covalente e superposição de orbitais

O modelo RPENV fornece uma maneira simples de determinar as formas espaciais de moléculas. Entretanto, ele não explica por que as ligações entre os átomos existem. No desenvolvimento de teorias de ligações covalentes, os químicos têm analisado o problema em outro sentido, usando a mecânica quântica. Como podemos explicar as ligações e considerar as geometrias das moléculas usando orbitais atômicos? O casamento das noções de Lewis sobre ligações por pares de elétrons com a idéia de orbitais atômicos leva a um modelo de ligação química chamado **teoria da ligação de valência**. Estendendo essa abordagem para incluir os modos nos quais os orbitais podem misturar-se uns aos outros, podemos obter uma imagem que corresponde exatamente ao modelo RPENV.

Na teoria de Lewis, a ligação covalente ocorre quando os átomos compartilham elétrons. Tal compartilhamento concentra densidade eletrônica entre os núcleos. Na teoria de ligação de valência, o acúmulo de densidade eletrônica entre dois núcleos pode ser considerado como o que ocorre quando um orbital atômico de valência de um átomo se funde com o do outro átomo. Diz-se, então, que os orbitais compartilham uma região do espaço, ou **superpõem-se**. A superposição de orbitais permite que dois elétrons de spins contrários compartilhem um espaço comum entre os núcleos, formando uma ligação covalente.

A aproximação de dois átomos de H para formar H_2 está mostrada na Figura 9.14(a). Cada átomo tem um único elétron em um orbital $1s$. À medida que os orbitais se superpõem, a densidade eletrônica é concentrada entre os núcleos. Uma vez que os elétrons nas regiões de superposição são simultaneamente atraídos por ambos os núcleos, eles mantêm os átomos unidos, formando uma ligação covalente.

A noção sobre superposição de orbitais produzindo uma ligação covalente aplica-se igualmente bem às outras moléculas. No HCl, por exemplo, o cloro tem a configuração eletrônica $[\text{Ne}]3s^23p^5$. Todos os orbitais de valência do cloro estão preenchidos exceto um orbital $3p$, que contém um único elétron. Esse elétron emparelha-se com o único elétron de H para formar uma ligação covalente. A Figura 9.14(b) mostra a superposição do orbital $3p$ do Cl com o orbital $1s$ do H. De forma similar, podemos explicar a ligação covalente na molécula de Cl_2 em termos da superposição de um orbital $3p$ de um átomo com o orbital $3p$ de outro, como mostrado na Figura 9.14(c).

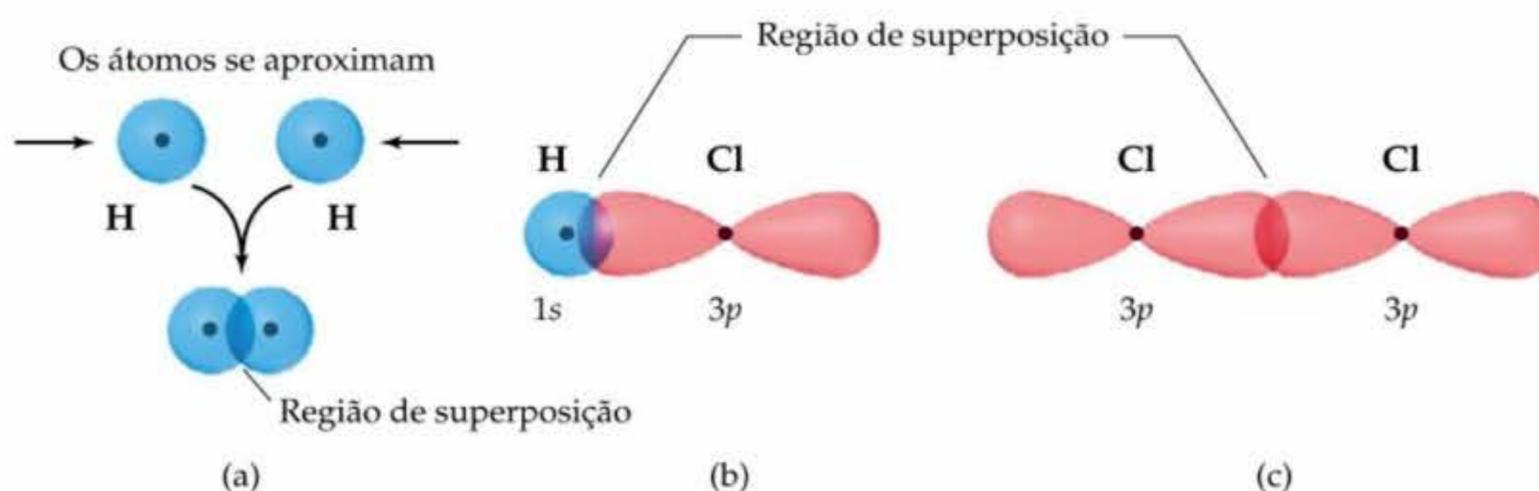
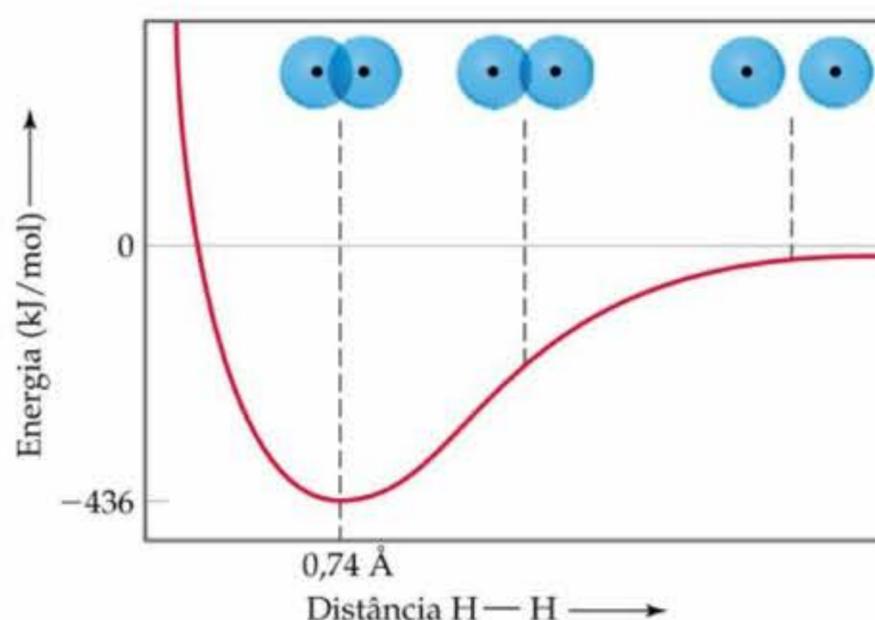


Figura 9.14 A superposição dos orbitais para formar ligações covalentes. (a) A ligação em H₂ resulta da superposição de dois orbitais 1s de dois átomos de H. (b) A ligação em HCl resulta da superposição de um orbital 1s e um dos lóbulos de um orbital 3p de Cl. (c) A ligação em Cl₂ resulta da superposição de dois orbitais 3p de dois átomos de Cl.

Figura 9.15 A variação na energia potencial durante a formação da molécula de H₂. A energia mínima, a 0,74 Å, representa o equilíbrio na distância de ligação. A energia naquele ponto, -436 kJ/mol, corresponde à variação de energia para a formação da ligação H—H.



Existe sempre uma distância ideal entre os dois núcleos unidos em uma ligação covalente. A Figura 9.15 mostra como a energia potencial do sistema varia à medida que os dois átomos de H aproximam-se para formar uma molécula de H₂. À medida que a distância entre os átomos diminui, a superposição entre seus orbitais 1s aumenta. Devido ao aumento resultante na densidade eletrônica entre os núcleos, a energia potencial do sistema diminui. Isto é, a força da ligação aumenta, como mostrado pela diminuição da energia na curva. Entretanto, a curva também mostra que, conforme os átomos aproximam-se muito, a energia aumenta rapidamente. Esse rápido aumento é relativo principalmente à repulsão eletrostática entre os núcleos, que passam a ter uma distância internuclear muito pequena. A distância internuclear no ponto de mínimo da curva de energia potencial corresponde ao comprimento de ligação observado. Portanto, o comprimento de ligação observado é a distância na qual as forças de atração entre as cargas diferentes (elétrons e núcleos) estão balanceadas pelas forças repulsivas entre cargas semelhantes (elétron-elétron e núcleo-núcleo).

9.5 Orbitais híbridos

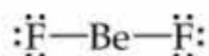
Apesar de a noção de superposição de orbitais nos permitir entender a formação das ligações covalentes, nem sempre é fácil estender essas idéias às moléculas poliatômicas. Quando aplicamos a teoria de ligação de valência às moléculas poliatômicas, devemos explicar tanto a formação das ligações por pares de elétrons quanto as geometrias observadas para as moléculas.

Para explicar as geometrias, freqüentemente supomos que os orbitais atômicos em um átomo misturam-se para formar novos orbitais chamados **orbitais híbridos**. Estes têm formas diferentes dos orbitais atômicos. O processo de misturar e, por meio disso, variar os orbitais atômicos à proporção que os átomos se aproximam um do outro para formar ligações é chamado **hibridização**. Entretanto, o número total de orbitais atômicos em um átomo permanece constante, logo o número de orbitais híbridos em um átomo é igual ao número de orbitais atômicos misturados.

Vamos examinar os tipos comuns de hibridização. À medida que fizermos isso, observe a conexão entre o tipo de hibridização e os cinco tipos básicos de arranjos previstos pelo modelo RPENV.

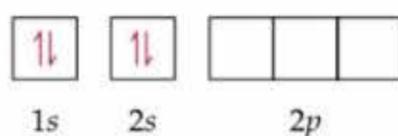
Orbitais híbridos sp

Para ilustrar o processo de hibridização, considere a molécula BeF_2 , formada quando o BeF_2 sólido é aquecido a temperaturas elevadas. A estrutura de Lewis de BeF_2 é:

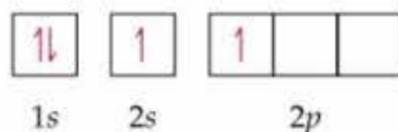


O modelo RPENV determina corretamente que BeF_2 é linear com duas ligações $\text{Be}-\text{F}$ idênticas, mas como podemos usar a teoria de ligação de valência para descrever a ligação? A configuração eletrônica do F ($1s^2 2s^2 2p^5$) indica que existe um elétron desemparelhado em um orbital $2p$. Esse elétron $2p$ pode ser emparelhado com um elétron desemparelhado do átomo de Be para formar uma ligação covalente polar. Entretanto, quais orbitais no átomo de Be superpõem-se com os dos átomos de F para formar as ligações $\text{Be}-\text{F}$?

A configuração de quadrículas para um estado fundamental do átomo de Be é como segue:



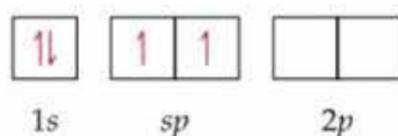
Uma vez que ele não tem elétrons desemparelhados, o átomo de Be em seu estado fundamental é incapaz de formar ligações com os átomos de flúor. Entretanto, ele poderia formar duas ligações 'promovendo' um dos elétrons $2s$ para um orbital $2p$:



Como o orbital $2p$ é de mais alta energia que o $2s$, promover um elétron requer energia. O átomo de Be agora tem dois elétrons desemparelhados e pode, assim, formar duas ligações covalentes polares com os átomos de F. Entretanto, as duas ligações não seriam idênticas porque um orbital $2s$ de Be seria usado para formar uma das ligações e um orbital $2p$ seria usado para formar a outra. Portanto, apesar de a promoção de um elétron permitir a formação de duas ligações $\text{Be}-\text{F}$, ainda não explicamos a estrutura do BeF_2 .

Podemos resolver esse dilema 'misturando' um orbital $2s$ e um orbital $2p$ para gerar dois novos orbitais, como mostrado na Figura 9.16. Como os orbitais p , cada um dos novos orbitais tem dois lóbulos. Entretanto, diferentemente dos orbitais p , um lóbulo é muito maior que o outro. Os dois novos orbitais são idênticos no formato, mas seus lóbulos grandes apontam em sentidos opostos. Criamos dois orbitais híbridos. Nesse caso fizemos a hibridização de um orbital s com um p , por isso cada híbrido é chamado de orbital híbrido sp . De acordo com o modelo de ligação de valência, um arranjo linear de domínios de elétron implica uma hibridização sp .

Para o átomo de berílio no BeF_2 , podemos escrever o seguinte diagrama de orbitais para a formação de dois orbitais híbridos sp :



Os elétrons nos orbitais híbridos sp podem formar ligações de elétrons compartilhados com os dois átomos de flúor (Figura 9.17). Uma vez que os orbitais híbridos sp são equivalentes, mas apontam em sentidos contrários, BeF_2 tem duas ligações idênticas e uma geometria linear.

A promoção de um elétron $2s$ para um orbital $2p$ em Be requer energia. Por que, então, imaginamos a formação de orbitais híbridos? Os orbitais híbridos têm lóbulo grande e podem dessa forma ser direcionados a outros áto-



ATIVIDADE

Promoção de elétron e hibridização de orbitais I

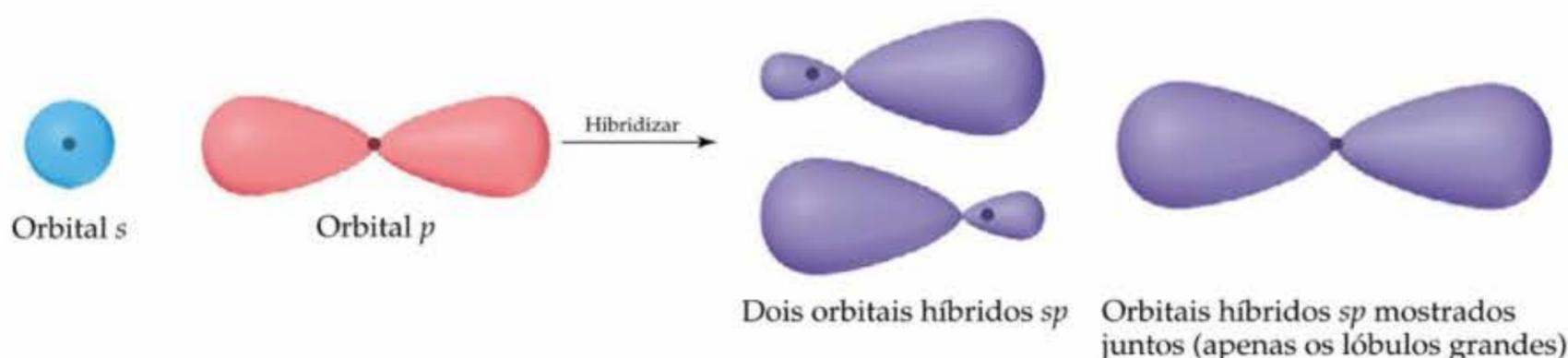
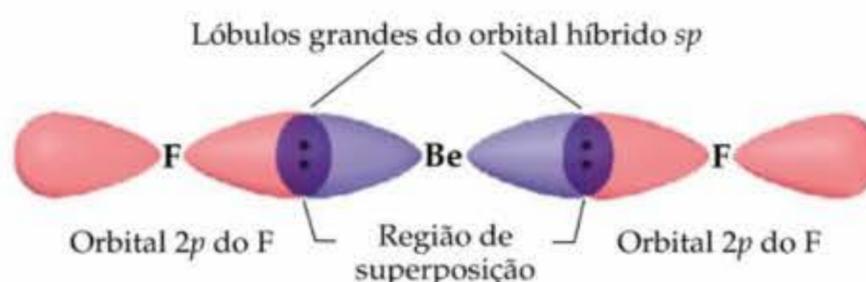


Figura 9.16 Um orbital s e um orbital p podem hibridizar para formar dois orbitais híbridos sp equivalentes. Os dois orbitais híbridos têm seus lóbulos grandes apontando em sentidos opostos, separados 180° .

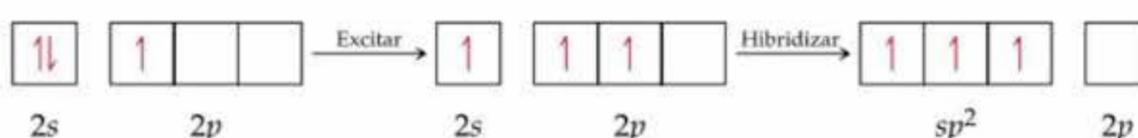
Figura 9.17 A formação de duas ligações equivalentes Be — F no BeF_2 . Cada um dos orbitais híbridos sp em Be superpõe-se com um orbital $2p$ de F para formar uma ligação de par de elétrons.



mos mais adequadamente do que os orbitais que não sofreram hibridação. Conseqüentemente, eles podem se superpor mais fortemente com os orbitais de outros átomos do que com os orbitais atômicos, resultando em ligações mais fortes. A energia liberada pela formação de ligações mais do que compensa a energia que deve ser gasta para promover os elétrons.

Orbitais híbridos sp^2 e sp^3

Quando misturamos certo número de orbitais atômicos, obtemos o mesmo número de orbitais híbridos. Cada um desses orbitais híbridos é equivalente aos outros, mas apontam em direção diferente. Assim, misturando um orbital $2s$ e um orbital $2p$, temos como resultado dois orbitais híbridos sp equivalentes que apontam em sentidos opostos (Figura 9.16). Outras combinações possíveis de orbitais atômicos podem sofrer hibridização para obter diferentes geometrias. Em, BF_3 , por exemplo, um elétron $2s$ no átomo de B pode ser promovido para um orbital $2p$ vazio. Misturando o orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ há o resultado de três orbitais híbridos sp^2 equivalentes (lê-se: 's-p-dois'):



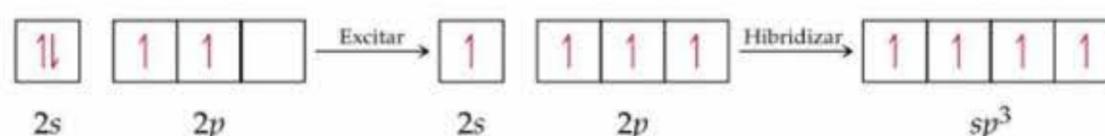
ATIVIDADE

Promoção de elétron e hibridização de orbitais II

Os três orbitais híbridos sp^2 localizam-se no mesmo plano, afastados 120° (Figura 9.18). Eles são usados para fazer três ligações equivalentes com os três átomos de flúor, levando à geometria trigonal plana do BF_3 . Observe que um orbital $2p$ vazio permanece sem sofrer hibridização. Esse orbital não-hibridizado

será muito importante quando abordarmos ligações duplas na Seção 9.6.

Um orbital s pode também se misturar com os três orbitais p no mesmo subnível. Por exemplo, o átomo de carbono em CH_4 forma quatro ligações equivalentes com os quatro átomos de hidrogênio. Imaginamos esse processo como resultante da mistura dos orbitais atômicos $2s$ e os três $2p$ do carbono para criar quatro orbitais híbridos equivalentes sp^3 (lê-se 's-p-três'):



Cada um dos orbitais híbridos sp^3 tem um lóbulo grande que aponta em direção aos vértices de um tetraedro, como mostrado na Figura 9.19. Esses orbitais híbridos podem ser usados para formar ligações de dois elétrons pela superposição com os orbitais atômicos de outro átomo, como H. Portanto, dentro da teoria de ligação de valência, podemos descrever as ligações em CH_4 como a superposição de quatro orbitais híbridos sp^3 equivalentes no carbono com os orbitais $1s$ dos quatro átomos de H para formar quatro ligações equivalentes.

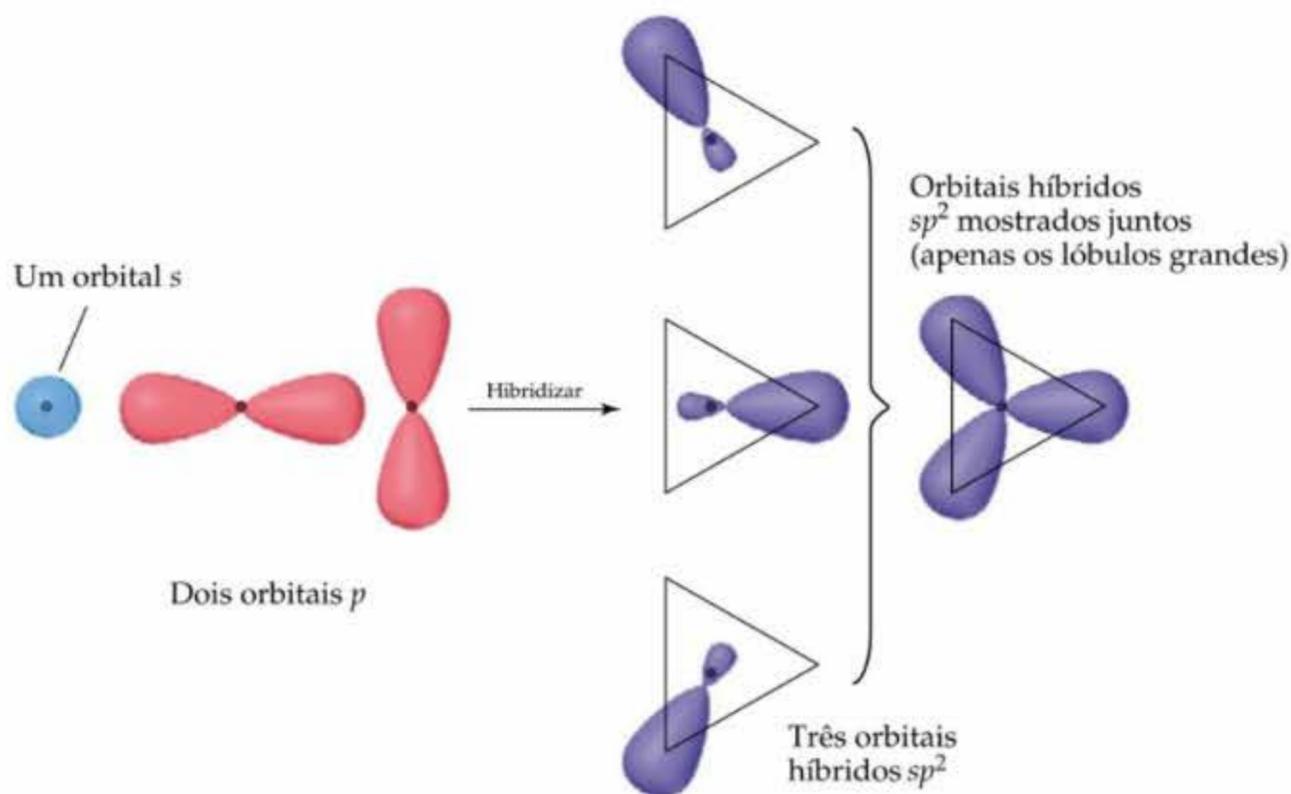


Figura 9.18 Um orbital s e dois orbitais p podem hibridizar para formar três orbitais híbridos sp^2 equivalentes. Os lóbulos maiores dos orbitais híbridos apontam em direção aos vértices de um triângulo equilátero.

