

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

7.3.14 – Propriedades da função de onda do elétron

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

- (a) A função deve ser contínua.
- (b) A função deve ser finita.
- (c) A função deve ser unívoca.

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

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

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

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

7.3.15 – A equação de Schrödinger e o átomo de hidrogênio

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

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

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

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

7.3.16 – A função de onda e o princípio de incerteza

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

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

$$P \propto \Psi^2 \quad (\text{Equação 22})$$

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

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

sendo k a constante de proporcionalidade.

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

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

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

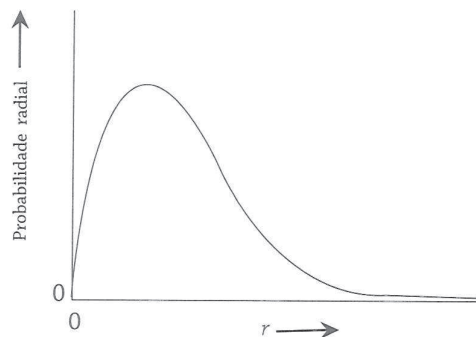


FIGURA 23 – Distribuição da probabilidade radial para um elétron 1s

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

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

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

Referências bibliográficas

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

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

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

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

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

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

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

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

Os orbitais atômicos e a configuração eletrônica

Objetivos:

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

8.1 OS ORBITAIS ATÔMICOS

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

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

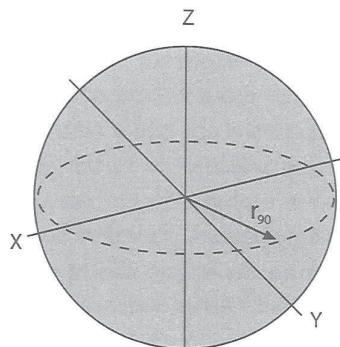


FIGURA 24 – Superfície da esfera a qual engloba 90% de probabilidade de encontrar o elétron descrito pela Equação 21.

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

8.2 OS NÚMEROS QUÂNTICOS

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

$$f(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m \theta. \text{ Suponhamos que } \theta = 30^\circ \text{ e que } m = \frac{1}{2}; \text{ nesse}$$

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

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

8.2.1 – O número quântico principal

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

8.2.2 – O número quântico azimutal ou secundário

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

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

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

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

8.2.3 – O número quântico magnético

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

8.2.4 – O número quântico spin

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

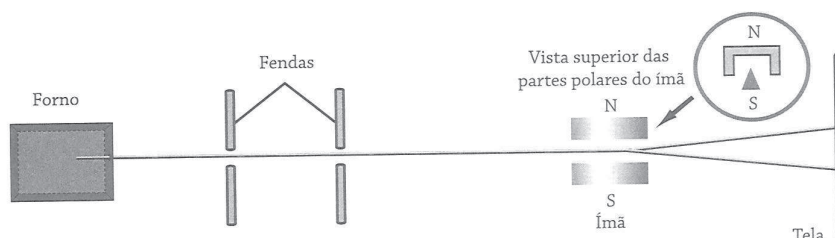


FIGURA 25 – Experiência de Stern-Gerlach que mostrou a existência do spin eletrônico

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

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

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

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

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

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

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

Os quatro números quânticos vistos identificam um elétron.