A noção de hibridização é usada de maneira similar para descrever as ligações em moléculas com pares de elétrons não-ligantes. Em H_2O , por exemplo, o arranjo ao redor do átomo de O central é aparentemente tetraédrico. Assim, pode-se imaginar que os quatro pares de elétrons ocupe orbitais híbridos sp^3 . Dois desses orbitais contêm pares de elétrons não-ligantes, enquanto os outros dois são usados para formar ligações com os átomos de hidrogênio, como mostrado na Figura 9.20.

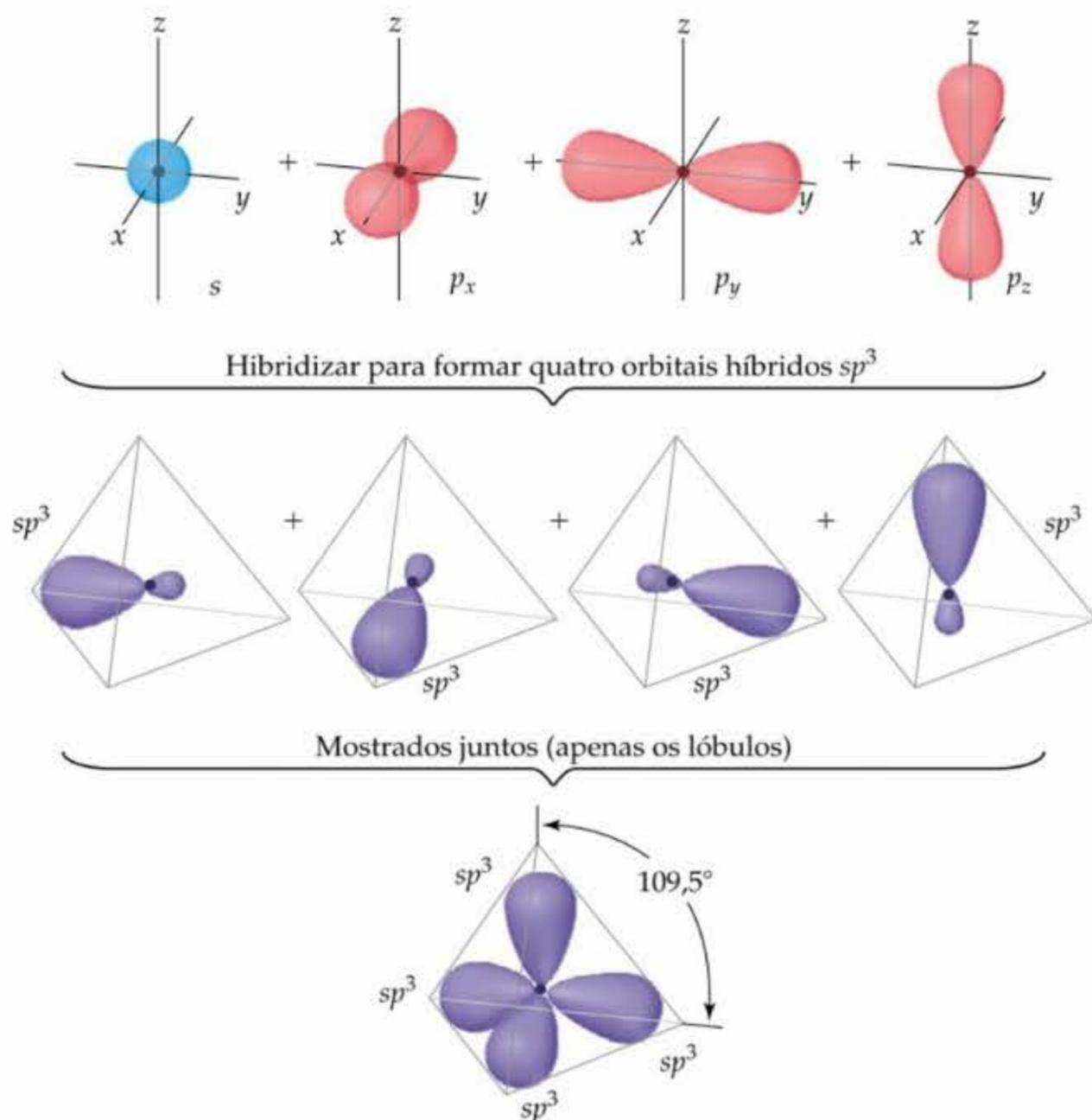


Figura 9.19 Formação de quatro orbitais híbridos sp^3 a partir de um conjunto de um orbital s e três orbitais p .

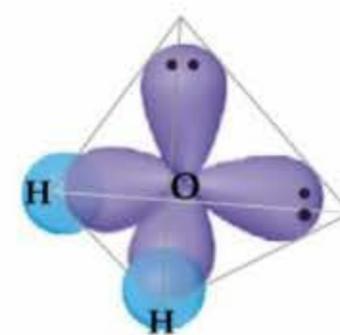


Figura 9.20 A ligação na H_2O pode ser entendida como uma hibridização sp^3 dos orbitais em O. Dois dos quatro orbitais híbridos superpõem-se com orbitais $1s$ do H para formar ligações covalentes. Os outros dois são ocupados por pares de elétrons não-ligantes.



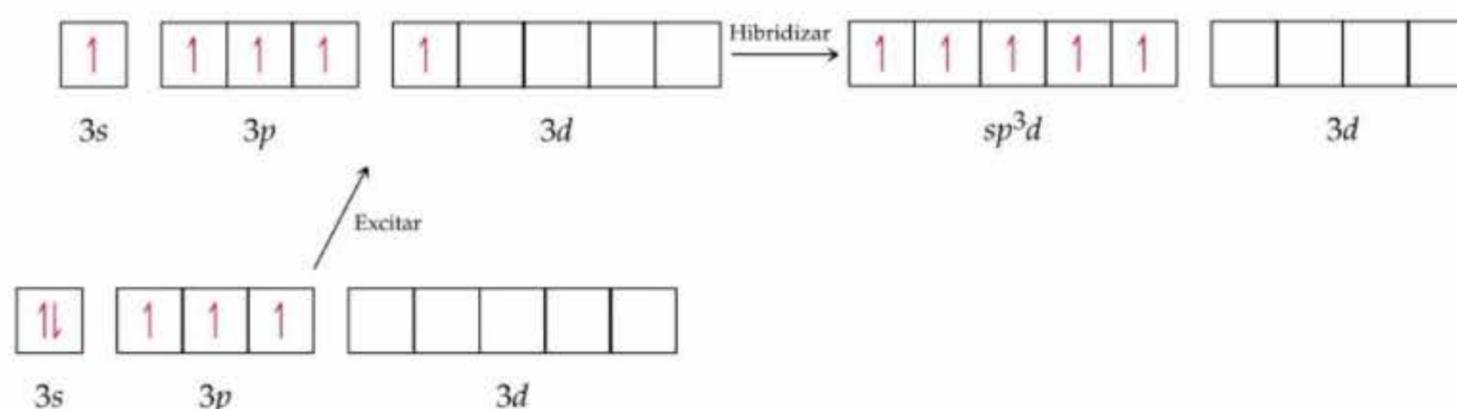
ATIVIDADE
 Promoção de elétron e
 hibridização de orbitais III



ANIMAÇÃO
Hibridização

Hibridização envolvendo orbitais d

Os átomos no terceiro período e períodos subsequentes podem usar orbitais d para formar orbitais híbridos. A mistura de um orbital s , três orbitais p e um orbital d leva a cinco orbitais híbridos sp^3d . Esses orbitais híbridos estão direcionados para os vértices de uma bipirâmide trigonal. A formação de orbitais híbridos sp^3d é exemplificada pelo átomo de fósforo no PF_5 :



Similarmente, a mistura de um orbital s , três orbitais p e dois orbitais d fornece seis orbitais híbridos sp^3d^2 , que estão direcionados para os vértices de um octaedro. O uso dos orbitais d na construção de orbitais híbridos corresponde perfeitamente à noção de um nível de valência expandido. [ver](#) (Seção 8.7) As distribuições geométricas características dos orbitais híbridos estão resumidas na Tabela 9.4.

Resumo

Os orbitais híbridos fornecem um modelo conveniente para usar a teoria de ligação de valência para descrever as ligações covalentes em moléculas cujas geometrias estão em conformidade com os arranjos previstos pelo modelo RPENV. A imagem de orbitais híbridos tem valor previsível limitado; isto é, não podemos dizer de antemão que o átomo de nitrogênio em NH_3 usa orbitais híbridos sp^3 . Quando sabemos a geometria molecular, entretanto, podemos empregar a hibridização para descrever os orbitais atômicos usados pelo átomo central na ligação.

Os seguintes passos permitem-nos determinar os orbitais híbridos usados por um átomo na ligação:

1. Desenhe a *estrutura de Lewis* para a molécula ou íon.
2. Determine o arranjo usando o *modelo RPENV*.
3. Especifique os *orbitais híbridos* necessários para acomodar os pares de elétrons com base em seu arranjo geométrico (Tabela 9.4).

Esses passos estão ilustrados na Figura 9.21, que mostra como a hibridização empregada por N em NH_3 é determinada.

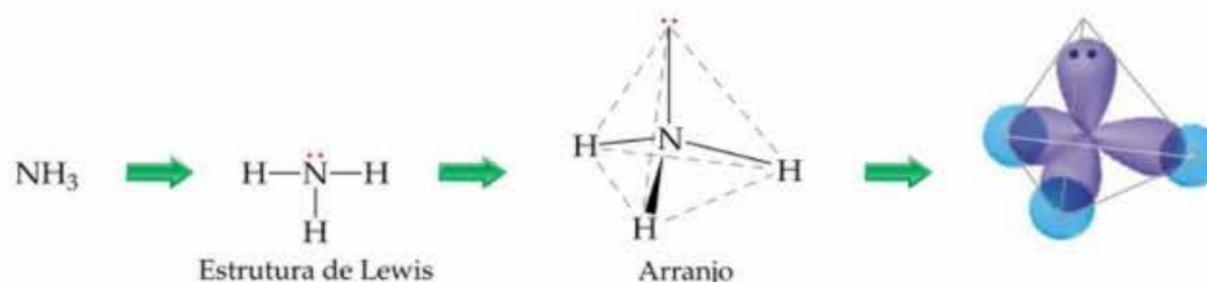
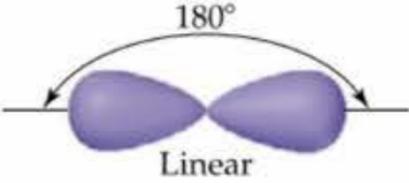
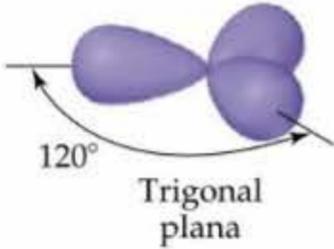
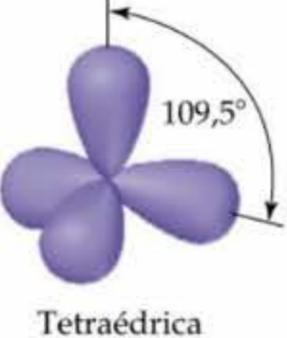
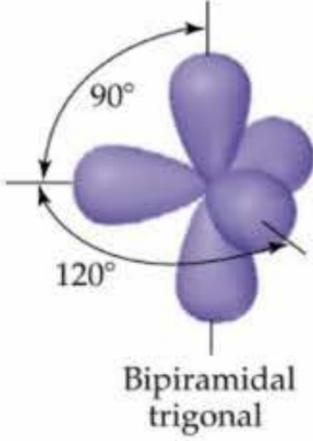
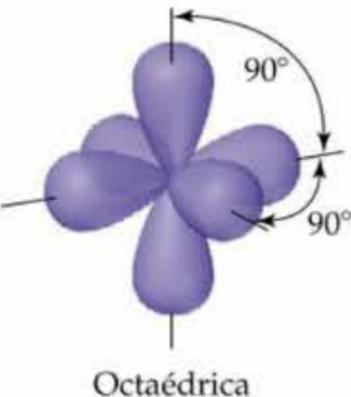


Figura 9.21 Os orbitais híbridos usados por N na molécula de NH_3 são previstos primeiro desenhando a estrutura de Lewis; usa-se depois o modelo RPENV para determinar o arranjo e, a seguir, especificar os orbitais híbridos que correspondem à geometria. Esse é essencialmente o mesmo procedimento usado para determinar a estrutura molecular (Figura 9.6), exceto que a visão final está nos orbitais usados para fazer duas ligações de dois elétrons e para acomodar dois pares não- ligantes.

TABELA 9.4 Distribuições geométricas características dos conjuntos de orbitais híbridos

Conjunto de orbitais atômicos	Conjunto de orbitais híbridos	Geometria	Exemplos
s, p	Dois sp	 <p>Linear</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
s, p, p	Três sp^2	 <p>Trigonal plana</p>	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Quatro sp^3	 <p>Tetraédrica</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$
s, p, p, p, d	Cinco sp^3d	 <p>Bipiramidal trigonal</p>	$\text{PF}_5, \text{SF}_4, \text{BrF}_3$
s, p, p, p, d, d	Seis sp^3d^2	 <p>Octaédrica</p>	$\text{SF}_6, \text{ClF}_5, \text{XeF}_4, \text{PF}_6^-$

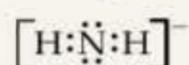
COMO FAZER 9.5

Indique a hibridização dos orbitais empregados pelo átomo central em cada um dos seguintes: (a) NH_2^- ; (b) SF_4 (veja em "Como fazer 9.2").

Solução

Análise e Planejamento: para determinar os orbitais híbridos usados pelo átomo na ligação, devemos saber seu arranjo. Assim, desenhamos a estrutura de Lewis para determinar o número de domínios de elétrons ao redor do átomo central. A hibridização está em conformidade com o número de domínios de elétrons e com o arranjo ao redor do átomo central como previsto pelo modelo RPENV.

Resolução: (a) A estrutura de Lewis do NH_2^- é como a seguir:



Uma vez que existem quatro domínios de elétrons ao redor de N, o arranjo é tetraédrico. A hibridização que fornece um arranjo tetraédrico é sp^3 (Tabela 9.4). Dois dos orbitais híbridos contêm pares de elétrons não-ligantes, e os outros dois são usados para fazer duas ligações de dois elétrons com os átomos de hidrogênio.

(b) A estrutura de Lewis e o arranjo do SF_4 estão mostrados em "Como fazer 9.2". Existem cinco domínios de elétrons ao redor de S, originando um arranjo bipiramidal trigonal. Com um octeto expandido de dez elétrons, um orbital d do enxofre deve ser usado. O arranjo bipiramidal trigonal corresponde a uma hibridização sp^3d (Tabela 9.4). Um dos orbitais híbridos que aponta na direção equatorial contém um par de elétrons não-ligante; os outros quatro são usados para formar as ligações S — F.

PRATIQUE

Determine o arranjo e a hibridização do átomo central em (a) SO_3^{2-} ; (b) SF_6 .

Respostas: (a) tetraédrico, sp^3 ; (b) octaédrico, sp^3d^2 .

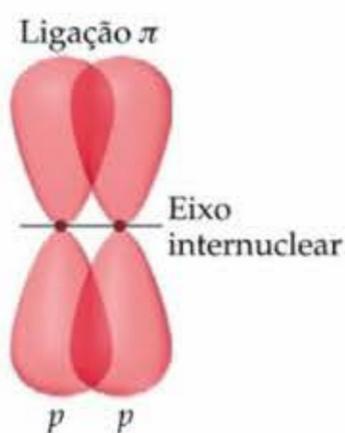


Figura 9.22 Formação de uma ligação π pela superposição de dois orbitais p . As duas regiões de superposição constituem uma ligação π .

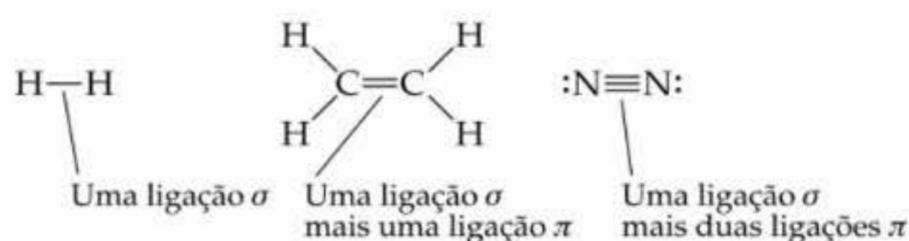
9.6 Ligações múltiplas

Nas ligações covalentes que consideramos até aqui, a densidade eletrônica está concentrada simetricamente ao redor da linha que une os núcleos (o *eixo internuclear*). Em outras palavras, a linha que os une passa pelo meio da região de superposição. Essas ligações são chamadas **ligações sigma** (σ). A superposição de dois orbitais s como H_2 (Figura 9.14 (a)), a superposição de um orbital s e um p como no HCl (Figura 9.14 (b)), a superposição entre dois orbitais p como em Cl_2 (Figura 9.14 (c)) e a superposição de um orbital p com um orbital híbrido sp como em BeF_2 (Figura 9.17) são todos exemplos de ligações σ .

Para descrever ligações múltiplas, devemos considerar um segundo tipo de ligação que resulta da superposição entre dois orbitais p posicionados perpendicularmente ao eixo internuclear (Figura 9.22). Essa *superposição lateral de orbitais p* produz uma **ligação pi** (π). Uma ligação π é uma ligação covalente na qual as regiões de superposição localizam-se perpendicularmente acima e abaixo do eixo internuclear. Diferentemente de uma ligação σ , em uma ligação

π não existe probabilidade de encontrar o elétron no eixo internuclear. Como a superposição total nas ligações π tende a ser menor que em uma ligação σ , as ligações π geralmente são mais fracas que as ligações σ .

Na maioria dos casos, as ligações simples são ligações σ . Uma ligação dupla consiste em uma ligação σ e uma ligação π , e uma ligação tripla consiste em uma ligação σ e duas ligações π :



Para ver como essas idéias são usadas, considere o etileno (C_2H_4), que possui uma ligação dupla $C = C$. Os ângulos de ligação no etileno são todos de aproximadamente 120° (Figura 9.23), sugerindo que cada átomo de carbono usa orbitais híbridos sp^2 (Figura 9.18) para formar ligações σ com o outro carbono e com dois hidrogênios. Uma vez que o carbono tem quatro elétrons de valência, após a hibridização um elétron permanece no orbital $2p$ não hibridizado:

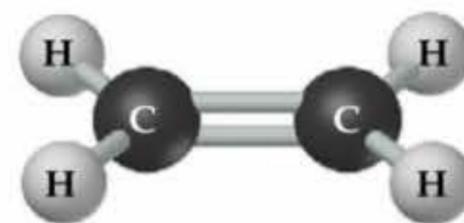
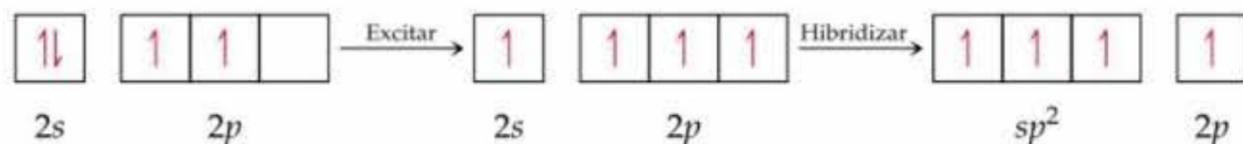


Figura 9.23 Geometria molecular do etileno, C_2H_4 .



O orbital $2p$ não-hibridizado está diretamente perpendicular ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2 . Cada orbital híbrido sp^2 em um átomo de carbono contém um elétron. A Figura 9.24 mostra como as quatro ligações σ $C - H$ são formadas pela superposição dos orbitais híbridos sp^2 no C com o orbital $1s$ em cada átomo de H . Usamos oito elétrons para formar essas quatro ligações de pares de elétrons. A ligação σ $C - C$ é formada pela superposição de dois orbitais híbridos sp^2 , um em cada átomo de carbono, e requer mais dois elétrons. A molécula de C_2H_4 tem um total de doze elétrons de valência, dez dos quais formam as cinco ligações σ .

Os dois elétrons de valência restantes localizam-se nos orbitais $2p$ não-hibridizados, um em cada um dos átomos de carbono. Esses orbitais $2p$ podem se superpor lateralmente, como mostrado na Figura 9.25. A densidade eletrônica resultante está concentrada acima e abaixo do eixo da ligação $C - C$, logo essa é uma ligação π (Figura 9.22). Portanto, a ligação dupla $C = C$ no etileno consiste em uma ligação σ e uma ligação π .

Apesar de não poder observar experimental e diretamente uma ligação π (tudo que podemos observar é a posição dos átomos), a estrutura do etileno fornece forte apoio para sua presença. Primeiro, o comprimento da ligação $C - C$ no etileno ($1,34 \text{ \AA}$) é muito mais curto que em compostos com ligações simples $C - C$ ($1,54 \text{ \AA}$), consistente com a presença de ligações duplas $C = C$ mais fortes. Em segundo lugar, os seis átomos no C_2H_4 localizam-se no mesmo plano. Apenas quando os dois fragmentos CH_2 localizam-se no mesmo plano, os orbitais $2p$ que compreendem a ligação π podem atingir uma boa superposição. Se a ligação π estivesse ausente, não haveria razão para os dois fragmentos CH_2 do etileno localizarem-se no mesmo plano. (Haveria rotação livre em torno do eixo da ligação $C - C$.) Como as ligações π necessitam de que partes da molécula sejam planares, elas podem introduzir certa rigidez nas moléculas.

As ligações triplas também podem ser explicadas pelo uso de orbitais híbridos. O acetileno (C_2H_2), por exemplo, é uma molécula linear contendo uma ligação tripla: $H - C \equiv C - H$. A geometria linear sugere que cada átomo de carbono use orbitais híbridos sp para formar as ligações σ com o outro carbono e um hidrogênio. Cada átomo de carbono, dessa forma, tem dois orbitais $2p$ restantes não-hibridizados com ângulos retos entre eles e em

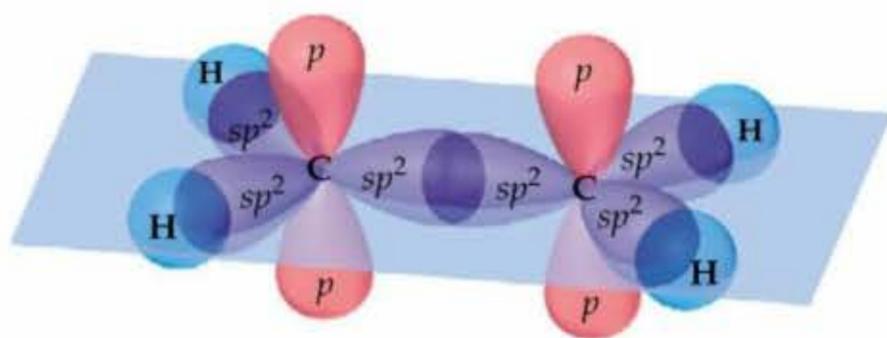


Figura 9.24 A hibridização de orbitais do carbono no etileno. A estrutura da ligação σ é formada a partir dos orbitais híbridos sp^2 nos átomos de carbono. Os orbitais não-hibridizados $2p$ nos átomos de C são usados para fazer uma ligação π .

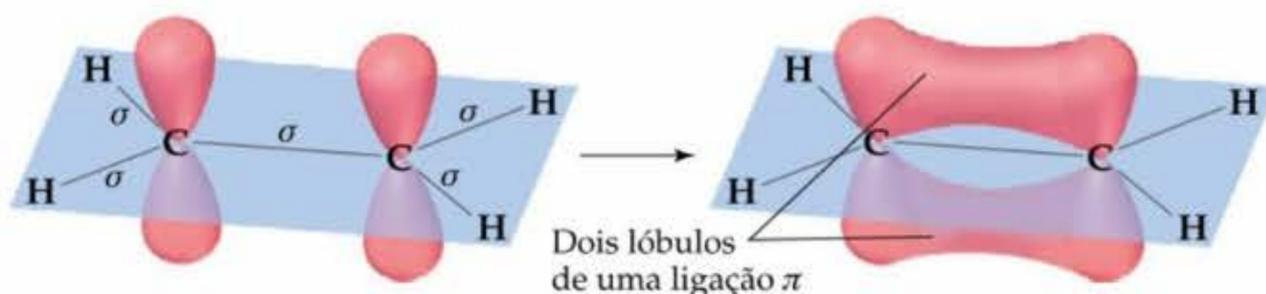


Figura 9.25 A ligação π no etileno é formada pela superposição de orbitais $2p$ não-hibridizados em cada átomo de C . A densidade eletrônica na ligação π está acima e abaixo dos eixos de ligação, enquanto nas ligações σ a densidade eletrônica localiza-se diretamente ao longo dos eixos de ligação. Os dois lóbulos constituem uma ligação π .

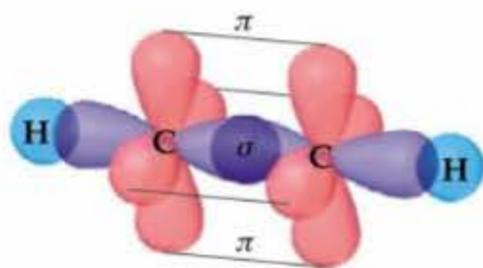


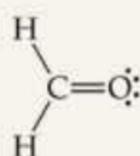
Figura 9.26 A formação de duas ligações π no acetileno, C_2H_2 , a partir da superposição de dois conjuntos de orbitais $2p$ não-hibridizados do carbono.

relação ao eixo do conjunto de orbitais híbridos sp (Figura 9.26). Esses orbitais p superpõem-se para formar um par de ligações π . Portanto, a ligação tripla no acetileno consiste em uma ligação σ e duas ligações π .

Apesar de ser possível fazer ligações π a partir de orbitais d , a única ligação π que consideraremos é a formada pela superposição de orbitais p . Essa ligação π pode formar-se apenas se orbitais p não-hibridizados estiverem presentes nos átomos ligados. Portanto, somente átomos que hibridizaram sp ou sp^2 podem estar envolvidos em tais ligações π . Além disso, as ligações duplas e triplas (e, conseqüentemente, ligações π) são mais comuns em moléculas com átomos pequenos, especialmente C, N e O. Átomos maiores, como S, P e Si, formam ligações π menos facilmente.

COMO FAZER 9.6

O formaldeído tem a seguinte estrutura de Lewis:



Descreva como as ligações no formaldeído são formadas em termos de superposição dos orbitais hibridizados e não-hibridizados apropriados.

Solução

Análise: pede-se descrever a ligação no formaldeído em termos de superposições de orbitais.

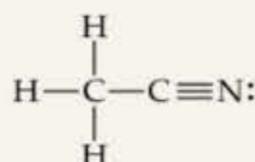
Planejamento: ligações simples serão do tipo sigma, enquanto ligações duplas consistirão em uma ligação σ e uma ligação π . As maneiras pelas quais essas ligações são formadas podem ser deduzidas a partir da geometria molecular, que podemos usar utilizando o modelo RPENV.

Resolução: o átomo de C tem três domínios de elétrons ao redor dele, o que sugere uma geometria trigonal plana com ângulos de ligação de 120° . Essa geometria implica orbitais híbridos sp^2 em C (Tabela 9.4). Esses híbridos são usados para fazer as duas ligações σ C—H e uma ligação σ C—O. Nesse ponto resta um orbital $2p$ não-hibridizado no carbono, perpendicular ao plano dos três orbitais híbridos sp^2 .

O átomo de O também tem três domínios de elétrons ao redor dele, logo deduziremos que ele também tem hibridização sp^2 . Um desses orbitais híbridos participa da ligação σ C—O, enquanto os outros dois híbridos comportam os dois pares de elétrons não-ligantes no átomo de O. Portanto, similarmente ao átomo de C, o átomo de O tem um orbital $2p$ não-hibridizado perpendicular ao plano da molécula. Os orbitais $2p$ não-hibridizados nos átomos de C e de O superpõem-se para formar uma ligação π C—O, como ilustrado na Figura 9.27.

PRATIQUE

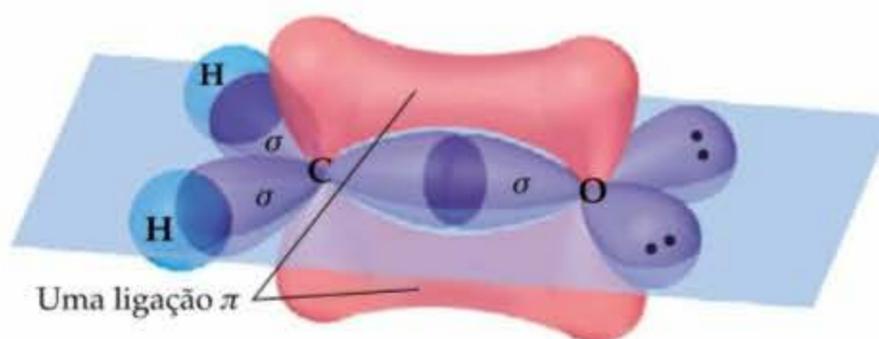
Considere a molécula de acetonitrila:



(a) Determine os ângulos de ligação ao redor de cada átomo de carbono; (b) dê a hibridização de cada um dos átomos de carbono; (c) determine o número total de ligações σ e π na molécula.

Respostas: (a) aproximadamente 109° ao redor de C da esquerda e 180° ao redor de C da direita; (b) sp^3 , sp ; (c) cinco ligações σ e duas ligações π .

Figura 9.27 Formação das ligações σ e π no formaldeído, H_2CO .



Ligações π deslocalizadas

Em cada uma das moléculas que discutimos até aqui nesta seção, os elétrons ligantes estão *localizados*. Com isso queremos dizer que os elétrons σ e π estão totalmente associados com dois átomos que formam a ligação. Em muitas moléculas, entretanto, não podemos descrever adequadamente a ligação como inteiramente localizadas. Essa situação aparece particularmente em moléculas que têm duas ou mais estruturas de ressonância envolvendo ligações π .

Uma molécula que não pode ser descrita com ligações π localizadas é o benzeno (C_6H_6), que tem as duas estruturas de ressonância a seguir:  (Seção 8.6)



Para descrever as ligações no benzeno usando orbitais híbridos, primeiro escolhemos um esquema de hibridização consistente com a geometria da molécula. Como cada átomo está rodeado por três átomos a ângulos de 120° , o conjunto de orbitais híbridos apropriados é sp^2 . As seis ligações σ C — C localizadas e as seis ligações σ C — H localizadas são formadas a partir de orbitais híbridos sp^2 , como mostrado na Figura 9.28(a). Isso deixa um orbital $2p$ em cada carbono orientado perpendicularmente ao plano da molécula. A situação é muito parecida com a do etileno, exceto que agora temos seis orbitais $2p$ do carbono orientados em um anel (Figura 9.28(b)). Cada um desses orbitais p contribui com um elétron para a ligação π .

Uma representação que reflete *ambas* as estruturas de ressonância tem os seis elétrons π espalhados ao redor do anel todo, como mostrado na Figura 9.28(c). Essa figura corresponde ao desenho do ‘círculo em um hexágono’ que freqüentemente usamos para representar o benzeno. Esse modelo leva à descrição de cada ligação carbono-carbono como tendo comprimentos de ligação idênticos que estão entre os da ligação simples C — C (1,54 Å) e uma ligação dupla (1,34 Å), consistente com os comprimentos de ligação observados (1,40 Å).

Uma vez que não podemos descrever as ligações π no benzeno como ligações de pares de elétrons individuais entre átomos vizinhos, dizemos que elas são **deslocalizadas** entres os seis átomos de carbono. A deslocalização de elétrons em suas ligações π dá ao benzeno estabilidade especial, como será abordado na Seção 25.4. A deslocalização de ligações π é também responsável pela cor de muitas moléculas orgânicas. (Veja o quadro “A química no trabalho” sobre corantes orgânicos no final deste capítulo.) Se assistir a um curso de química orgânica, você verá muitos exemplos de como a deslocalização de elétrons influencia as propriedades das moléculas orgânicas.

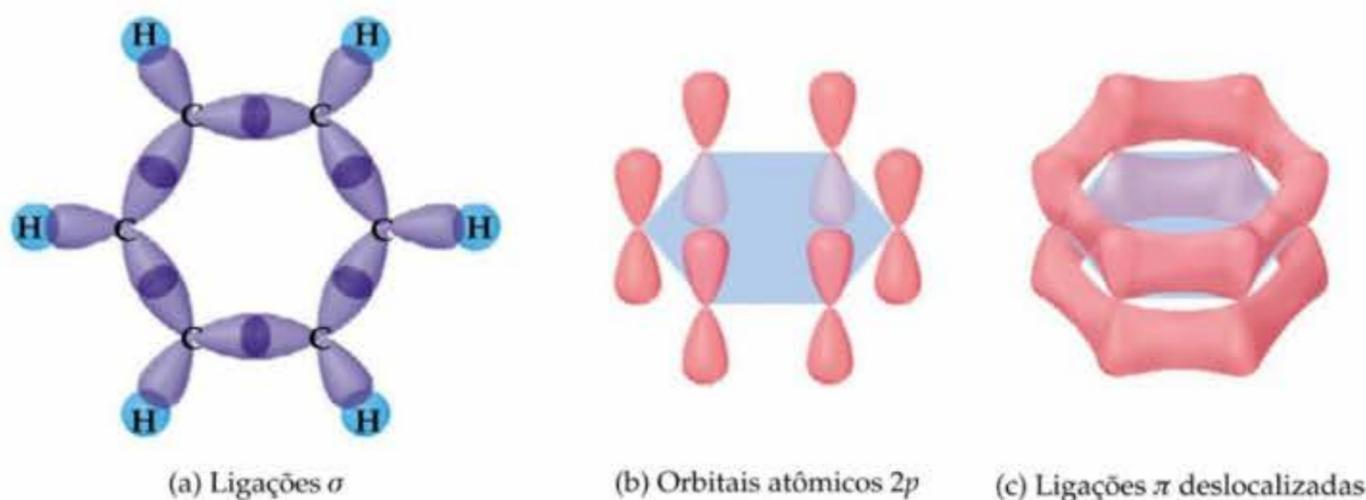


Figura 9.28 As redes de ligação σ e π no benzeno, C_6H_6 . (a) Todas as ligações σ C — C e C — H localizam-se no plano da molécula e são formadas com orbitais híbridos sp^2 do carbono. (b) Cada átomo de carbono tem um orbital $2p$ não-hibridizado que se localiza perpendicularmente ao plano molecular. (c) Os seis orbitais $2p$ superpõem-se, formando um orbital π que fica espalhado, ou deslocalizado, produzindo uma nuvem eletrônica no formato de uma rosca dupla acima e abaixo do plano da molécula.

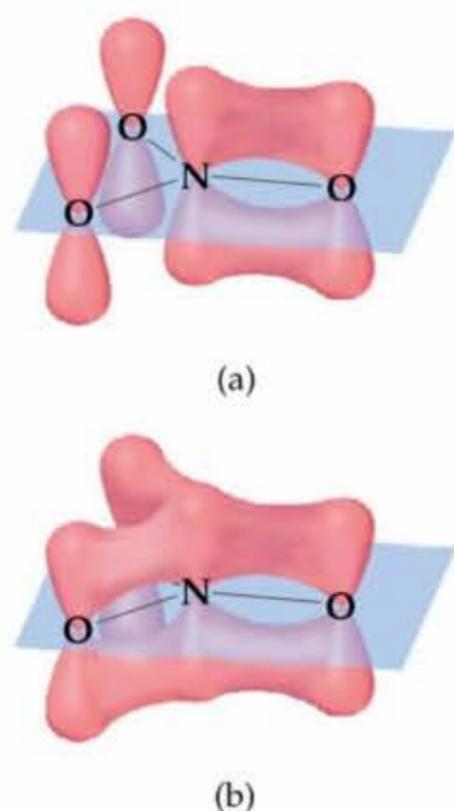


Figura 9.29 (a) A ligação π N — O em uma das estruturas de ressonância do NO_3^- . (b) Deslocalização das ligações π no íon NO_3^- .

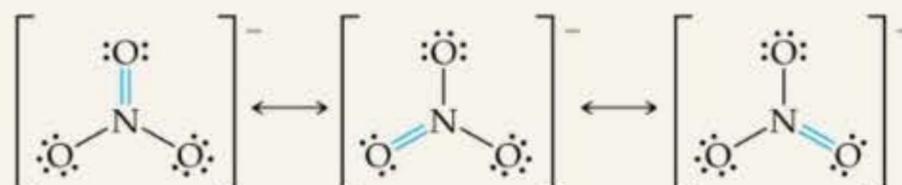
COMO FAZER 9.7

Descreva a deslocalização das ligações π no íon nitrato, NO_3^- .

Solução

Análise e Planejamento: o primeiro passo na descrição das ligações no NO_3^- é construir as estruturas de Lewis apropriadas. Se as estruturas de ressonância envolvem a colocação de ligações duplas em diferentes posições, isso sugere que a componente π das ligações duplas está realmente deslocalizada da maneira sugerida pelas estruturas de ressonância.

Resolução: na Seção 8.6 vimos que NO_3^- tem as três estruturas de ressonância a seguir:



Em cada uma dessas estruturas o arranjo no nitrogênio é trigonal plano, o que implica hibridização sp^2 no átomo de N. Os orbitais híbridos sp^2 são usados para construir as três ligações σ N — O que estão presentes em cada uma das estruturas de ressonância.

O orbital $2p$ não-hibridizado no átomo de N pode ser usado para fazer as ligações π . Para qualquer uma das três estruturas de ressonância mostrada, poderíamos imaginar a formação de uma única ligação π N — O localizada, formada entre o orbital não-hibridizado $2p$ no N e um orbital $2p$ em um dos átomos de O. Entretanto, como cada uma das três estruturas de ressonância contribui igualmente para a estrutura observada de NO_3^- , representamos as ligações π como espalhadas, ou deslocalizadas, sobre as três ligações N — O, como mostrado na Figura 9.29.

PRATIQUE

Quais das seguintes moléculas ou íons exibirão ligações deslocalizadas: SO_3 , SO_3^{2-} , H_2CO , O_3 ou NH_4^+ ?

Resposta: SO_3 e O_3 , porque há duas ou mais estruturas de ressonância envolvendo ligação π para cada uma dessas moléculas.

Conclusões gerais

Com base nos exemplos que vimos, podemos traçar algumas conclusões para usar o conceito de orbitais híbridos para descrever estruturas moleculares:

1. Cada par de átomos ligados compartilha um ou mais pares de elétrons. Em cada ligação, no mínimo um par de elétrons está localizado no espaço entre os átomos em uma ligação σ . O conjunto apropriado de orbitais híbridos usado para formar as ligações σ entre um átomo e seus vizinhos é determinado pela geometria observada da molécula. A correlação entre o conjunto de orbitais híbridos e a geometria ao redor de um átomo é dada na Tabela 9.4.
2. Os elétrons em ligações σ estão localizados nas regiões entre os dois átomos ligados e não contribuem significativamente para a ligação entre quaisquer outros dois átomos.
3. Quando os átomos compartilham mais de um par de elétrons, os pares adicionais estão nas ligações π . Os centros de densidade de carga em uma ligação π localizam-se acima e abaixo do eixo de ligação.
4. As moléculas com duas ou mais estruturas de ressonância podem ter ligações π que se estendem por mais de dois átomos ligados. Os elétrons nas ligações π que se estendem por mais de dois átomos estão deslocalizados.

A química e a vida A química da visão

Nos últimos anos, os cientistas começaram a entender a química complexa da visão. A visão começa quando a luz é focalizada pelas lentes dentro da retina, a camada de células recobrando o interior do globo ocular. A retina contém células *fotorreceptoras* conhecidas como bastonetes e cones (Figura 9.30). A retina humana contém aproximadamente 3 milhões de cones e 100 milhões de bastonetes. Os bastonetes são sensíveis à luz fraca e usados durante a visão noturna. Os cones são sensíveis às cores. As partes superiores dos bastonetes e cones contêm uma molécula chamada *rodopsina*. A rodopsina consiste em uma proteína, chamada *opsina*, ligada a um pigmento violeta-avermelhado chamado *retinal*. As variações estruturais ao redor de uma ligação dupla na porção retinal da molécula inicia uma série de reações químicas que resultam na visão.

As ligações duplas entre os átomos são mais fortes que as ligações simples entre os mesmos átomos (Tabela 8.4). Por exemplo, uma ligação dupla $C=C$ é mais forte [$E(C=C) = 614 \text{ kJ/mol}$] que uma ligação simples [$E(C-C) = 348 \text{ kJ/mol}$], ainda que não seja duas vezes mais forte. As recentes abordagens permitem-nos agora apreciar outro aspecto das ligações duplas: a dureza ou a rigidez que elas introduzem nas moléculas.

Imagine pegar o grupo $-CH_2$, da molécula de etileno e girá-lo em relação a outro grupo $-CH_2$, como mostrado na Figura 9.31. Essa rotação destrói a superposição dos orbitais p , quebrando a ligação π , um processo que requer considerável energia. Portanto, a presença de uma ligação dupla restringe a rotação das ligações na molécula. Por outro lado,

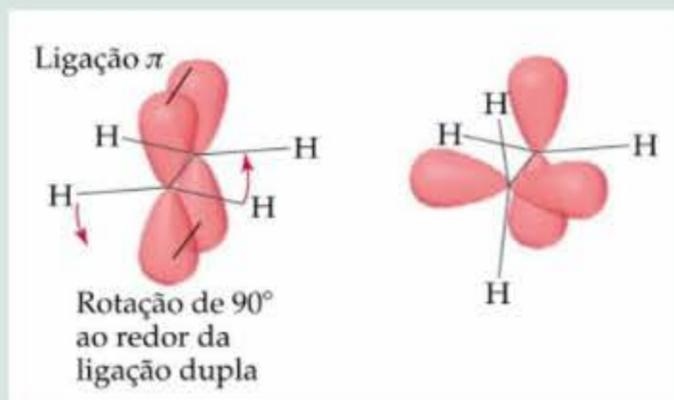


Figura 9.31 Rotação ao redor de uma ligação dupla carbono-carbono no etileno. A superposição dos orbitais p que formam a ligação π é perdida na rotação. Por essa razão, a rotação ao redor das ligações duplas não ocorre facilmente.