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

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

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

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

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

8.2.5 – Diagramas de superfícies-limite para os orbitais

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

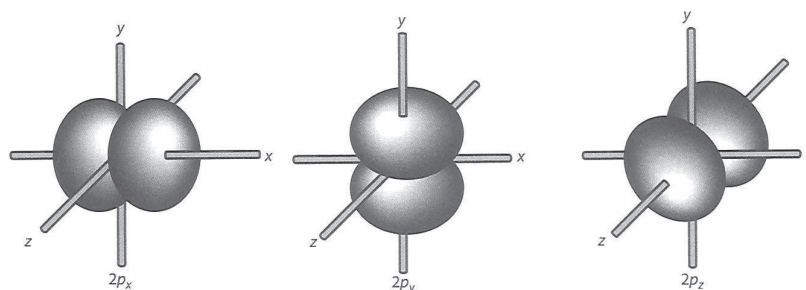


FIGURA 26 – Superfícies-limite dos três orbitais $2p$

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

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

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

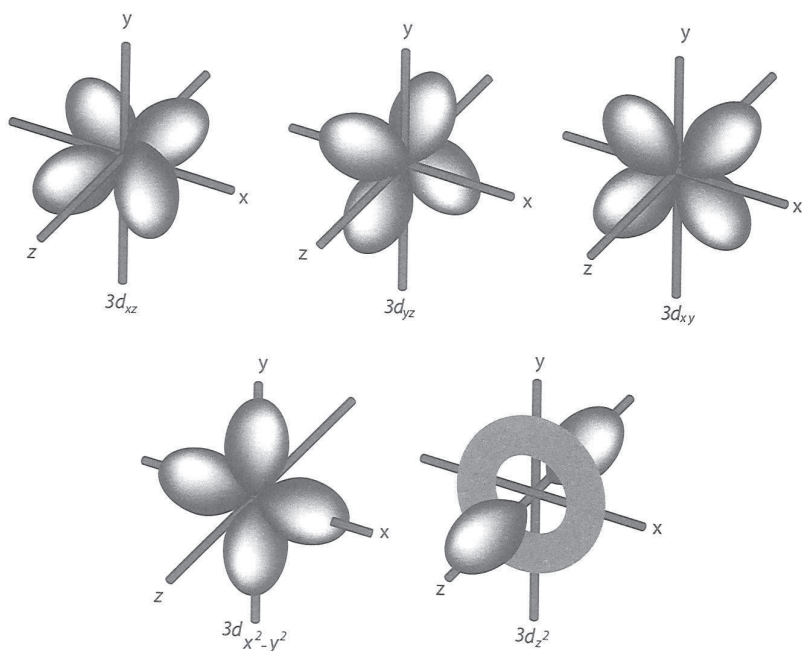


FIGURA 27 – Superfícies-limite dos cinco orbitais d

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

8.2.6 – Os números quânticos e os nós

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

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

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

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

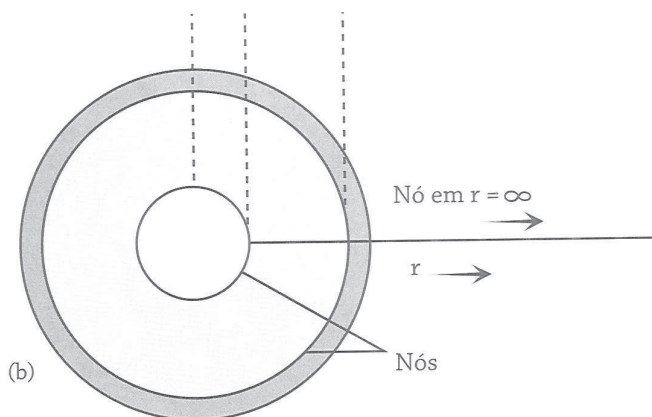


FIGURA 28 – Seção transversal da superfície-limite do orbital $3s$

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

8.3 ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

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

8.3.1 – O princípio da edificação

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

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

8.3.2 – O princípio da exclusão de Pauli

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

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

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

8.3.3 – O princípio de Hund ou da multiplicidade máxima

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

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

8.4 A ORDEM DOS NÍVEIS DE ENERGIA

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

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

- (1) Os elétrons preenchem os orbitais na ordem dos valores crescentes de " $n+l$ ".
- (2) Se houver dois orbitais com o mesmo valor de " $n+l$ ", os elétrons ocupam primeiro o orbital de menor n .