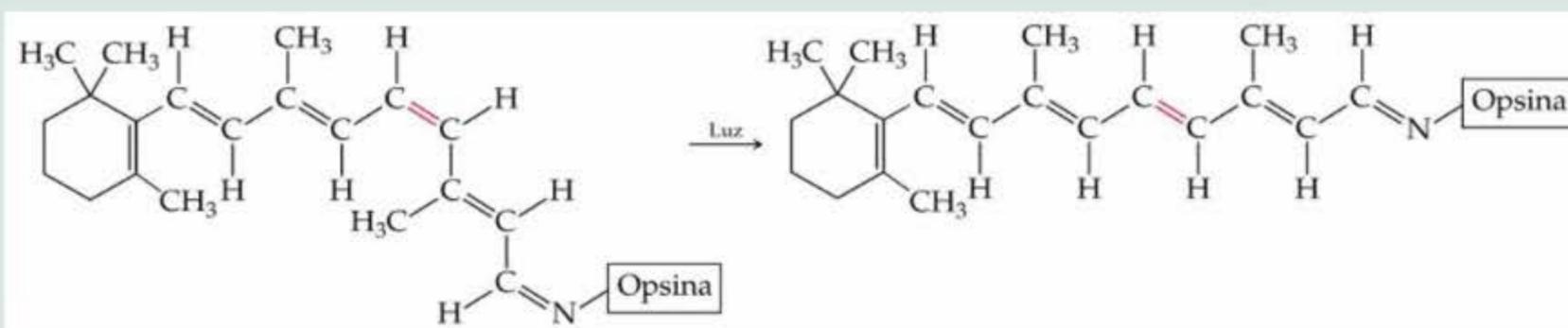


Figura 9.32 Quando a rodopsina absorve luz visível, a componente π da ligação dupla, em traços vermelhos, permite a rotação que produz uma mudança na geometria molecular.



Figura 9.30 Uma micrografia ampliada dos cones e dos bastonetes na retina do olho obtida com um microscópio eletrônico de varredura. Os cones possuem forma cônica e os bastonetes são cilíndricos.

a molécula pode rodar quase livremente ao redor do eixo de ligação nas ligações simples (σ) porque esse movimento não afeta a superposição dos orbitais. Essa rotação permite que as moléculas com ligações simples torçam-se e dobrem-se quase como se seus átomos estivessem ligados por dobradiças.

A visão depende da rigidez das ligações duplas no retinal. Em sua forma normal, o retinal é mantido rígido por suas ligações duplas, como mostrado à esquerda na Figura 9.32. A luz entrando no olho é absorvida pela rodopsina, e a energia é usada para quebrar a porção da ligação π da ligação dupla indicada. A molécula gira ao redor dessa ligação, mudando sua geometria. O retinal se separa da opsina, iniciando as reações que produzem um impulso nervoso, que o cérebro interpreta como a sensação da visão. São necessárias apenas cinco moléculas pouco espaçadas reagindo dessa maneira para produzir a sensação da visão. Portanto, apenas cinco fótons de luz são necessários para estimular o olho.

O retinal reverte-se lentamente a sua forma original e religa-se à opsina. A lentidão desse processo ajuda a explicar por que a luz intensa causa cegueira temporária. A luz faz com que todo o retinal se separe da opsina, não deixando nenhuma outra molécula para absorver a luz.

9.7 Orbitais moleculares

A teoria de ligação de valência e os orbitais híbridos permitem-nos um caminho direto a partir das estruturas de Lewis para racionalizar as geometrias observadas das moléculas em termos de orbitais atômicos. Por exemplo, podemos usar essa teoria para entender por que o metano tem a fórmula CH_4 , como os orbitais atômicos do carbono e do hidrogênio são usados para formar ligações de pares de elétrons e por que o arranjo das ligações C — H ao redor do átomo central é tetraédrico. Entretanto, esse modelo não explica todos os aspectos da ligação. Ela não é bem-sucedida, por exemplo, em descrever os estados excitados das moléculas, que devemos entender para explicar como as moléculas absorvem luz, fornecendo-lhes calor.

Alguns aspectos de ligação são mais bem explicados por outro modelo chamado **teoria do orbital molecular**. No Capítulo 6 vimos que os elétrons nos átomos podem ser descritos por determinadas funções de onda, que chamamos orbitais atômicos. De maneira similar, a teoria do orbital molecular descreve os elétrons nas moléculas usando funções de onda específicas chamadas **orbitais moleculares**. Os químicos usam a abreviatura **OM** para orbital molecular.

Os orbitais moleculares têm muitas das características dos orbitais atômicos. Por exemplo: um OM pode acomodar um máximo de dois elétrons (de spins contrários), tem uma energia definida e podemos visualizar sua distribuição de densidade eletrônica pelo uso de uma representação de superfície limite, como fizemos quando abordamos orbitais atômicos. Contudo, diferentemente dos orbitais atômicos, os OMs estão associados com a molécula como um todo, e não com um único átomo.

A molécula de hidrogênio

Para a compreensão da abordagem utilizada na teoria do OM, começaremos com a molécula mais simples: a molécula de hidrogênio, H_2 . Usaremos os dois orbitais atômicos $1s$ (um em cada átomo de H) para 'construir' os orbitais moleculares para a molécula de H_2 . *Sempre que dois orbitais atômicos superpõem-se, formam-se dois orbitais moleculares*. Portanto, a superposição dos orbitais $1s$ dos dois átomos de hidrogênio para formar H_2 produz dois OMs (Figura 9.33).

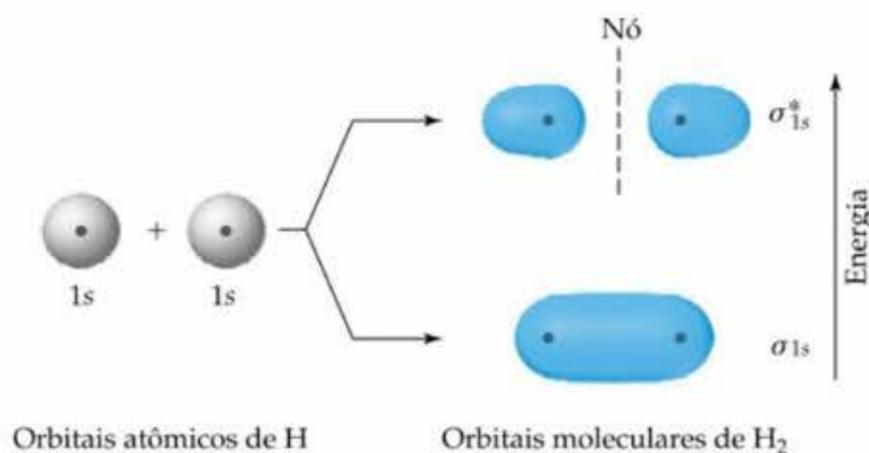
O OM de mais baixa energia de H_2 concentra densidade eletrônica entre os dois núcleos de hidrogênio e é chamado **orbital molecular ligante**. Esse OM na forma de salsicha resulta da soma dos orbitais atômicos de forma que as funções de onda dos orbitais atômicos acrescentam-se na região da ligação. Como um elétron nesse OM é fortemente atraído por ambos os núcleos, o elétron é mais estável (de mais baixa energia) que no orbital $1s$ de um átomo de hidrogênio isolado. Sendo que ele concentra densidade eletrônica entre os núcleos, o OM segura os elétrons em uma ligação covalente.

O OM de mais alta energia na Figura 9.33 tem muito pouca densidade eletrônica entre os núcleos e é chamado **orbital molecular antiligante**. Em vez de acrescentarem-se na região entre os núcleos, os orbitais atômicos cancelam-se nessa região, e as maiores densidades eletrônicas estão em lados opostos aos núcleos. Portanto, esse OM exclui os elétrons da mesma região na qual a ligação deve ser formada. Um elétron nesse OM é na realidade repelido da região da ligação e é, conseqüentemente, menos estável (de mais alta energia) que o orbital atômico $1s$ de um átomo de hidrogênio.

A densidade eletrônica nos orbitais moleculares ligante e antiligante de H_2 está centrada ao redor do eixo internuclear, uma linha imaginária que passa pelos dois núcleos. Os OMs desse tipo são chamados **orbitais moleculares sigma** (σ). O orbital molecular sigma ligante de H_2 é rotulado σ_{1s} , o índice inferior indicando que o OM é formado de dois orbitais $1s$. O orbital molecular sigma antiligante de H_2 é rotulado σ_{1s}^* (lê-se: "sigma asterisco um s"), o asterisco indicando que o OM é antiligante.

A interação dos dois orbitais atômicos $1s$ e os orbitais moleculares que resultam dessa interação pode ser representada por um **diagrama de níveis de energia** (também chamado **diagrama de orbital molecular**), semelhante

Figura 9.33 A combinação de dois orbitais atômicos $1s$ de H forma dois orbitais moleculares (OMs) de H_2 . No OM ligante, σ_{1s} , os orbitais combinam-se positivamente, levando ao aumento da densidade eletrônica entre os núcleos. No OM antiligante, σ_{1s}^* , os orbitais combinam-se negativamente na região da ligação. Observe que o OM σ_{1s}^* tem um nó entre os dois núcleos.



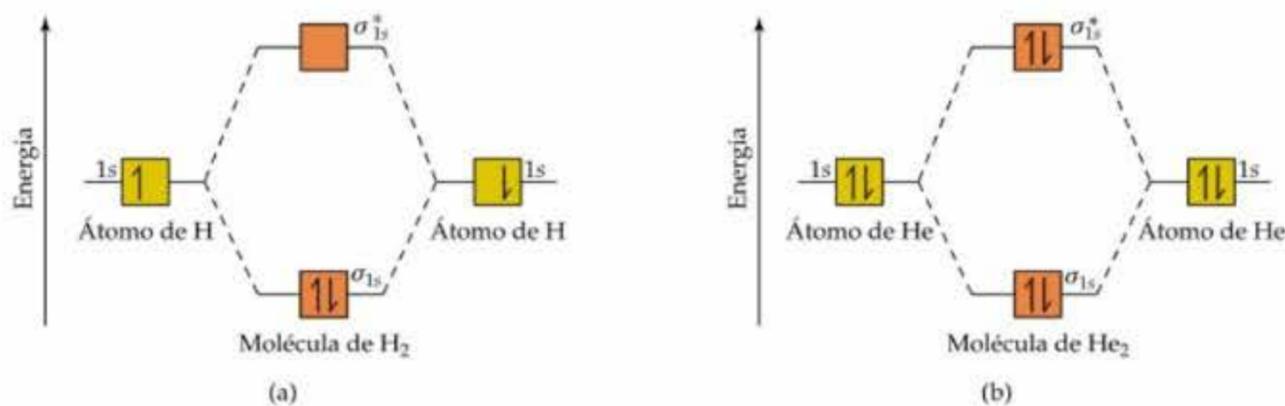


Figura 9.34 Diagrama de níveis de energia para (a) a molécula de H_2 e (b) a molécula hipotética de He_2 .

aos da Figura 9.34. Tais diagramas mostram os orbitais atômicos que interagem nas colunas à esquerda e à direita e os OMs na coluna do meio. Observe que o orbital molecular ligante, σ_{1s} , tem menor energia que os orbitais $1s$, enquanto o orbital antiligante, σ_{1s}^* , tem maior energia que os orbitais $1s$. Similarmente aos orbitais atômicos, cada OM pode acomodar dois elétrons com spins emparelhados (princípio da exclusão de Pauli). [☞ \(Seção 6.7\)](#)

O diagrama de orbital molecular da molécula de H_2 está mostrado na Figura 9.34(a). Cada átomo de H tem um elétron, logo existem dois elétrons em H_2 . Esses dois elétrons ocupam o OM ligante de mais baixa energia (σ_{1s}) com seus spins emparelhados. Os elétrons que ocupam um orbital molecular ligante são chamados *elétrons ligantes*. Como o orbital σ_{1s} é mais baixo em energia que os orbitais $1s$ isolados, a molécula de H_2 é mais estável que os dois átomos de H separados.

Por outro lado, a molécula hipotética He_2 necessita de quatro elétrons para preencher seus OMs como na Figura 9.34(b). Uma vez que somente dois elétrons podem ser colocados no orbital σ_{1s} , os outros dois devem ser colocados no orbital σ_{1s}^* . A diminuição de energia dos dois elétrons no OM ligante é anulada pelo aumento de energia dos dois elétrons no OM antiligante.¹

Ordem de ligação

Na teoria do orbital molecular a estabilidade de uma ligação covalente está relacionada com sua **ordem de ligação**, definida como a seguir:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} (\text{número de elétrons ligantes} - \text{número de elétrons antiligantes})$$

Isto é, a ordem de ligação é a metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e o número de elétrons antiligantes. Tomamos a metade da diferença porque estamos acostumados a pensar nas ligações como pares de elétrons. *Uma ordem de ligação igual a 1 representa uma ligação simples, uma ordem de ligação igual a 2 representa uma ligação dupla e uma ordem de ligação igual a 3 representa uma ligação tripla.* Como a teoria do OM trata também de moléculas com um número ímpar de elétrons, ordens de ligação igual a $1/2$, $3/2$ ou $5/2$ são possíveis.

Em virtude de H_2 ter dois elétrons ligantes e zero elétrons antiligantes (Figura 9.34(a)), a respectiva ordem de ligação é 1. Uma vez que o He_2 tem dois elétrons ligantes e dois elétrons antiligantes (Figura 9.34(b)), sua ordem de ligação é 0. Uma ordem de ligação igual a 0 significa ligação inexistente.

COMO FAZER 9.8

Qual é a ordem de ligação no íon He_2^+ ? Você esperaria que esse íon fosse estável em relação ao átomo de He separado e ao íon He^+ ?

Solução

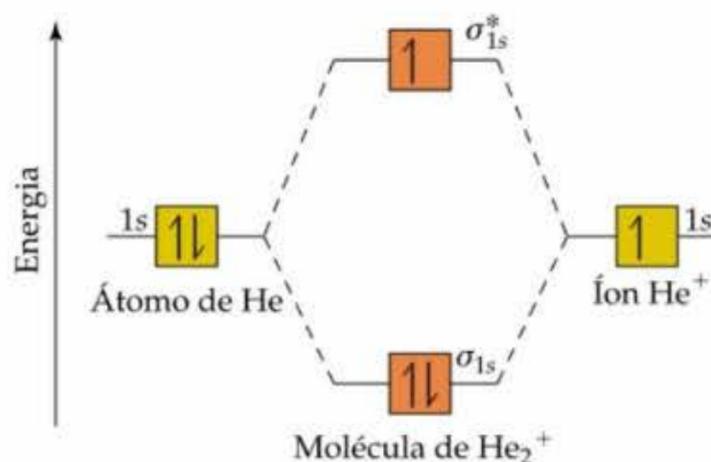
Análise e Planejamento: para determinar a ordem de ligação, devemos determinar o número de elétrons na molécula e como esses elétrons ocupam os orbitais OMs disponíveis. Os elétrons de valência de He estão no orbital $1s$. Conseqüentemente, os orbitais $1s$ combinam-se para fornecer um diagrama de OM semelhante ao de H_2 .

Resolução: o diagrama de níveis de energia para o íon He_2^+ está mostrado na Figura 9.35. Esse íon tem um total de três elétrons. Dois são colocados no orbital ligante e o terceiro, no orbital antiligante. Portanto, a ordem de ligação é:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} (2 - 1) = \frac{1}{2}$$

1 Na realidade, os OMs antiligantes são ligeiramente mais desfavoráveis que os OMs ligantes são favoráveis. Portanto, quando existir o mesmo número de elétrons em orbitais moleculares ligantes e antiligantes, a energia da molécula será um pouco maior que para os átomos isolados, e não haverá formação de ligação.

Figura 9.35 Diagrama de níveis de energia para o íon He_2^+ .



Uma vez que a ordem de ligação é maior que 0, supõe-se que o íon molecular He_2^+ seja estável em relação aos átomos de He separados e ao íon He^+ . A formação de He_2^+ na fase gasosa tem sido demonstrada em experimentos laboratoriais.

PRATIQUE

Determine a ordem de ligação do íon H_2^- .

Resposta: $\frac{1}{2}$

9.8 Moléculas diatômicas do segundo período

Exatamente como tratamos a ligação em H_2 usando a teoria do orbital molecular, podemos considerar a descrição de OM de outras moléculas diatômicas. Inicialmente restringiremos a abordagem para moléculas diatômicas *homonucleares* (as compostas de dois átomos idênticos) de elementos do segundo período da tabela periódica. Como vimos, o procedimento para determinar a distribuição de elétrons nessas moléculas se aproxima do usado para H_2 .

Os átomos do segundo período têm orbitais de valência $2s$ e $2p$; precisamos considerar como eles interagem para formar OMs. As seguintes regras resumem a formação de OMs e como eles são ocupados pelos elétrons:

1. O número de OMs formado é igual ao número de orbitais atômicos combinados.
2. Os orbitais atômicos se combinam mais efetivamente com outros orbitais atômicos de energias similares.
3. A eficiência com a qual dois orbitais atômicos se combinam é proporcional à superposição entre eles, isto é, à medida que a superposição aumenta, o OM ligante diminui em energia e o OM aumenta.
4. Cada OM pode acomodar, no máximo, dois elétrons, com seus spins emparelhados (princípio da exclusão de Pauli).
5. Quando os OMs de mesma energia são ocupados, um elétron entra em cada orbital (com o mesmo spin) antes de ocorrer o emparelhamento (regra de Hund).

Orbitais moleculares para Li_2 e Be_2

O lítio, o primeiro elemento do segundo período, tem configuração eletrônica $1s^2 2s^1$. Quando o lítio metálico é aquecido acima de seu ponto de ebulição (1.342°C), moléculas de Li_2 são encontradas na fase de vapor. A estrutura de Lewis para Li_2 indica uma ligação simples $\text{Li} - \text{Li}$. Usaremos agora os OMs para descrever a ligação em Li_2 .

Como os orbitais $1s$ e $2s$ de Li são tão diferentes em energia, podemos assumir que o orbital $1s$ em um átomo de Li interage apenas com o orbital $1s$ do outro (regra 2). De maneira semelhante, os orbitais $2s$ de Li interagem apenas entre si. O diagrama de níveis de energia está mostrado na Figura 9.36. Observe que a combinação de quatro orbitais atômicos produz quatro OMs (regra 1).

Os orbitais $1s$ de Li combinam-se para formar os OMs ligante e antiligante σ_{1s} e σ_{1s}^* , como em H_2 . Os orbitais $2s$ interagem exatamente do mesmo modo, produzindo OMs ligantes (σ_{2s}) e antiligantes (σ_{2s}^*). Como os orbitais $2s$ de Li estendem-se até mais distantes do núcleo que os orbitais $1s$, os orbitais $2s$ superpõem-se mais eficazmente. Como resultado, a separação de energia entre os orbitais σ_{2s} e σ_{2s}^* é maior que para os OMs derivados do $1s$. Entretanto, os orbitais $1s$ de Li são tão mais baixos em energia que os orbitais $2s$, que o OM antiligante σ_{1s}^* mesmo assim está abaixo do OM ligante σ_{2s} .

Cada átomo de Li tem três elétrons, de forma que seis elétrons devem ser colocados nos OMs de Li_2 . Como mostrado na Figura 9.36, eles ocupam os OMs σ_{1s} , σ_{1s}^* e σ_{2s} , cada um com dois elétrons. Existem quatro elétrons nos orbitais ligantes e dois nos orbitais antiligantes, logo a ordem de ligação é igual a 1. A molécula tem ligação simples, em concordância com sua estrutura de Lewis.

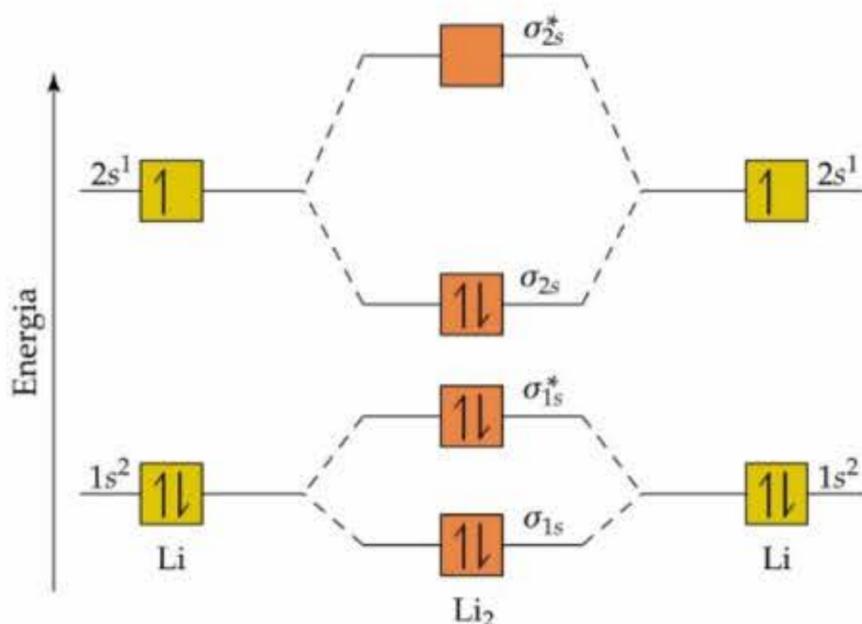


Figura 9.36 Diagrama de níveis de energia para a molécula de Li_2 .

Uma vez que ambos os OMs σ_{1s} e σ_{1s}^* de Li_2 estão completamente preenchidos, os orbitais $1s$ praticamente não contribuem com a ligação. A ligação simples deve-se à interação dos orbitais de valência $2s$ nos átomos de Li . Esse exemplo ilustra a regra geral de que *os elétrons de cerne não contribuem significativamente para a ligação na formação da molécula*. A regra é equivalente a usar apenas os elétrons de valência quando desenhamos as estruturas de Lewis. Portanto, não precisamos considerar daqui para frente os orbitais $1s$ quando abordarmos as moléculas diatômicas do segundo período.