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

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

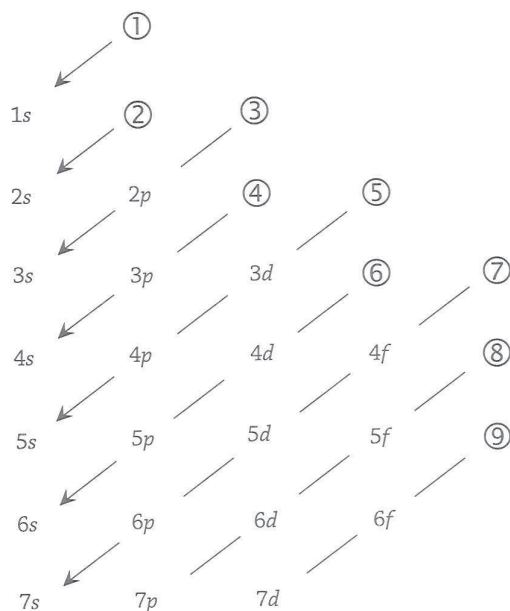


FIGURA 29 – Guia para a ordem de preenchimento de elétrons nos orbitais atômicos

Essa ordem foi apresentada por Therald Moeller após analisar as energias dos orbitais. É importante saber que esse esquema não contradiz a natureza probabilística do modelo atômico. O fato de o orbital $4s$ aparecer antes do $3d$ não significa que o nível $3d$ é o mais externo. De fato, ao aplicar certa quantidade de energia, o primeiro elétron que deixa o átomo é o do nível mais externo, $4s$, como será discutido adiante.

Para usar o diagrama, principia-se em $1s$ e seguem-se as setas de $n+l$ crescentes.

8.4.1 – Configurações eletrônicas no estado fundamental

As configurações eletrônicas do átomo no estado fundamental, ou estado de menor energia, podem ter três notações: a notação *espectroscópica*, a notação *cerne do gás nobre* e a notação *diagramas de orbitais*.

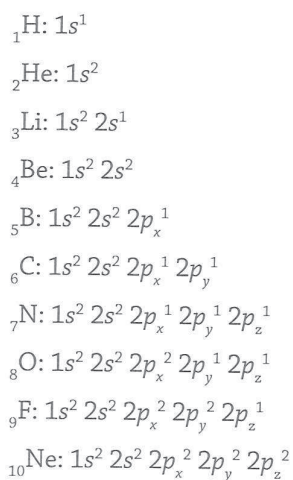
8.4.2 – Configuração eletrônica e a notação espectroscópica

Na notação espectroscópica, escrevemos $n\ell^x$, em que o sobrescrito x é o número de elétrons naquele orbital em particular.

A configuração eletrônica do ${}_1\text{H}$ (${}_1\text{H}$ significa que o número atômico, Z , do elemento neste caso é 1), segundo a notação *espectroscópica* e as regras já discutidas, é: ${}_1\text{H}: 1s^1$.

Alguns autores adotam a convenção de escrever $1s$ ao invés de $1s^1$; neste texto adotaremos a convenção de escrever o sobrescrito 1, quando for o caso.

Vejamos no quadro as configurações do H ao Ne, segundo a notação espectroscópica.



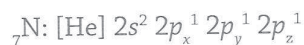
Um exame dessa seqüência mostra-nos como os elétrons foram adicionados no orbital $2p$: um elétron “por vez” é adicionado a cada orbital, e não aos pares, de acordo com a regra de Hund. Consideremos, também, que a ordem de preenchimento dos orbitais p não segue, necessariamente, a seqüência alfabética x , y e z ; isso é apenas uma convenção, já que os três orbitais p têm a mesma energia e, portanto, não existe uma ordem de preenchimento preestabelecida. O mesmo também é válido para os cinco orbitais d e os sete orbitais f .

$1s^2$ deve ser lido “um esse dois”, e não “um esse ao quadrado”. O dois não é um expoente matemático.

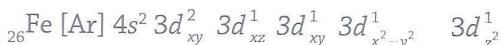
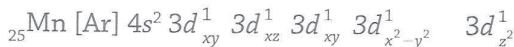
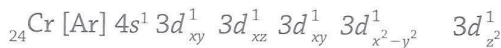
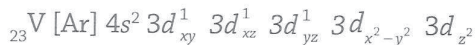
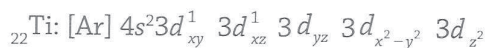
8.4.3 – Configuração eletrônica e a notação do cerne do gás nobre

A notação do cerne do gás nobre consiste em colocar o símbolo do gás inerte entre colchetes, representando a sua configuração eletrônica, e, a seguir, consiste apenas em acrescentar o nível energético mais externo, denominado *camada de valência*. Cerne de um átomo qualquer é o núcleo acrescido de todos os elétrons, exceto os elétrons da camada de valência.

Como veremos mais adiante, a denominada camada de valência corresponde aos elétrons que ocupam os orbitais de maior energia de um átomo. Vejamos os exemplos a seguir



Notemos que, em todos os casos anteriores, escrevemos por extenso apenas a configuração eletrônica da camada de valência que possui o maior n . Notemos, também, que a camada de valência comporta um único número quântico principal n ; no entanto, a camada de valência de alguns elementos comporta dois valores para os números quânticos principais, a saber, a configuração eletrônica da camada de valência está constituída por $ns (n-1)d$. Como veremos mais adiante, estes são os chamados elementos de transição. Vejamos alguns exemplos.

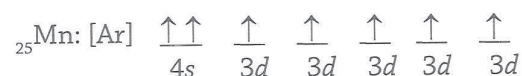
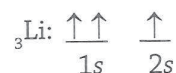
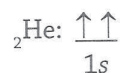


Observemos que a camada de valência está constituída pelos orbitais $4s$ e $3d$, e que o princípio da construção, o princípio de Hund e o princípio de Pauli continuam sendo respeitados; no entanto, vemos que há as exceções para ${}_{24}\text{Cr}$ e ${}_{29}\text{Cu}$. Se tivéssemos seguido a ordem geral, deveríamos ter escrito ${}_{24}\text{Cr [Ar] } 4s^2 3d_{xy}^1 3d_{xz}^1 3d_{yz}^1 3d_{x^2-y^2}^1 3d_{z^2}^1$ mas, consideremos que, neste caso, o acréscimo de mais um elétron nos orbitais $3d$, aumenta o número de elétrons desemparelhados de quatro para seis, de acordo com a regra de Hund. A perda de estabilidade causada pela promoção de um elétron do orbital $4s$ (de menor energia) para um $3d$ (de maior energia) é compensada pela diminuição da repulsão eletrostática devida à remoção de um elétron emparelhado no orbital $4s$. No caso do ${}_{29}\text{Cu}$, se tivéssemos seguido a ordem geral, deveríamos ter escrito ${}_{29}\text{Cu [Ar] } 4s^2 3d_{xy}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz}^2 3d_{x^2-y^2}^2 3d_{z^2}^1$, porém, a configuração eletrônica, experimentalmente observada, apresenta todos os orbitais d completamente preenchidos, ficando o orbital $4s$ com um elétron desemparelhado. Nesse caso, a regra de Hund não explica o fato, logo, deve haver uma outra razão. A explicação é de que, quando todos os orbitais d estão preenchidos, as superfícies-limite dos cinco orbitais juntas adquirem simetria esférica; essa tendência, para adquirir configurações mais simétricas, parece gerar um ganho extra na estabilidade do sistema. Este raciocínio pode também ser aplicado ao ${}_{24}\text{Cr}$ visto anteriormente.

8.4.4 – Configuração eletrônica e a notação do Diagrama de Orbitais

Nesta classe de notação, os orbitais são representados por pequenas linhas horizontais, por pequenos quadrados ou, ainda, por pequenos círculos; os elétrons são representados por setas dispostas

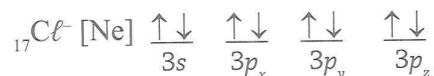
verticalmente e orientadas para cima, se o spin for $+\frac{1}{2}$, ou orientadas para baixo, se o spin for $-\frac{1}{2}$. Vejamos alguns exemplos:



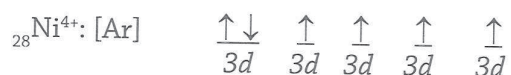
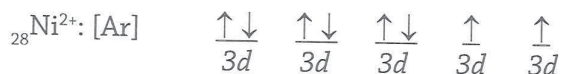
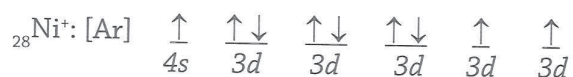
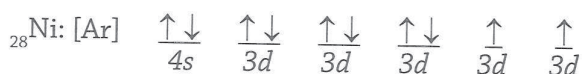
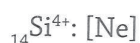
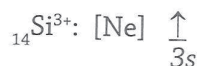
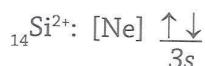
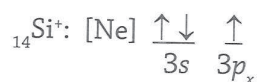
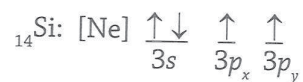
No caso do elemento ${}^{25}\text{Mn}$, utilizamos, conjuntamente, a notação do cerne do gás inerte em combinação com a notação de diagramas de orbitais.