A descrição do OM de Be_2 segue sem dificuldades a partir do diagrama de níveis de energia para Li_2 . Cada átomo de Be tem quatro elétrons ($1s^2 2s^2$), de forma que devemos colocar oito elétrons nos orbitais moleculares. Assim, preenchamos completamente os OMs σ_{1s} , σ_{1s}^* , σ_{2s} e σ_{2s}^* . Temos um número igual de elétrons ligantes e antiligantes, tornando a ordem de ligação igual a 0. De acordo com essa análise, Be_2 não existe.

Orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos $2p$

Antes que possamos considerar as moléculas restantes do segundo período, devemos olhar os OMs que resultam da combinação dos orbitais atômicos $2p$. A interação entre os orbitais p é mostrada na Figura 9.37, onde escolhemos arbitrariamente o eixo z como o eixo internuclear. Os orbitais $2p_z$ orientam-se frontalmente. Da mesma forma como fizemos com os orbitais s , podemos combinar os orbitais $2p_z$ de duas maneiras. Uma combinação concentra densidade eletrônica entre os núcleos e é, portanto, um orbital molecular ligante. A outra combinação exclui densidade eletrônica da região de ligação; é um orbital molecular antiligante. Em cada um desses OMs a densidade eletrônica localiza-se ao longo da linha que contém os núcleos, sendo eles orbitais moleculares σ : σ_{2p} e σ_{2p}^* .

Os outros orbitais $2p$ superpõem-se lateralmente e concentram densidade eletrônica em lados opostos da linha que contém o núcleo. Os OMs desses tipos são chamados **orbitais moleculares pi** (π). Obtemos um OM π combinando os orbitais atômicos $2p_x$ e um outro a partir dos orbitais atômicos $2p_y$. Esses dois orbitais moleculares π_{2p} têm a mesma energia; são degenerados. Similarmente, obtemos dois OMs antiligantes π_{2p}^* .

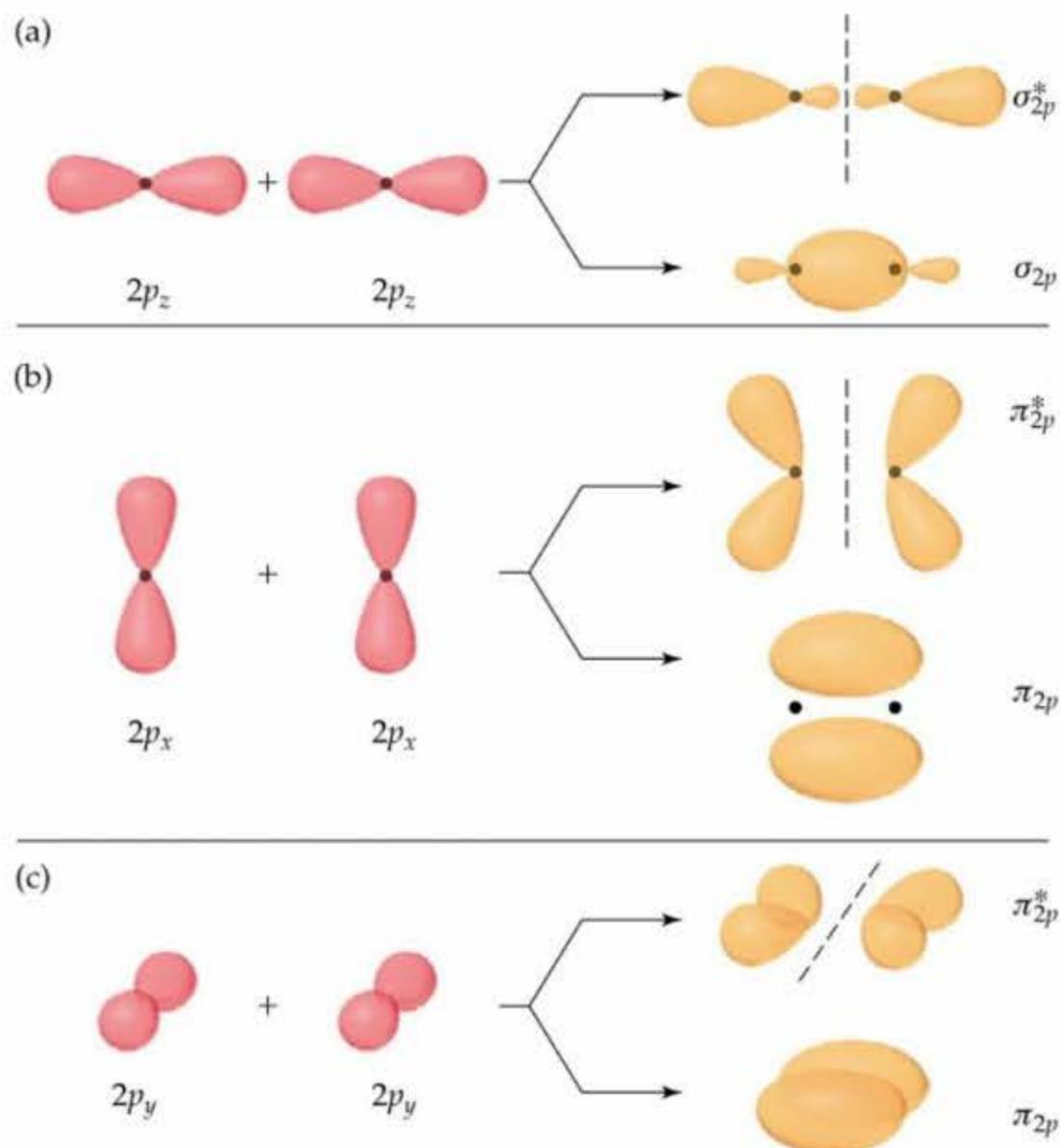
Os orbitais $2p_z$ nos dois átomos apontam diretamente um para o outro. Dessa forma, a superposição de dois orbitais $2p_z$ é maior que para os orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Assim, a partir da regra 3 esperamos que o OM σ_{2p} seja de energia mais baixa (mais estável) que os OMs π_{2p} . Igualmente, o OM σ_{2p}^* deverá ter energia maior (menos estável) que os OMs π_{2p}^* .

Configurações eletrônicas para B_2 até Ne_2

Temos, independentemente, até aqui considerado os OMs que resultam dos orbitais s (Figura 9.33) e dos orbitais p (Figura 9.37). Podemos combinar esses orbitais para construir um diagrama de níveis de energia (Figura 9.38) para moléculas diatômicas homonucleares dos elementos do boro até o neônio; todos eles têm orbitais atômicos de valência $2s$ e $2p$. As seguintes características do diagrama são notáveis:

1. Os orbitais atômicos $2s$ têm menor energia que os orbitais atômicos $2p$. (Seção 6.7) Conseqüentemente, ambos os orbitais moleculares que resultam dos orbitais $2s$, o ligante σ_{2s} e antiligante σ_{2s}^* têm menor energia que o OM de mais baixa energia que é derivado dos orbitais atômicos $2p$.
2. A superposição de dois orbitais $2p_z$ é maior que as dos dois orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Como conseqüência, o OM ligante σ_{2p} é mais baixo em energia que os OMs π_{2p} , e o OM antiligante σ_{2p}^* é mais alto em energia que os OMs π_{2p}^* .

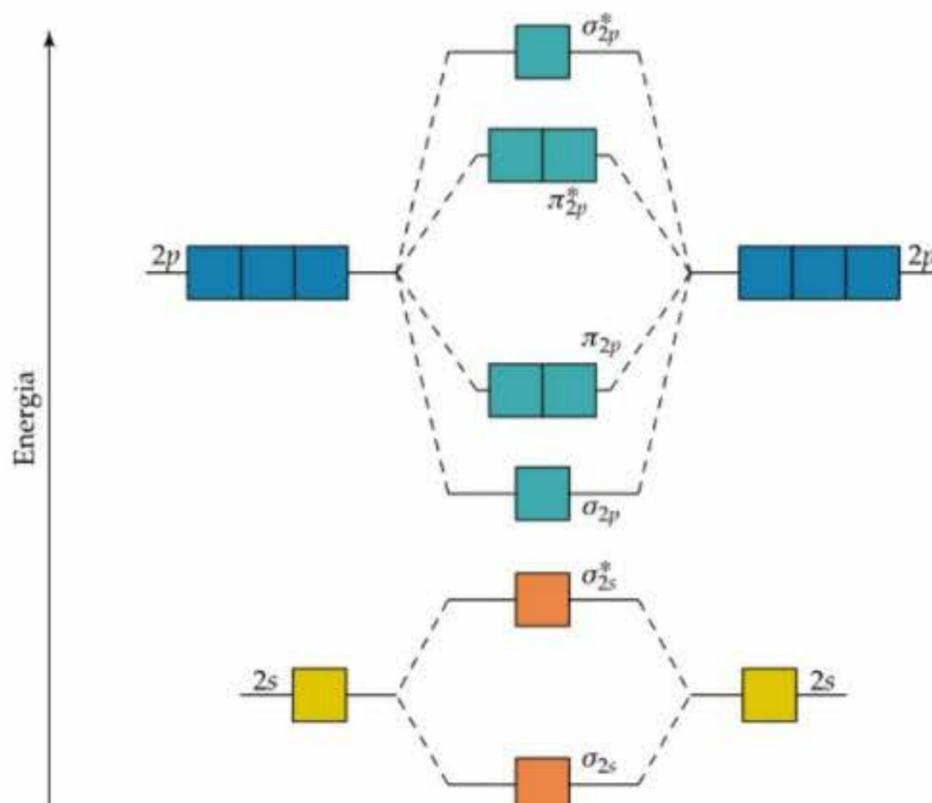
Figura 9.37 Representações de superfície limite dos orbitais moleculares formados pelos orbitais $2p$ dos dois átomos. Cada vez que combinamos dois orbitais atômicos, obtemos dois OMs: um ligante e um antiligante. Em (a) os orbitais p superpõem-se frontalmente para formar OMs σ e σ^* . Em (b) e (c) eles superpõem-se lateralmente para formar OMs π e π^* .



3. Ambos os orbitais moleculares π_{2p} e π_{2p}^* são *duplamente degenerados*, isto é, existem dois orbitais moleculares degenerados de cada tipo.

Antes de podermos adicionar elétrons ao diagrama de níveis de energia na Figura 9.38, existe mais um efeito que devemos observar. Temos construído os diagramas considerando que não existe interação entre o orbital $2s$ de um átomo e os orbitais $2p$ do outro. Essas interações afetam a energia dos orbitais moleculares σ_{2s} e σ_{2p} de tal forma que esses OMs separam-se mais em energia, o σ_{2s} cai em energia e o σ_{2p} sobe em energia (Figura 9.40). Essas interações $2s-2p$ são fortes o suficiente para que a ordem energética dos OMs possa ser alterada: *para B_2 , C_2 e N_2 o OM σ_{2p} tem maior energia que o OMs π_{2p} . Para o O_2 , F_2 e Ne_2 , o OM σ_{2p} tem menor energia que o OMs π_{2p} .*

Figura 9.38 Diagrama de níveis de energia para os OMs das moléculas diatômicas homonucleares do segundo período. O diagrama supõe que não exista interação entre o orbital atômico $2s$ em um átomo e os orbitais atômicos $2p$ no outro, e os experimentos mostram que ele serve tão-somente para O_2 , F_2 e Ne_2 .



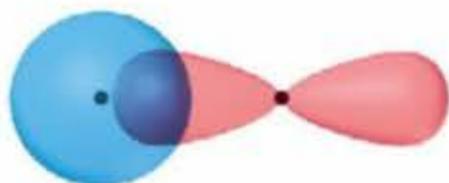


Figura 9.39 Superposição entre um orbital 2s em um átomo de molécula diatômica e o orbital 2p_x em outro átomo. Essas interações 2s–2p podem alterar a ordem energética dos OMs da molécula.

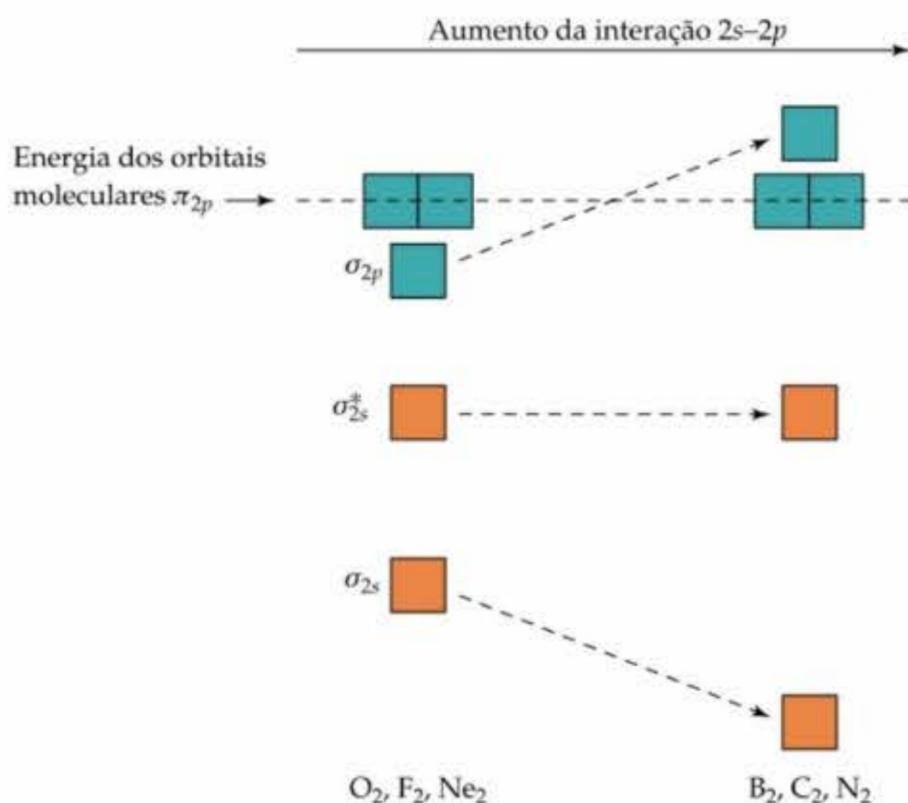


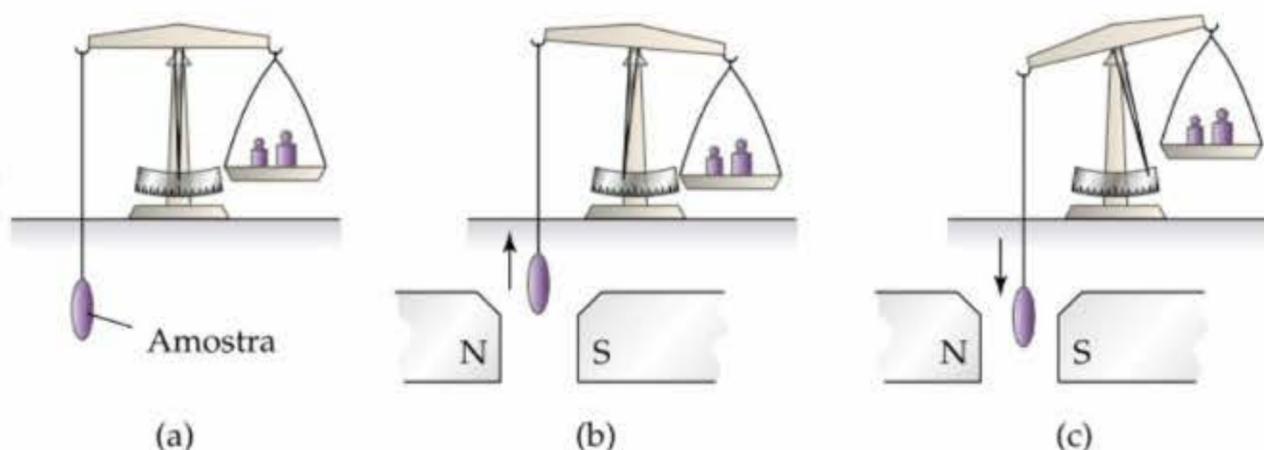
Figura 9.40 Quando os orbitais 2s e 2p interagem, o OM σ_{2s} diminui em energia e o σ_{2p} aumenta. Para O_2 , F_2 e Ne_2 , a interação é pequena e o OM σ_{2p} permanece com menor energia que o OMs π_{2p} , como mostrado na Figura 9.38. Para B_2 , C_2 e N_2 , a interação 2s–2p é grande o suficiente para que o OM σ_{2p} aumente acima dos OMs π_{2p} , como mostrado mais à direita.

Dada a ordem de energia dos orbitais moleculares, é uma questão simples determinar as configurações eletrônicas para as moléculas diatômicas de B_2 até Ne_2 . Por exemplo, um átomo de boro tem três elétrons de valência. (Lembre-se de que precisamos considerar os elétrons mais internos do 1s.) Assim, para B_2 devemos colocar seis elétrons nos OMs. Quatro destes ocuparão por completo os orbitais moleculares σ_{2s} e σ_{2s}^* , levando à inexistência de ligação líquida. Os dois últimos elétrons são colocados nos OMs ligantes π_{2p} ; um é colocado em cada OM π_{2p} com o mesmo spin. Dessa forma, o B_2 tem ordem de ligação igual a 1. Cada vez que nos movermos para a direita no segundo período, mais dois elétrons deverão ser colocados no diagrama. Por exemplo, movendo-se para C_2 , temos mais dois elétrons que em B_2 , e esses elétrons serão colocados nos OMs π_{2p} , preenchendo-os completamente. As configurações eletrônicas e as ordens de ligação para as moléculas diatômicas de B_2 até Ne_2 são dadas na Figura 9.41.

	Interações 2s–2p grandes			Interações 2s–2p pequenas		
	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ_{2p}^*	\square	\square	\square	\square	\square	$\uparrow\downarrow$
π_{2p}^*	\square	\square	\square	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_{2p}	\square	\square	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
π_{2p}	\uparrow \uparrow	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Ordem de ligação	1	2	3	2	1	0
Entalpia de ligação (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Comprimento de ligação (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43	—
Comportamento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—

Figura 9.41 Configurações eletrônicas de orbitais moleculares e alguns dados experimentais para várias moléculas diatômicas do segundo período.

Figura 9.42 Experimentos para determinar as propriedades magnéticas de uma amostra. (a) A amostra é primeiro pesada na ausência de campo magnético. (b) Quando se aplica um campo, uma amostra diamagnética tende a mover-se para fora do campo e, portanto, parece ter massa menor. (c) Uma amostra paramagnética é puxada para o interior do campo e, portanto, parece ganhar massa. O paramagnetismo é um efeito muito maior que o diamagnetismo.



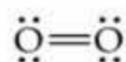
Configurações eletrônicas e propriedades moleculares

O comportamento de uma substância em certo campo magnético fornece uma compreensão clara da distribuição de seus elétrons. As moléculas com um ou mais elétrons desemparelhados são atraídas para um campo magnético. Quanto mais elétrons desemparelhados em uma espécie, mais forte serão as forças de atração. Esse tipo de comportamento magnético é chamado **paramagnetismo**.

As substâncias que não têm elétrons desemparelhados são fracamente repelidas por um campo magnético. Essa propriedade é chamada **diamagnetismo**. O diamagnetismo é um efeito muito mais fraco que o paramagnetismo. Um método direto para medir as propriedades magnéticas de uma substância, ilustrado na Figura 9.42, envolve pesar a substância na presença e na ausência de campo magnético. Se a substância for paramagnética, ela parecerá pesar mais no campo magnético; se ela for diamagnética, parecerá pesar menos. Os comportamentos magnéticos observados para as moléculas diatômicas dos elementos do segundo período estão de acordo com as configurações eletrônicas mostradas na Figura 9.41.

As configurações eletrônicas podem também ser relacionadas com as distâncias de ligação e entalpias de ligação das moléculas. (Seção 8.8) À proporção que a ordem de ligação aumenta, as distâncias de ligação diminuem e as entalpias aumentam. N_2 , por exemplo, cuja ordem de ligação é 3, tem a distância de ligação mais curta e a maior entalpia de ligação. A molécula de N_2 não reage facilmente com outras substâncias para formar compostos nitrogenados. A maior ordem de ligação da molécula ajuda a explicar sua excepcional estabilidade. Devemos observar também, entretanto, que as moléculas com as mesmas ordens de ligação *não* têm as mesmas distâncias de ligação e entalpias de ligação. A ordem de ligação é somente um fator influenciando nessas propriedades. Outros fatores incluem as cargas nucleares e a extensão da superposição dos orbitais.

A ligação na molécula do dióxigênio, O_2 , é especialmente interessante. A respectiva estrutura de Lewis mostra uma ligação dupla e um completo emparelhamento de elétrons:



A curta distância de ligação O — O (1,21 Å) e a relativamente alta entalpia de ligação (495 kJ/mol) estão de acordo com a presença de uma ligação dupla. Contudo, a molécula supostamente contém dois elétrons desemparelhados. O paramagnetismo do O_2 é demonstrado na Figura 9.43. Apesar de a estrutura de Lewis falhar em responder pelo paramagnetismo de O_2 , a teoria do orbital molecular determina corretamente que existem dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_{2p}^* da molécula (Figura 9.41). A descrição do OM também indica corretamente uma ordem de ligação igual a 2.

Indo de O_2 para F_2 adicionamos mais dois elétrons, preenchendo completamente os OMs π_{2p}^* . Assim, espera-se que F_2 seja diamagnético e tenha uma ligação simples F — F, de acordo com sua estrutura de Lewis. Finalmente, a adição de mais dois elétrons faz Ne_2 preencher completamente todos os OMs ligantes e antiligantes; em consequência, a ordem de ligação de Ne_2 é zero, e espera-se que a molécula não exista.