8.4.5 – Configurações eletrônicas de ânions e cátions elementares

As configurações eletrônicas de ânions dos elementos químicos consistem em acrescentar elétrons à configuração eletrônica do elemento neutro, seguindo as regras já vistas. Por exemplo, para a configuração do Cl^- (ânion cloreto), temos que distribuir 18 elétrons, em vez dos 17 elétrons do átomo neutro:



No caso das configurações eletrônicas dos cátions, devemos retirar elétrons da camada de valência a partir da configuração eletrônica do elemento neutro; para isso, devemos retirar os elétrons de acordo com o maior n e o maior l , já que, quanto maior o n , maior a probabilidade de encontrar o elétron mais afastado do núcleo atômico. No caso da configuração eletrônica possuir vários elétrons com o mesmo n e l , devem ser retirados os elétrons que estejam ocupando orbitais com dois elétrons, pois dessa forma estaremos seguindo o princípio ou regra de Hund. Vejamos alguns exemplos a seguir:



Notemos que, no caso do ${}_{28}\text{Ni}$, os primeiros elétrons a serem removidos pertencem ao orbital $4s$, que, no caso examinado, são de menor energia se comparados aos elétrons dos orbitais $3d$. Estamos aplicando aqui o conceito da probabilidade de encontrar o elétron mais afastado do núcleo, que é maior para os elétrons com o maior n .

Os orbitais atômicos mudam a sua energia de acordo com o número atômico. Assim, à medida que aumenta o número atômico, diminuem as diferenças energéticas entre os diversos orbitais. Tomemos como exemplo o caso do orbital $3d$ e $3p$, energeticamente bastante afastados para elementos de números atômicos até 20 e muito próximos para números atômicos elevados (Figura 30). Veremos mais adiante a influência da grandeza do número atômico na energia dos orbitais atômicos.

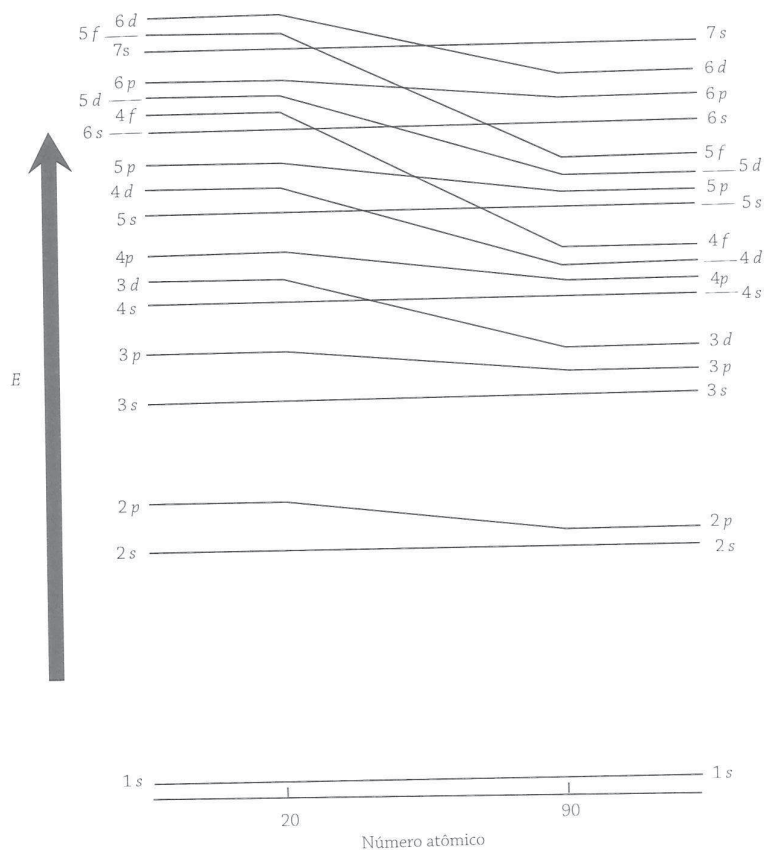


FIGURA 30 – Níveis energéticos dos orbitais atômicos em função do número atômico

8.4.6 – Paramagnetismo e diamagnetismo

A maioria das substâncias, por exemplo, o sal de cozinha, os óleos, a madeira, são ligeiramente repelidas por um ímã forte. Essas substâncias são denominadas *diamagnéticas*. Em compensação, há substâncias que são atraídas por um ímã forte, tais como alguns metais, dióxigênio e outros materiais. Estas são chamadas *paramagnéticas*.