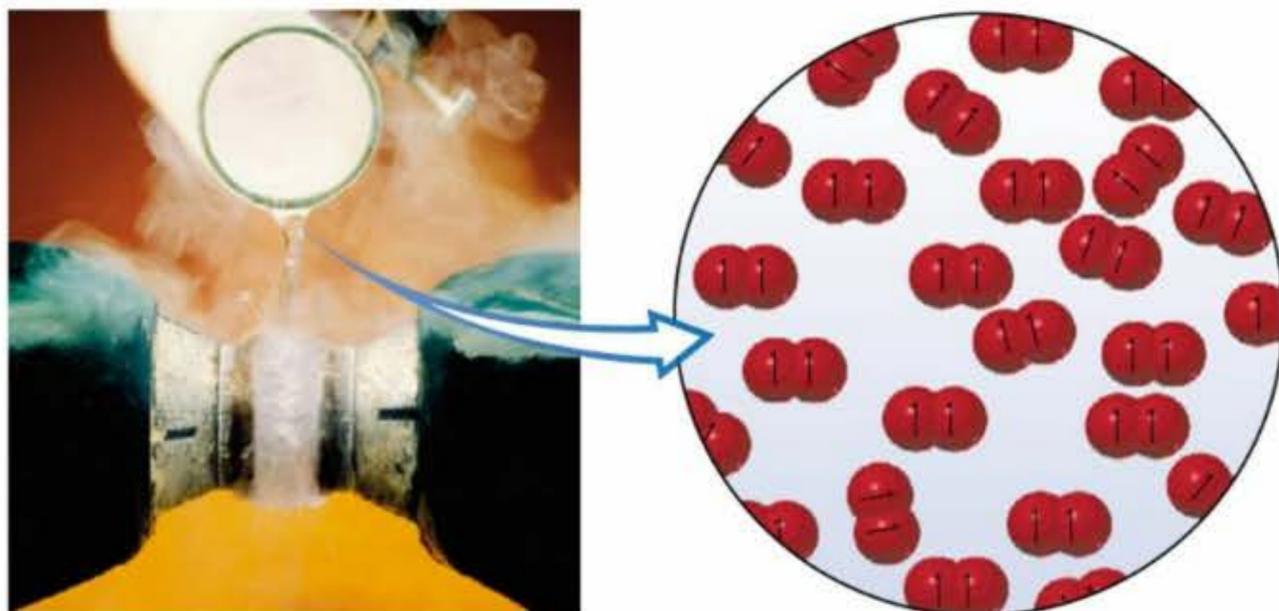


Figura 9.43 O_2 líquido derramado entre os pólos de um eletroímã. Uma vez que cada molécula de O_2 contém dois elétrons desemparelhados, O_2 é paramagnético. Por isso, é atraído para o campo magnético e forma uma ponte entre os pólos do eletroímã.

COMO FAZER 9.9

Determine as seguintes propriedades de O_2^+ : **(a)** número de elétrons desemparelhados; **(b)** ordem de ligação; **(c)** entalpia de ligação e comprimento de ligação.

Solução

Análise e Planejamento: para determinar as propriedades solicitadas, devemos determinar o número de elétrons em O_2^+ e, em seguida, escrever o diagrama de OM. Os elétrons desemparelhados são aqueles sem um companheiro de spin oposto. A ordem de ligação é a metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e antiligantes. Após calcular a ordem de ligação, podemos compará-la com moléculas similares na Figura 9.41 para estimar a entalpia e o comprimento de ligação.

Resolução: **(a)** O íon O_2^+ tem 11 elétrons de valência, um a menos que O_2 . O elétron removido de O_2 para formar O_2^+ é um dos dois elétrons desemparelhados π^* (veja Figura 9.41). Portanto, O_2^+ tem apenas um elétron desemparelhado.

(b) A molécula tem oito elétrons ligantes (o mesmo número do O_2) e três elétrons antiligantes (um a menos que o O_2). Portanto, sua ordem de ligação é:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} (8 - 3) = 2 \frac{1}{2}$$

(c) A ordem de ligação de O_2^+ está entre aquela para O_2 (ordem de ligação 2) e a do N_2 (ordem de ligação 3). Assim, a entalpia de ligação e o comprimento de ligação devem estar entre aqueles de O_2 e de N_2 , aproximadamente 720 kJ/mol e 1,15 Å, respectivamente. A entalpia de ligação e o comprimento de ligação observados para o íon são 625 kJ/mol e 1,123 Å, respectivamente.

PRATIQUE

Determine as propriedades magnéticas e a ordem de ligação para **(a)** o íon peróxido, O_2^{2-} ; **(b)** o íon acetileno, C_2^{2-} .

Respostas: **(a)** diamagnético, 1; **(b)** diamagnético, 3.

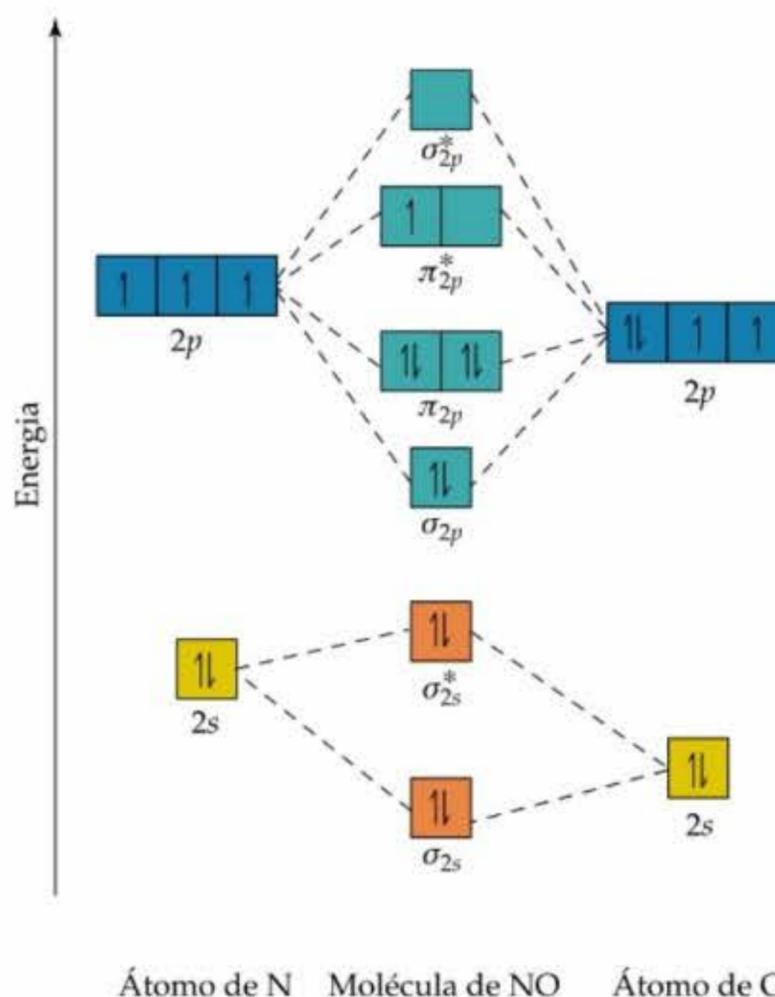
Moléculas diatômicas heteronucleares

A molécula NO é uma molécula diatômica heteronuclear, ou seja, contém dois elementos diferentes. Tem sido mostrado que ela controla várias funções importantes no organismo. Este a usa, por exemplo, para relaxar os músculos, matar células estranhas e reforçar a memória. Antes de 1987 não se suspeitava que ela tinha um importante papel no metabolismo humano porque o NO tem um número ímpar de elétrons e é altamente reativo. A molécula tem 11 elétrons de valência, e duas possíveis estruturas de Lewis podem ser desenhadas. Aquela com as cargas formais mais baixas coloca o elétron ímpar no átomo de nitrogênio:



Ambas as estruturas indicam a presença de ligação dupla, mas o comprimento de ligação experimental (1,15 Å) sugere uma ordem de ligação maior ∞ (Tabela 8.5). Como tratamos o NO usando o modelo de OM?

Figura 9.44 Diagrama de energia de OM para NO.



Se os átomos em uma molécula diatômica heteronuclear não diferirem tanto em suas eletronegatividades, a descrição de seus OM lembrará os das moléculas diatômicas homonucleares. O diagrama de OM para NO está mostrado na Figura 9.44. Os orbitais atômicos do átomo mais eletronegativo de O têm energia ligeiramente menor que os de N. Contudo, o diagrama de níveis de energia de OM é tratado de forma muito similar que para molécula diatômica homonuclear. Existem oito elétrons ligantes e três antiligantes, fornecendo uma ordem de ligação de $\frac{1}{2}(8 - 3) = 2\frac{1}{2}$, que está mais de acordo com o experimento do que a estrutura de Lewis.



A química no trabalho Corantes orgânicos

A química da cor tem fascinado as pessoas desde os tempos antigos. As cores brilhantes ao seu redor — as das roupas e dos alimentos que você come — são relativas à absorção seletiva de luz pelos produtos químicos. A luz excita os elétrons nas moléculas. Em uma figura, podemos visualizar a luz excitando os elétrons de um orbital molecular preenchido para um vazio de energia mais alta. Como os OM têm energias definidas, apenas a luz de comprimentos de onda específicos pode excitar os elétrons. A situação é análoga àquela dos espectros de linhas. (Seção 6.3) Se o comprimento de onda apropriado para excitar os elétrons está na parte visível do espectro eletromagnético, a substância aparecerá colorida: determinados comprimentos de onda de luz branca são absorvidos, outros não são. A luz vermelha de sinais luminosos de tráfego aparece vermelha porque só ela é transmitida através das lentes. Os outros comprimentos de onda da luz visível são absorvidos por elas.

Ao usar a teoria do orbital molecular para discutir as absorções de luz pelas moléculas, podemos nos ater a dois OM em particular. O *orbital molecular ocupado mais alto* (HOMO) é o OM de energia mais alta que contém elétrons. O *orbital molecular desocupado mais baixo* (LUMO) é o OM de mais baixa energia que contém elétrons. Em N_2 , por exemplo, o HOMO é o OM π_{2p} e o LUMO é o OM π_{2p}^* (Figura 9.41). A diferença de

energia entre o HOMO e o LUMO — conhecida como a lacuna HOMO-LUMO — está relacionada com o mínimo de energia necessário para excitar um elétron em uma molécula. As substâncias incolores ou brancas geralmente têm uma lacuna HOMO-LUMO grande, de maneira que a luz visível não tem energia suficiente para excitar um elétron a um nível mais alto. O mínimo de energia necessário para excitar um elétron em N_2 corresponde à luz com comprimento de onda menor que 200 nm, que é bem distante na parte ultravioleta do espectro (Figura 6.4). Como resultado, N_2 não pode absorver nenhuma luz visível e, por isso, é incolor.

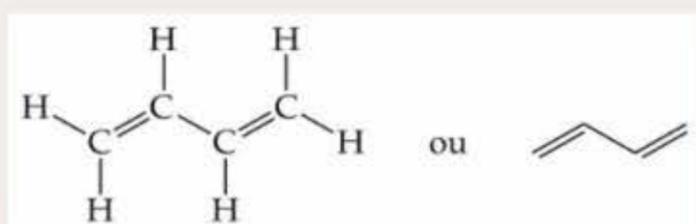
Muitas cores ricas são produzidas por *corantes orgânicos*, moléculas orgânicas que absorvem fortemente comprimentos de onda selecionados de luz visível. Os corantes são mais conhecidos como substâncias usadas para fornecer cores vibrantes aos tecidos. Eles também são utilizados em filmes fotográficos coloridos e em novas aplicações de alta tecnologia, como os discos compactos chamados discos CD-R (Figura 9.45). Em um disco CD-R uma fina camada de corante orgânico transparente é prensada entre uma superfície refletiva e um polímero transparente e rígido. Os dados são 'queimados' no disco CD-R por um laser. Quando o laser atinge a tinta, as moléculas do corante absorvem luz, mudando a estrutura, e tornam-se opacas. A produção seletiva desses



Figura 9.45 Os corantes possuem uma ampla variedade de aplicações importantes, desde o tingimento de tecidos (à esquerda) até a produção de filmes fotográficos e CDs graváveis para o armazenamento de dados digitais (CD-R).

'buracos' opacos no disco CD-R fornece-lhe a capacidade de armazenar dados na forma binária ('transparente' e 'opaco'). Como a estrutura do corante é irreversivelmente alterada quando os dados são escritos no disco, esses dados só podem ser escritos uma vez em qualquer parte determinada do disco.

Os corantes orgânicos contêm extensivamente elétrons π deslocalizados. As moléculas contêm átomos predominantemente hibridizados sp^2 , como os átomos de carbono no benzeno (Figura 9.28). Isso deixa um orbital p não-hibridizado em cada átomo para formar ligações π com átomos vizinhos. Os orbitais p estão arranjados de tal forma que os elétrons podem estar deslocalizados pela molécula inteira; dizemos que as ligações π são *conjugadas*. A lacuna HOMO-LUMO em tais moléculas decresce à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. O butadieno (C_4H_6), por exemplo, tem ligações carbono-carbono duplas e simples alternadas:

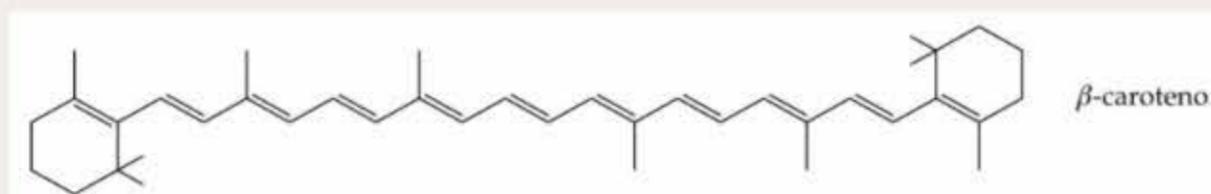


A representação da direita é a notação simplificada que os químicos usam para moléculas orgânicas. Existem átomos de carbono implícitos no final dos três segmentos retos e há,

também, implícitos, átomos de hidrogênio suficientes para perfazer um total de quatro ligações em cada carbono. O butadieno é plano, de forma que os orbitais p não-hibridizados no carbono estão apontando na mesma direção. Os elétrons π estão deslocalizados entre os quatro átomos de carbono, e diz-se que as duplas ligações estão *conjugadas*.

Como o butadieno tem apenas duas duplas ligações conjugadas, ele tem uma lacuna HOMO-LUMO razoavelmente grande. O butadieno absorve luz a 217 nm, bem dentro da região do ultravioleta do espectro. Portanto, ele é incolor. Se nos mantivermos adicionando novas ligações duplas conjugadas, a lacuna HOMO-LUMO mantém-se em diminuição até que a luz visível seja absorvida. O β -caroteno, por exemplo, é a principal substância responsável pela cor laranja das cenouras.

O β -caroteno contém 11 ligações duplas conjugadas; seus elétrons π estão extensivamente deslocalizados. Ele absorve luz de comprimento de onda de 500 nm, no meio da região do visível do espectro. O corpo humano converte o β -caroteno em vitamina A, que por sua vez é convertida em retinal, um componente da *rodopsina*, encontrado na retina dos olhos. (Veja o quadro "A química e a vida" na Seção 9.6). A absorção de luz visível pela rodopsina é a principal razão pela qual a luz 'visível' é realmente visível. Portanto, parece existir uma boa base para a máxima de que comer cenouras é bom para a visão.



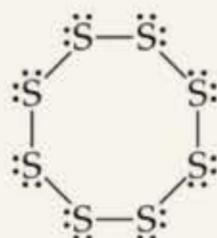
COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O enxofre elementar é um sólido amarelo que consiste em moléculas de S_8 . A estrutura da molécula de S_8 é um anel de oito membros pregueado (Figura 7.28). O aquecimento de enxofre elementar a altas temperaturas produz moléculas gasosas de S_2 :



(a) Com respeito à estrutura eletrônica, qual elemento no segundo período da tabela periódica é mais similar ao enxofre? (b) Use o modelo RPENV para determinar os ângulos de ligação S—S—S no S_8 e a hibridização do S no S_8 . (c) Use a teoria do OM para determinar a ordem de ligação enxofre–enxofre em S_2 . É esperado que essa molécula seja diamagnética ou paramagnética? (d) Use as entalpias de ligação média (Tabela 8.4) para estimar a variação de entalpia na reação que acabamos de descrever. A reação é exotérmica ou endotérmica?

Solução (a) O enxofre é um elemento do grupo 6A com uma configuração $[Ne]3s^23p^4$. A intenção é de que ele seja muito similar eletronicamente ao oxigênio (configuração eletrônica $[He]2s^22p^4$), que está imediatamente acima dele na tabela periódica. (Capítulo 7, Introdução) (b) A estrutura de Lewis de S_8 é mostrada a seguir.



Existe uma ligação simples entre cada par de átomos de enxofre e dois elétrons não-ligantes em cada átomo de S. Portanto, vemos quatro domínios de elétrons ao redor de cada átomo, e esperaríamos um arranjo tetraédrico correspondendo a uma hibridização sp^3 . (Seções 9.2 e 9.5) Por causa dos pares não-ligantes, esperaríamos os ângulos S—S—S sejam menores que $109,5^\circ$, o ângulo do tetraedro. Experimentalmente, o S—S—S em S_8 é 108° , em boa concordância com essa previsão. Interessante é que se S_8 fosse um anel plano (como uma placa de parada obrigatória), ele teria ângulos de 135° . Em vez disso, o anel de S_8 dobra-se para acomodar os ângulos menores determinados pela hibridização sp^3 . (c) Os OMs de S_2 são similares de O_2 , apesar de que os OMs para S_2 são construídos a partir dos orbitais atômicos $3s$ e $3p$ do enxofre. Além disso, S_2 tem o mesmo número de elétrons de valência de O_2 . Portanto, por analogia a essa abordagem de O_2 , esperaríamos que S_2 tivesse uma ordem de ligação igual a 2 (ligação dupla) e fosse paramagnético com dois elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares π_{3p}^* de S_2 . (Seção 9.8) (d) Estamos considerando a reação na qual uma molécula de S_8 quebra-se em quatro moléculas de S_2 . A partir dos itens (b) e (c), vemos que S_8 tem ligações simples S—S e S_2 ligações duplas S=S. Dessa forma, durante o curso da reação, estamos quebrando oito ligações simples S—S e formando quatro ligações duplas S=S. Podemos estimar a entalpia de reação usando a Equação 8.12 e as entalpias médias de ligação na Tabela 8.4:

$$\Delta H_r = 8E(S-S) - 4E(S=S) = 8(266 \text{ kJ}) - 4(418 \text{ kJ}) = +456 \text{ kJ}$$

Em virtude de $\Delta H_r > 0$, a reação é endotérmica. (Seção 5.4) O valor muito positivo de ΔH sugere que são necessárias altas temperaturas para que a reação ocorra.

Resumo e termos-chave

Introdução e Seção 9.1 As formas tridimensionais e os tamanhos das moléculas são determinados pelos respectivos **ângulos de ligação** e comprimentos de ligação. As moléculas com um átomo central A rodeadas de n átomos B, denominada AB_n , adotam um número de diferentes formas geométricas, dependendo do valor de n e dos átomos em particular que estão envolvidos. Na grande maioria dos casos, essas geometrias estão relacionadas com cinco formas básicas (linear, piramidal trigonal, tetraédrica, bipiramidal trigonal e octaédrica).

Seção 9.2 O **modelo de repulsão do par de elétrons do nível de valência (RPENV)** racionaliza as geometrias moleculares com base nas repulsões entre os **domínios de elétrons**, que são regiões ao redor de um átomo central nas quais os elétrons são prováveis de ser encontrados. Tanto os **pares ligantes** de elétrons, que são os envolvidos nas ligações, quanto os **pares não-ligantes**, também chamados pares solitários, criam domínios de elétrons ao redor de um átomo. De acordo com o mode-

lo RPENV, os domínios dos elétrons orientam a si próprios para minimizar as repulsões eletrostáticas, isto é, eles permanecem tão afastados entre si quanto possível. Os domínios de elétrons dos pares não-ligantes exercem repulsões ligeiramente maiores que as exercidas por pares ligantes, que levam a determinadas posições preferenciais para os pares não-ligantes e a desvios dos valores idealizados para os ângulos de ligação. Os domínios de elétrons de ligações múltiplas exercem repulsões muito maiores que as exercidas por ligações simples. O arranjo dos domínios de elétrons ao redor do átomo central é chamado **geometria do domínio do elétron** ou **arranjo**; o arranjo dos átomos é chamado **geometria molecular**.

Seção 9.3 O momento de dipolo de uma molécula poliatômica depende da soma vetorial dos momentos de dipolos associados com as ligações individuais, chamados **dipolos de ligação**. Determinadas formas moleculares, como AB_2 linear e AB_3 trigonal plana,

garantem que os dipolos de ligação se cancelem, produzindo uma molécula apolar, aquela cujo momento de dipolo é zero. Em outras formas geométricas, como AB_2 angular e AB_3 piramidal trigonal, os dipolos de ligação não se cancelam e a molécula será polar (isto é, terá um momento dipolar diferente de zero).

Seção 9.4 A teoria de ligação de valência é uma extensão da idéia de Lewis sobre ligações de pares de elétrons. Na teoria de ligação de valência, as ligações covalentes são formadas quando orbitais atômicos nos átomos vizinhos **se superpõem**. A região de superposição é uma região conveniente para dois elétrons por causa de suas atrações pelos núcleos. Quanto maior a superposição entre dois orbitais, mais forte é a ligação formada.

Seção 9.5 Para estender as idéias da teoria de ligação de valência às moléculas poliatômicas, devemos visualizar a mistura dos orbitais s , p , e algumas vezes d , para formar **orbitais híbridos**. O processo de **hibridização** leva a orbitais atômicos que têm lóbulo grande direcionado para superpor a orbitais em outros átomos a fim de haver uma ligação. Os orbitais híbridos podem também acomodar pares não-ligantes. Um modo particular de hibridização pode estar associado a cada uma das cinco formas comuns de arranjos (linear = sp ; trigonal plana = sp^2 ; tetraédrica = sp^3 ; bipiramidal trigonal = sp^3d e octaédrica = sp^3d^2).

Seção 9.6 Ligações covalentes nas quais a densidade eletrônica localiza-se ao longo da linha conectando os átomos (eixo internuclear) são chamadas **ligações sigma (σ)**. Elas também podem ser formadas pelas superposições paralelas dos orbitais p . Tal ligação é chamada **ligação pi (π)**. Uma dupla ligação, tal como C_2H_4 , consiste em uma ligação σ e uma π ; uma tripla ligação, como a de C_2H_2 , consiste em uma ligação σ e duas ligações π . A formação de uma ligação π requer que as moléculas adotem orientação específica; os dois grupos CH_2 em C_2H_4 , por exemplo, devem se localizar no mesmo plano. Como conseqüência, a presença de ligações π introduz rigidez nas moléculas. Em moléculas que têm ligações múltiplas e mais de uma estrutura de ressonância, como C_6H_6 , as ligações π são **deslocalizadas**, isto é, as ligações π estão espalhadas entre vários átomos.

Seção 9.7 A teoria do orbital molecular é outro modelo usado para descrever as ligações nas moléculas. Nesse modelo os elétrons existem em estados de energia permitidos chamados de **orbitais moleculares (OMs)**. Esses orbitais podem estar espalhados entre todos os átomos de uma molécula. Como um orbital atômico, um orbital molecular tem energia definida e pode acomodar dois elétrons de spins opostos. A combinação de

dois orbitais atômicos leva à formação de dois OMs, um de mais baixa energia e outro de mais alta, relativo à energia dos orbitais atômicos. O OM de menor energia concentra densidade de carga na região entre os núcleos e é chamado **orbital molecular ligante**. O OM de maior energia exclui os elétrons da região entre os núcleos e é chamado **orbital molecular antiligante**. A ocupação de orbitais moleculares ligantes favorece a formação da ligação, enquanto a ocupação do orbital molecular antiligante é desfavorável. Os OMs ligantes e antiligantes formados pela combinação de orbitais s são **orbitais moleculares sigma (σ)**; como as ligações σ , eles se localizam no eixo internuclear.

A combinação de orbitais atômicos e as energias relativas dos orbitais moleculares são mostradas por um **diagrama de nível de energia** (ou **orbital molecular**). Quando um número apropriado de elétrons é colocado nos OMs, podemos calcular a **ordem de ligação** de uma ligação, que é a metade da diferença entre o número de elétrons nos OMs ligantes e o número de elétrons nos OMs antiligantes. Uma ordem de ligação igual a 1 corresponde a uma ligação simples, e assim por diante. Ordens de ligação podem ser números fracionários.

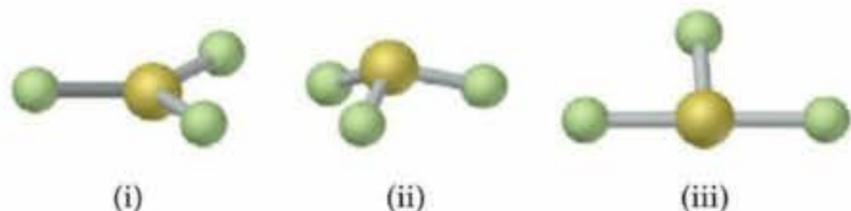
Seção 9.8 Os elétrons nos orbitais mais internos não contribuem para a ligação entre os átomos, assim uma descrição de orbital molecular geralmente precisa tão-somente de considerar os elétrons nos subníveis mais externos. No intuito de descrever os orbitais moleculares de uma molécula diatômica homonuclear do segundo período, precisamos considerar os OMs que podem ser formados pela combinação dos orbitais p . Os orbitais p que apontam diretamente para o outro podem formar OMs σ ligante e σ^* antiligante. Os orbitais p orientados perpendicularmente ao eixo internuclear combinam-se para formar **orbitais moleculares pi (π)**. Em moléculas diatômicas os orbitais moleculares π ocorrem como pares de OMs degenerados (de mesma energia) ligante e antiligante. Supõe-se que o OM ligante σ_{2p} tem menor energia que os OMs π_{2p} ligante devido a maior superposição. Essa ordem é invertida em B_2 , C_2 e N_2 por causa da interação entre os orbitais atômicos $2s$ e $2p$.

A descrição do orbital molecular das moléculas diatômicas do segundo período leva às ordens de ligação que estão de acordo com as estruturas de Lewis dessas moléculas. Além disso, o modelo determina corretamente que O_2 deve exibir **paramagnetismo**, atração de uma molécula pelo campo magnético relativa a elétrons desemparelhados. As moléculas nas quais todos os elétrons estão emparelhados exibem **diamagnetismo**, repulsão fraca do campo magnético.

Exercícios

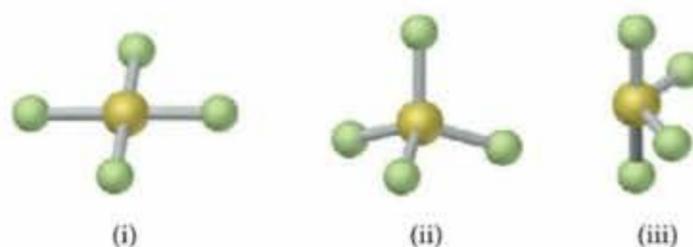
Formas moleculares; o modelo RPENV

- 9.1 As moléculas BF_3 e SO_3 são descritas como trigonais planas. Essa informação define completamente seus ângulos de ligação?
- 9.2 O metano (CH_4) e o íon perclorato (ClO_4^-) são descritos como tetraédricos. O que isso indica sobre seus ângulos de ligação?
- 9.3 (a) O que significa o termo *domínio de elétron*? (b) Explique de que modo os domínios de elétrons se comportam como os balões da Figura 9.5. Por que eles fazem isso?
- 9.4 (a) Como se determina o número de domínios de elétrons em uma molécula ou íon? (b) Qual é a diferença entre um *domínio de elétron ligante* e um *domínio de elétron não-ligante*?
- 9.5 Descreva a geometria de domínios de elétrons característica de cada um dos seguintes números de domínios de elétrons ao redor de um átomo central: (a) 3; (b) 4; (c) 5; (d) 6.
- 9.6 Indique o número de domínios de elétrons ao redor de um átomo central, dados os seguintes ângulos entre eles: (a) 120° ; (b) 180° ; (c) $109,5^\circ$; (d) 90° .
- 9.7 Qual é a diferença entre o arranjo e a geometria molecular de uma molécula? Use a molécula de amônia como exemplo em sua argumentação.
- 9.8 Uma molécula AB_3 é descrita como tendo um arranjo bipiramidal trigonal. Quantos domínios não-ligantes há no átomo A? Explique.
- 9.9 Dê o arranjo e a geometria molecular de uma molécula que tem os seguintes domínios de elétrons em seu átomo central: (a) quatro domínios ligantes e nenhum domínio não-ligante; (b) três domínios ligantes e dois domínios não-ligantes; (c) cinco domínios ligantes e um domínio não-ligante.
- 9.10 Quais são o arranjo e a geometria molecular de uma molécula que tem os seguintes domínios de elétrons em seu átomo central: (a) três domínios ligantes e nenhum domínio não-ligante; (b) três domínios ligantes e um domínio não-ligante; (c) dois domínios ligantes e três domínios não-ligantes.
- 9.11 Desenhe a estrutura de Lewis para cada um dos seguintes íons ou moléculas e determine seu arranjo e sua geometria molecular: (a) H_3O^+ ; (b) SCN^- ; (c) CS_2 ; (d) BrO_3^- ; (e) SeF_4 ; (f) ICl_4^- .
- 9.12 Dê o arranjo e a geometria molecular para as seguintes moléculas e íons: (a) N_2O (N central); (b) SO_3 ; (c) PCl_3 ; (d) NH_2Cl ; (e) BrF_5 ; (f) KrF_2 .
- 9.13 A figura a seguir mostra desenhos de bola e palito de três formas possíveis de uma molécula de AF_3 . (a) Para cada uma das formas, dê o arranjo no qual a geometria molecular é baseada. (b) Para cada forma, quantos domínios de elétrons não-ligantes existem no átomo A? (c) Qual(ais) dos seguintes elementos levará(ão) a uma molécula de AF_3 com a forma espacial de (ii): Li, B, N, Al, P ou Cl?

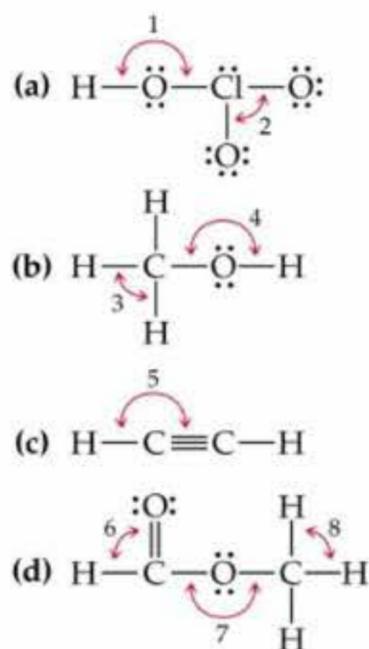


(d) Dê o nome de um elemento A que se espera levar à estrutura AF_3 mostrada em (iii). Explique seu raciocínio.

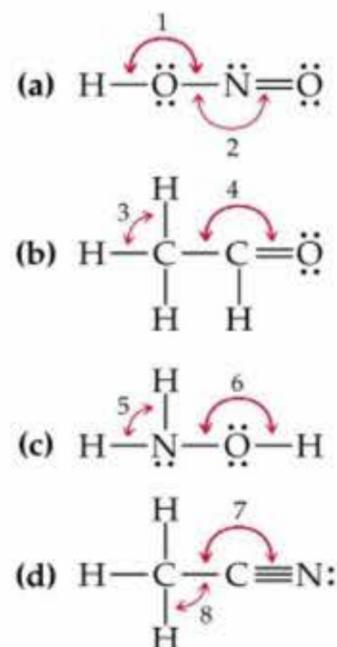
- 9.14 A figura seguinte contém desenhos de bola e palito de três formas possíveis de uma molécula AF_4 . (a) Para cada uma das formas, dê o arranjo no qual a geometria molecular é baseada. (b) Para cada forma, quantos domínios do elétron não-ligante existem no átomo A? (c) Qual(ais) dos seguintes elementos levará(ão) a uma molécula de AF_4 com a forma espacial de (iii)? Be, C, Se, Si, Xe. (d) Dê o nome de um elemento A que se espera levar à estrutura AF_4 mostrada em (i).



- 9.15 Dê os valores aproximados para os ângulos de ligação indicados nas seguintes moléculas:



- 9.16 Dê valores aproximados para os ângulos de ligação indicados nas seguintes moléculas:



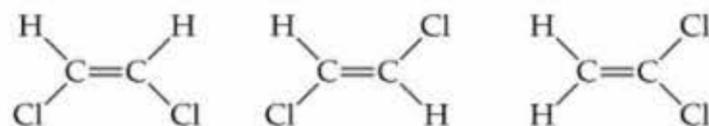
- 9.17 (a) Explique por que BrF_4^- é quadrático plano enquanto BF_4^- é tetraédrico? (b) Em qual dessas moléculas, CF_4 ou SF_4 , você acha que o ângulo de ligação real é mais próximo do ângulo ideal previsto pelo modelo RPENV? Explique resumidamente.
- 9.18 (a) Explique por que os seguintes íons têm diferentes ângulos de ligação: ClO_2^- e NO_2^- . Determine o ângulo de ligação em cada caso. (b) Sabendo que a necessidade espacial de um par de elétrons não-ligante é maior que

a de um par ligante, explique por que a molécula de XeF_2 é linear, e não angular.

- 9.19 As três espécies NH_2^- , NH_3 e NH_4^+ têm ângulos de ligação $\text{H} - \text{N} - \text{H}$ de 105° , 107° e 109° , respectivamente. Explique essa variação nos ângulos de ligação.
- 9.20 Determine a tendência no ângulo de ligação F (axial) — $\text{A} - \text{F}$ (equatorial) nas seguintes moléculas AF_n : PF_5 , SF_4 e ClF_3 .

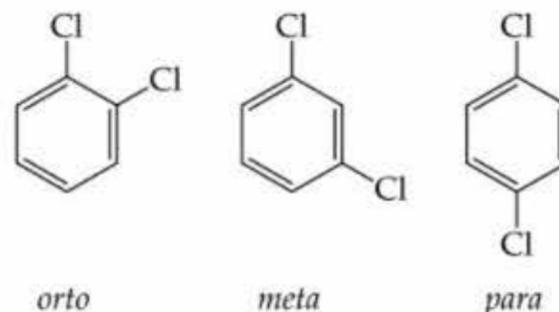
Polaridade e moléculas poliatômicas

- 9.21 SO_2 tem um momento de dipolo? Caso tenha, em qual direção o dipolo líquido aponta?
- 9.22 A molécula de H_2O é polar. Como isso oferece prova experimental de que a molécula não pode ser linear?
- 9.23 (a) Considere as moléculas de AF_3 no Exercício 9.13. Qual dessas terá um momento de dipolo diferente de zero? Explique. (b) Quais das moléculas do tipo AF_4 do Exercício 9.14 terão um momento de dipolo igual a zero?
- 9.24 (a) Quais condições devem ser satisfeitas para que uma molécula com ligações polares seja apolar? (b) Quais geometrias darão moléculas apolares para as geometrias AB_2 , AB_3 e AB_4 ?
- 9.25 Quais das seguintes moléculas são polares: BF_3 , CO , CF_4 , NCl_3 , ou SF_2 ?
- 9.26 Determine se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) IF ; (b) CS_2 ; (c) SO_3 ; (d) PCl_3 ; (e) SF_6 ; (f) IF_5 .
- 9.27 O dicloroetileno ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) tem três formas (isômeros), cada uma delas é uma substância diferente:



Descobriu-se experimentalmente que uma amostra pura de uma dessas substâncias tem um momento de dipolo igual a zero. Podemos determinar qual das três substâncias teve seu momento de dipolo medido?

- 9.28 O diclorobenzeno, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, existe em três diferentes formas (isômeros) chamadas *orto*, *meta* e *para*:



Qual dessas teria um momento de dipolo diferente de zero? Explique.

Superposição de orbital; orbitais híbridos

- 9.29 (a) Qual é o significado do termo *superposição de orbitais*? (b) Qual o significado de orbitais superpostos na teoria de ligação de valência? (c) Quais os dois conceitos fundamentais incorporados na teoria de ligação de valência?
- 9.30 Faça esboços ilustrando a superposição entre os seguintes orbitais em dois átomos: (a) o orbital $2s$ em cada um; (b) o orbital $2p_z$ em cada um (suponha que os átomos estejam no eixo z); (c) o orbital $2s$ em um e o orbital $2p_z$ outro.
- 9.31 Indique a hibridização e os ângulos de ligação associados com cada um dos seguintes arranjos: (a) linear; (b) tetraédrico; (c) trigonal plano; (d) octaédrico; (e) bipirâmide trigonal.
- 9.32 Qual é a designação para os orbitais híbridos formados a partir de cada uma das seguintes combinações de orbitais atômicos: (a) um s e dois p ; (b) um s , três p e um d ; (c) um s , três p e dois d ? Quais os ângulos característicos associados com cada um?

- 9.33 Desenhe a estrutura de Lewis para o íon SO_3^{2-} . Qual é o arranjo? Qual é a geometria molecular? Determine o ângulo de ligação $\text{O} - \text{S} - \text{O}$. Quais os orbitais híbridos que o enxofre usa na ligação?
- 9.34 Qual o número máximo de orbitais híbridos que um átomo de carbono pode formar? E o número mínimo? Explique brevemente.
- 9.35 (a) Começando pelo diagrama de orbital de um átomo de boro, descreva as etapas necessárias para construir orbitais híbridos apropriados para descrever a ligação em BF_3 . (b) Qual é o nome dado para os orbitais híbridos construídos em (a)? (c) Em uma origem, esboce os grandes lóbulos dos orbitais híbridos construídos no item (a). (d) Existem orbitais atômicos de valência em B que não sofrem hibridização? Em caso afirmativo, como eles estão orientados em relação aos orbitais híbridos?
- 9.36 (a) Começando pelo diagrama de orbital de um átomo de enxofre, descreva as etapas necessárias para cons-

truir orbitais híbridos apropriados para descrever a ligação em SF_2 . **(b)** Qual é o nome dado para os orbitais híbridos construídos em (a)? **(c)** Em uma origem, esboce os grandes lóbulos dos orbitais híbridos construídos no item (a). **(d)** O esquema de hibridização no item (a) seria apropriado para SF_4 ? Explique.

Ligações múltiplas

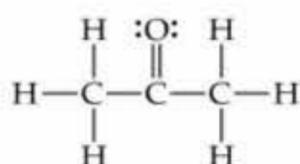
9.39 **(a)** Esboce uma ligação σ construída a partir de orbitais p . **(b)** Esboce uma ligação π construída a partir de orbitais p . **(c)** Qual geralmente é mais forte, uma ligação σ ou π ? Explique.

9.40 **(a)** Se os orbitais atômicos de valência de um átomo são hibridizados sp , quantos orbitais p não-hibridizados permanecem no nível de valência? Quantas ligações π o átomo pode formar? **(b)** Quantas ligações σ e π geralmente fazem parte de uma ligação tripla? **(c)** De que modo ligações múltiplas trazem rigidez às moléculas?

9.41 **(a)** Desenhe as estruturas de Lewis para o metano (CH_4) e o formaldeído (H_2CO). **(b)** Qual é a hibridização no átomo de carbono no CH_4 e em H_2CO ? **(c)** O átomo de carbono em CH_4 não pode participar de uma ligação múltipla, enquanto em H_2CO ele pode. Explique essa observação utilizando a hibridização no átomo de carbono.

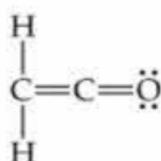
9.42 Os átomos de nitrogênio em N_2 participam da ligação múltipla, enquanto na hidrazina, N_2H_4 , eles não participam. Como você pode explicar essa observação considerando a hibridização nos átomos de nitrogênio nas duas moléculas?

9.43 A acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, solvente orgânico muito comum, é o principal componente de alguns removedores de esmalte de unhas. Sua estrutura de Lewis é:



(a) Qual é o número total de elétrons de valência na molécula de acetona? **(b)** Quantos elétrons de valência são usados para fazer ligações σ na molécula? **(c)** Quantos elétrons de valência são usados para fazer ligações π na molécula? **(d)** Quantos elétrons de valência permanecem em pares não-ligantes na molécula? **(e)** Qual é a hibridização no átomo central de carbono da molécula?

9.44 A molécula orgânica *ceteno*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, tem a seguinte estrutura de Lewis:



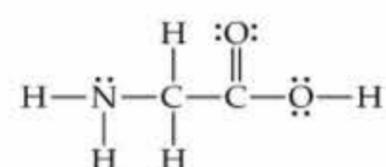
(a) Qual é a hibridização em cada um dos átomos de carbono da molécula? **(b)** Qual é o número total de elé-

9.37 Indique o conjunto de orbitais híbridos usado pelo átomo central em cada um dos seguintes íons e moléculas: **(a)** BCl_3 ; **(b)** AlCl_4^- ; **(c)** CS_2 ; **(d)** KrF_2 ; **(e)** PF_6^- .

9.38 Qual o conjunto de orbitais híbridos usado pelo átomo central em cada um dos seguintes íons e moléculas: **(a)** SiCl_4 ; **(b)** HCN ; **(c)** SO_3 ; **(d)** ICl_2^- ; **(e)** BrF_4^- ?

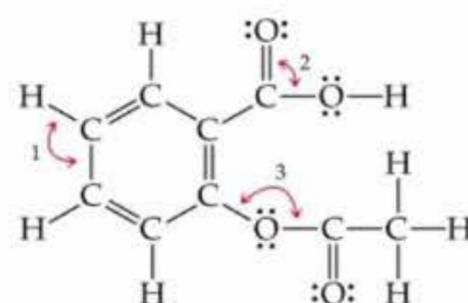
trons de valência no ceteno? **(c)** Quantos dos elétrons de valência são usados para fazer ligações σ na molécula? **(d)** Quantos elétrons de valência são usados para fazer ligações π ? **(e)** Quantos elétrons de valência permanecem em pares não-ligantes na molécula?

9.45 Considere a estrutura de Lewis para a glicina, o mais simples aminoácido:



(a) Quais são os ângulos de ligação aproximados ao redor de cada um dos átomos de carbono, e quais são as hibridizações dos orbitais em cada um deles? **(b)** Quais são as hibridizações dos orbitais nos dois oxigênios e no átomo de nitrogênio, e quais são os ângulos de ligação aproximados no nitrogênio? **(c)** Qual é o número total de ligações σ na molécula inteira? Qual é o número total de ligações π ?

9.46 O composto com a seguinte estrutura de Lewis é o ácido acetilsalicílico, mais conhecido como aspirina:



(a) Quais são os valores aproximados dos ângulos de ligação rotulados como 1, 2 e 3? **(b)** Quais orbitais híbridos são usados ao redor do átomo central de cada um desses ângulos? **(c)** Quantas ligações σ existem na molécula?

9.47 **(a)** Qual é a diferença entre uma ligação π localizada e uma deslocalizada? **(b)** Como você pode determinar se uma molécula ou um íon exibirá uma ligação π deslocalizada? **(c)** A ligação π em NO_2^- é localizada ou deslocalizada?

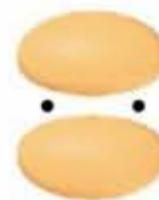
9.48 **(a)** Escreva uma estrutura de Lewis única para SO_3 e determine a hibridização no átomo de S. **(b)** Há outras estruturas de Lewis equivalentes para a molécula? **(c)** Você esperaria que o SO_3 exibisse ligação π deslocalizada? Explique.

Orbitais moleculares

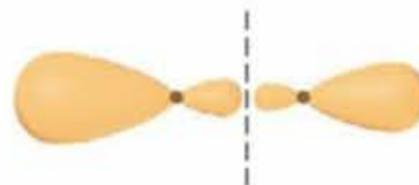
- 9.49 (a) Quais são as similaridades e as diferenças entre orbitais atômicos e orbitais moleculares? (b) Por que o orbital molecular ligante de H_2 está com energia mais baixa do que o elétron em um átomo de hidrogênio? (c) Quantos elétrons podem ser colocados dentro de cada OM de uma molécula?
- 9.50 (a) Por que o orbital molecular antiligante do H_2 está com energia mais alta que o elétron em um átomo de hidrogênio? (b) O princípio de exclusão de Pauli (Seção 6.7) se aplica aos OMs? Explique. (c) Se dois orbitais p de um átomo se combinam com dois orbitais p de outro, quantos OMs serão formados? Explique.
- 9.51 Considere o íon H_2^+ . (a) Esboce os orbitais moleculares do íon e desenhe seu diagrama de nível de energia. (b) Quantos elétrons há no íon H_2^+ ? (c) Escreva a configuração eletrônica do íon em termos de seus OMs. (d) Qual é a ordem de ligação no H_2^+ ? (e) Suponha que o íon seja excitado pela luz para que um elétron se mova de um OM de baixa energia para um de alta. Você espera que o íon H_2^+ no estado excitado fique estável ou se desintegre? Explique.
- 9.52 (a) Esboce os orbitais moleculares do íon H_2^- e desenhe o respectivo diagrama de nível de energia. (b) Escreva a configuração eletrônica do íon em termos de seus OMs. (c) Calcule a ordem de ligação em H_2^- . (d) Suponha que o íon seja excitado pela luz, para que um elétron se mova de um orbital molecular de menor energia para um de maior. Você espera que o íon H_2^- no estado excitado fique estável? Explique.
- 9.53 (a) Esboce os orbitais moleculares σ e σ^* que possam resultar da combinação de dois orbitais atômicos $2p_z$. (b) Esboce os OMs π e π^* que resultam da combinação de dois orbitais atômicos $2p_x$. (c) Coloque os OMs dos itens (a) e (b) em ordem crescente de energia, supondo que não haja mistura de orbitais $2s$ e $2p$.
- 9.54 (a) Qual é a probabilidade de se encontrar um elétron no eixo internuclear se o elétron ocupa um orbital molecular π ? (b) Para uma molécula diatômica homonuclear, quais as similaridades e as diferenças existentes entre o OM π_{2p} resultante dos orbitais atômicos $2p_x$ e o OM π_{2p} resultante dos orbitais atômicos $2p_y$? (c) Por que os OMs π_{2p} são de energia do que os OMs π_{2p}^* ?
- 9.55 (a) Quais são as relações entre ordem de ligação, comprimento de ligação e energia de ligação? (b) De acordo com a teoria de orbital molecular, poder-se-ia esperar que Be_2 ou Be_2^+ existissem? Explique.
- 9.56 Explique o seguinte: (a) o íon *peróxido*, O_2^{2-} , tem uma ligação mais longa que o íon *superóxido*, O_2^- . (b) As propriedades magnéticas de B_2 são coerentes com o fato de os OMs π_{2p} serem mais baixos em energia que o OM σ_{2p} .
- 9.57 (a) O que significa o termo *diamagnetismo*? (b) Como uma substância diamagnética responde a um campo magnético? (c) Quais dos seguintes íons são diamagnéticos: N_2^{2-} , O_2^{2-} , Be_2^{2+} ou C_2^- ?
- 9.58 (a) O que significa o termo *paramagnetismo*? (b) Como se pode determinar experimentalmente se uma substância

é paramagnética? (c) Quais dos seguintes íons são paramagnéticos: O_2^+ , N_2^{2-} e Li_2^+ , O_2^{2-} ? Se o íon é paramagnético, quantos elétrons desemparelhados ele possui?

- 9.59 Usando as figuras 9.36 e 9.41 como guia, dê a configuração eletrônica do orbital molecular para cada um dos seguintes cátions: (a) B_2^+ ; (b) Li_2^+ ; (c) N_2^+ ; (d) Ne_2^{2+} . Em cada caso, indique se a adição de um elétron ao íon aumentaria ou diminuiria a ordem de ligação da espécie.
- 9.60 Se supusermos que os diagramas de níveis de energia para moléculas homonucleares diatômicas mostradas na Figura 9.38 possam ser aplicados para íons e moléculas heteronucleares diatômicas, determine a ordem de ligação e o comportamento magnético dos seguintes: (a) CO ; (b) NO^- ; (c) OF^+ ; (d) NeF^+ .
- 9.61 Determine as configurações eletrônicas para CN^+ , CN e CN^- . Calcule a ordem de ligação para cada um e indique quais são paramagnéticos.
- 9.62 (a) A molécula de óxido nítrico, NO , perde facilmente um elétron para formar o íon NO^+ . Por que isso é coerente com a estrutura eletrônica de NO ? (b) Determine a ordem dos comprimentos da ligação $N-O$ em NO , NO^+ e NO^- e descreva as propriedades magnéticas de cada um. (c) Quais moléculas diatômicas homonucleares neutras são isoeletrônicas dos íons NO^+ e NO^- (mesmo número de elétrons)?
- [9.63] Considere os orbitais moleculares da molécula de P_2 . (Suponha que os OMs de moléculas diatômicas do terceiro período da tabela periódica sejam iguais aos do segundo período.) (a) Quais orbitais atômicos de valência de P são usados para construir os OMs de P_2 ? (b) A figura que segue mostra um esboço de um dos OMs para P_2 . Qual é o nome desse OM? (c) Para a molécula de P_2 , quantos elétrons ocupam o OM da figura? (d) É esperado que P_2 seja diamagnético ou paramagnético? Explique.

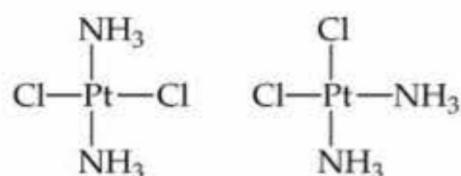


- [9.64] A molécula brometo de iodo, IBr , é um *composto inter-halogênio*. Suponha que os orbitais moleculares de IBr sejam iguais à molécula diatômica homonuclear F_2 . (a) Quais orbitais atômicos de valência de I e de Br são usados para construir os OMs de IBr ? (b) Qual é a ordem de ligação da molécula de IBr ? (c) Um dos OMs de IBr é esboçado na figura que acompanha o exercício. Por que as contribuições de orbitais atômicos para este OM são diferentes em tamanho? (d) Qual é o nome deste OM? (e) Para a molécula de IBr , quantos elétrons ocupam o OM?



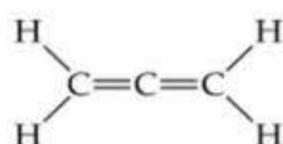
Exercícios adicionais

- 9.65 Determine a geometria molecular de (a) H_2Se ; (b) PCl_4^+ ; (c) NO_2^- ; (d) BrF_3 ; (e) I_3^- .
- 9.66 (a) Qual é a base física para o modelo RPENV? (b) Ao aplicarmos o modelo RPENV, contamos uma ligação dupla ou tripla como um domínio único do elétron. Como se justifica isso?
- 9.67 As moléculas SiF_4 , SF_4 e XeF_4 têm todas fórmulas moleculares do tipo AF_4 , mas as moléculas têm diferentes geometrias moleculares. Determine a forma espacial de cada molécula e explique por que as formas espaciais são diferentes.
- [9.68] Os vértices de um tetraedro correspondem a quatro ângulos alternados de um cubo. Utilizando a geometria analítica, demonstre que o ângulo realizado pela conexão de dois dos vértices a um ponto no centro do cubo é $109,5^\circ$, o ângulo característico para moléculas tetraédricas.
- 9.69 A partir das estruturas de Lewis, determine o número de ligações σ e π em cada um dos seguintes íons ou moléculas: (a) CO_2 ; (b) íon tiocianato, NCS^- ; (c) formaldeído, H_2CO ; (d) ácido fórmico, $\text{HCO}(\text{OH})$, que tem um átomo de H e dois átomos de O ligados a C.
- 9.70 A molécula de ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$, dá ao leite azedo gosto desagradável. Desenhe a estrutura de Lewis para a molécula, supondo que o carbono sempre forme quatro ligações em seus compostos estáveis. Quantas ligações π e σ há na molécula? Qual é a hibridização dos orbitais atômicos em volta do átomo de carbono associado com a ligação mais curta? Quais são os ângulos de ligação aproximados ao redor de cada átomo de carbono na molécula?
- 9.71 A molécula de PF_3 tem um momento de dipolo de 1,03 D, mas BF_3 tem um momento de dipolo igual a zero. Como você pode explicar essa diferença?
- 9.72 Há dois compostos de fórmula $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$:



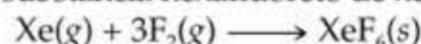
O composto à direita, a *cisplatina*, é usado em terapia de câncer. Os dois compostos têm geometria quadrática plana. Qual composto tem um momento de dipolo diferente de zero?

- [9.73] Os comprimentos de ligação O — H na molécula de água (H_2O) são de 0,96 Å, e o ângulo H — O — H é de $104,5^\circ$. O momento de dipolo da molécula de água é de 1,85 D. (a) Em quais direções os dipolos de ligação das ligações O — H apontam? Em qual direção o vetor do momento de dipolo da molécula de água aponta? (b) Calcule a magnitude do dipolo de ligação das ligações O — H. (*Observe:* Você precisará usar adição vetorial para fazer isso.) (c) Compare sua resposta do item (b) com os momentos de dipolo dos haletos de hidrogênio (Tabela 8.3). Sua resposta está de acordo com a eletronegatividade relativa do oxigênio?
- [9.74] A estrutura de Lewis para o aleno é:



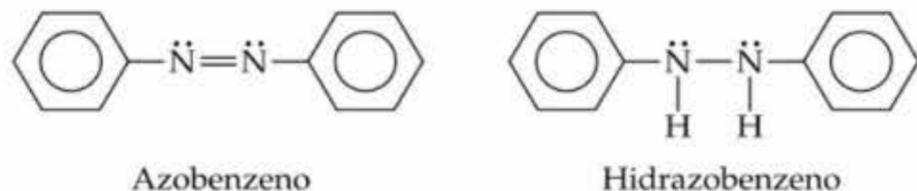
Faça um esboço da estrutura desta molécula que seja igual à Figura 9.27. Além disso, responda às três questões a seguir: (a) a molécula é plana? (b) Ela tem um momento de dipolo diferente de zero? (c) A ligação no aleno seria descrita como deslocalizada? Explique.

- [9.75] A reação de três moléculas de gás flúor com um átomo de Xe produz a substância hexafluoreto de xenônio, XeF_6 :



- (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para XeF_6 . (b) Se você tentar usar o modelo RPENV para determinar a geometria molecular de XeF_6 , encontrará um problema. Qual é esse problema? (c) O que você poderia fazer para resolver a dificuldade encontrada no item (b)? (d) Sugira um esquema de hibridização para o átomo Xe em XeF_6 . (e) A molécula IF_7 tem uma estrutura bipiramidal pentagonal (cinco átomos de flúor equatoriais nos vértices do pentágono regular e dois átomos de flúor axiais). Com base na estrutura de IF_7 , sugira uma estrutura para XeF_6 .
- [9.76] O íon azida, N_3^- , é linear com duas ligações N — N de comprimentos iguais, 1,16 Å. (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o íon azida. (b) De acordo com a Tabela 8.5, o comprimento da ligação N — N observado é coerente com sua estrutura de Lewis? (c) Qual esquema de hibridização esperado para cada um dos átomos de nitrogênio em N_3^- ? (d) Mostre quais orbitais hibridizados e não-hibridizados estão envolvidos na formação das ligações σ e π em N_3^- . (e) Observa-se frequentemente que as ligações σ que envolvem um orbital híbrido sp são mais curtas que as que envolvem somente orbitais híbridos sp^2 ou sp^3 . Você pode propor uma justificativa para isso? Essa observação é aplicável aos comprimentos de ligação observados para N_3^- ?
- [9.77] No ozônio, O_3 , os dois átomos de oxigênio nas extremidades da molécula são equivalentes entre si. (a) Qual é a melhor escolha para um esquema de hibridização para os átomos no ozônio? (b) Para uma das formas de ressonância do ozônio, quais dos orbitais são usados para fazer ligações e quais são usados para acomodar pares de elétrons não-ligantes? (c) Quais dos orbitais podem ser usados para deslocalizar os elétrons π ? (d) Quantos elétrons estão deslocalizados no sistema π do ozônio?
- 9.78 O butadieno, C_4H_6 , é uma molécula plana que tem os seguintes comprimentos de ligação carbono-carbono:
- $$\text{H}_2\text{C} \underset{1,34 \text{ \AA}}{=} \text{CH} \text{---} \underset{1,48 \text{ \AA}}{\text{---}} \text{CH} \underset{1,34 \text{ \AA}}{=} \text{CH}_2$$
- (a) Determine os ângulos de ligação ao redor de cada um dos átomos de carbono e faça um esboço da molécula. (b) Compare os comprimentos de ligação aos comprimentos médios de ligação listados na Tabela 8.5. Você pode explicar quaisquer diferenças?
- 9.79 Usando a teoria do orbital molecular, determine qual das seguintes moléculas diatômicas será uma espécie estável: N_2^{2-} , O_2^{2-} ou F_2^{2-} .
- 9.80 Escreva a configuração eletrônica para o primeiro estado excitado de N_2 (isto é, o estado com o elétron de energia maior movido para o próximo nível de energia disponível). Quais diferenças você espera nas propriedades do N_2 em seu estado fundamental e em seu primeiro estado excitado?

[9.81] Corantes azo são corantes orgânicos usados em muitas aplicações, como para tingir tecidos. Muitas tinturas azo são derivadas da substância orgânica *azobenzeno*, $C_{12}H_{10}N_2$. Uma substância estritamente relacionada é o *hidrazobenzeno*, $C_{12}H_{12}N_2$. As estruturas de Lewis dessas duas substâncias são as seguintes:



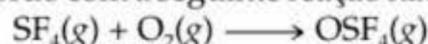
(Lembre-se da notação simplificada usada para moléculas orgânicas.)

(a) Qual é a hibridização no átomo de N em cada uma das substâncias? (b) Quantos orbitais atômicos não-hibridizados existem nos átomos de N e de C em cada uma das substâncias? (c) Determine os ângulos N — N — C em cada uma das substâncias. (d) O azobenzeno é conhecido por ter maior deslocalização de seus elétrons π do que o hidrazobenzeno. Fale sobre essa afirmação considerando suas respostas para os itens (a) e (b). (e) Todos os átomos do azobenzeno repousam em um plano, não acontecendo o mesmo com os do hidrazobenzeno. Essa observação é consistente com a afirmação no item (d)? (f) O azobenzeno é de cor vermelho-alaranjada intensa, enquanto o hidrazobenzeno é quase incolor. Fale sobre essa observação com base no quadro “A química no trabalho”, sobre corantes orgânicos.

Exercícios cumulativos

9.82 Um composto constituído de 2,1% H, 29,8% N e 68,1% O tem massa molar de aproximadamente 50 g/mol. (a) Qual é a fórmula molecular do composto? (b) Qual é sua estrutura de Lewis se H está ligado a O? (c) Qual é a geometria da molécula? (d) Qual é a hibridização dos orbitais ao redor do átomo de N? (e) Quantas ligações σ e quantas π existem na molécula?

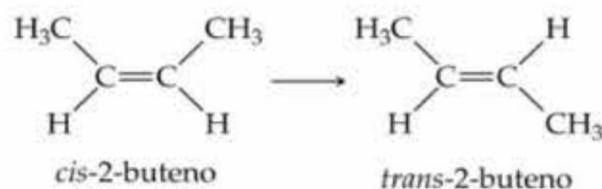
9.83 O tetrafluoreto de enxofre (SF_4) reage vagarosamente com O_2 para formar monóxido de tetrafluoreto de enxofre (OSF_4) de acordo com a seguinte reação não balanceada:



O átomo de O e os quatro átomos de F em OSF_4 estão ligados a um átomo de S central. (a) Faça o balanceamento da equação. (b) Escreva uma estrutura de Lewis para OSF_4 na qual as cargas formais de todos os átomos seja zero. (c) Use as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para calcular a entalpia da reação. Ela é endotérmica ou exotérmica? (d) Determine o arranjo de OSF_4 e escreva duas possíveis geometrias moleculares para a molécula baseada nesse arranjo. (e) Qual das geometrias moleculares do item (d) é mais provável de ser observada para a molécula? Explique.

[9.84] Os trialeto de fósforo (PX_3) mostram a seguinte variação no ângulo de ligação X — P — X: PF_3 , $96,3^\circ$; PCl_3 , $100,3^\circ$; PBr_3 , $101,0^\circ$; PI_3 , 102° . A tendência é geralmente atribuída à variação na eletronegatividade do halogênio. (a) Supondo que todos os domínios do elétron exibam a mesma repulsão, qual valor do ângulo X — P — X é previsto pelo modelo RPENV? (b) Qual é a tendência geral do ângulo X — P — X com o aumento da eletronegatividade? (c) Usando o modelo RPENV, explique a tendência observada no ângulo X — P — X com a variação da eletronegatividade de X. (d) Com base em sua resposta ao item (c), determine a estrutura de $PBrCl_4$.

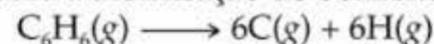
[9.85] A molécula 2-buteno, C_4H_8 , pode sofrer certa variação geométrica chamada *isomerização cis-trans*:



Como abordado no quadro “A química e a vida” a respeito da química da visão, tais transformações podem ser induzidas por luz e são a chave para a visão humana. (a) Qual é a hibridização nos dois átomos de carbono centrais de 2-buteno? (b) A isomerização ocorre por rotação ao redor da ligação central C — C. Em relação à Figura 9.31, explique por que a ligação π entre os dois átomos de carbono centrais é destruída pela metade por meio da rotação de *cis*- para *trans*-2-buteno. (c) Com base nas entalpias médias de ligação (Tabela 8.4), qual a energia por molécula que deve ser fornecida para quebrar a ligação π C — C? (d) Qual é o maior comprimento de onda de luz que fornecerá fótons de energia suficiente para quebrar a ligação π C — C e causar a isomerização? (e) O comprimento de onda em sua resposta do item (d) está na porção visível do espectro eletromagnético? Comente sobre a importância deste resultado para a visão humana.

9.86 (a) Compare as entalpias de ligação (Tabela 8.4) das ligações simples, duplas e triplas carbono-carbono para deduzir uma contribuição média de ligação π para a entalpia. Que fração de uma ligação simples essa quantidade representa? (b) Faça uma comparação similar das ligações nitrogênio-nitrogênio. O que você observa? (c) Escreva as estruturas de Lewis de N_2H_4 , N_2H_2 e N_2 , e determine a hibridização ao redor do nitrogênio em cada caso. (d) Proponha uma razão para a grande diferença em suas observações nos itens (a) e (b).

9.87 Use as entalpias médias de ligação (Tabela 8.4) para calcular o ΔH para a atomização do benzeno, C_6H_6 :



Compare esse valor com o obtido pelo uso de dados de ΔH_f° fornecidos no Apêndice C e pela lei de Hess. A que você atribui a grande discrepância nos dois valores?

[9.88] Tanto para átomos como para moléculas, as energias de ionização (Seção 7.4) estão relacionadas às energias dos orbitais: quanto mais baixa a energia do orbital, maior a energia de ionização. A primeira energia de ionização de uma molécula é, portanto, a medida da energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO; veja o quadro “A química no trabalho”, sobre corantes orgânicos). As

primeiras energias de ionização de várias moléculas diatômicas são dadas em elétron-volts na seguinte tabela:

Molécula	I_1 (eV)
H ₂	15,4
N ₂	15,6
O ₂	12,1
F ₂	15,7

(a) Converta essas energias de ionização em kJ/mol. (b) No mesmo papel quadriculado, represente I_1 para os átomos de H, N, O e F (Figura 7.10) e I_1 para as moléculas listadas. (c) As energias de ionização das moléculas seguem as mesmas tendências periódicas das energias de ionização dos átomos? (d) Use diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares para explicar as tendências nas energias de ionização das moléculas.

[9.89] Muitos compostos de metais de transição de metal contêm ligações diretas entre átomos de metal. Vamos supor que o eixo z seja definido como o eixo de ligação me-

tal-metal. (a) Qual dos orbitais $3d$ (Figura 6.21) pode ser usado para fazer uma ligação σ entre átomos de metal? (b) Esboce os OMs ligantes σ_{3d} e antiligantes σ_{3d}^* . (c) Esboce o diagrama de níveis de energia para a molécula Sc₂, supondo que apenas o orbital $3d$ do item (a) seja importante. (d) Qual é a ordem de ligação em Sc₂?

[9.90] Como mencionado na Seção 7.8, a química do astatínio (At) é muito menos desenvolvida que a dos outros halogênios. (a) Na tabela periódica a massa atômica de At é dada como (210). Por que os parênteses são usados? De que modo essa nomenclatura está relacionada à dificuldade de se estudar o astatínio? (b) Escreva a configuração eletrônica completa para o átomo neutro de At. (c) Apesar de At₂ não ser conhecido, o composto inter-halogênio AtI foi caracterizado. Era esperado que esse composto tivesse uma ligação covalente, covalente polar ou iônica? Explique. (d) A reação do AtI com I⁻ forma o íon AtI₂⁻. Use o método RPENV para determinar a geometria desse íon. (e) Suponha que construamos os orbitais moleculares da molécula desconhecida At₂. Qual é a ordem de ligação prevista para a molécula? Que tipo de OM é o orbital molecular mais alto ocupado da molécula?