O paramagnetismo dos materiais deve-se à existência de pelo menos um elétron desemparelhado na configuração eletrônica. Vejamos o caso do ${}_{28}\text{Ni}$, por exemplo, que possui dois elétrons desemparelhados com os spins *paralelos* (iguais), o que torna o níquel um material paramagnético. Já a configuração eletrônica do ${}_{20}\text{Ca}$, mostra que todos os elétrons estão emparelhados com os spins antiparalelos (desiguais), o que torna o cálcio um material diamagnético.

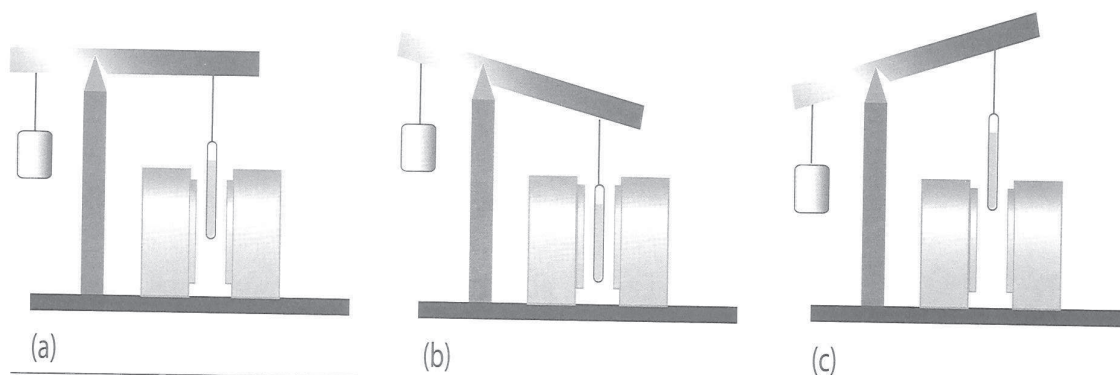


FIGURA 31 – A balança de Gouy. (a) Uma amostra está pendurada em uma balança de forma que fique entre os pólos de um eletroímã. (b) Quando o campo magnético é ligado, uma amostra paramagnética é atraída por ele, e a amostra parece pesar mais. (c) Em contraste, uma amostra diamagnética é empurrada para fora do campo quando o campo é ligado, e parece pesar menos

A técnica esquematizada graficamente na Figura 31 é a balança de Gouy, que serve para determinar o número de elétrons desemparelhados de uma amostra de um material. Pela experiência de Stern-Gerlach, que mostrou a existência do spin eletrônico (Figura 25), vimos que somente alguns dos átomos submetidos ao processo mostraram a separação do feixe em duas porções, quando o feixe precursor foi feito passar através de um campo magnético. Agora, podemos entender por que alguns elementos químicos, como o cálcio por exemplo, apresentam comportamento diamagnético, isto é, possuem todos os seus elétrons com os spins antiparalelos ou emparelhados.

Referências bibliográficas

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

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

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

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

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

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

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

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

A periodicidade química

Objetivos:

- Entender o significado da periodicidade química.
 - Analisar as propriedades periódicas.
-

9.1 A PERIODICIDADE

Para se fazer uma classificação qualquer, é preciso estabelecer, *a priori*, os critérios.

No caso dos elementos químicos, os critérios foram sendo modificados à medida que os conhecimentos se aprofundavam. Uma seqüência de eventos conduziu à construção da moderna Tabela Periódica. Vejamos quais foram os principais eventos científicos.

No final do século XVIII, Lavoisier definiu elemento com base nos testes analíticos: “todas as substâncias que não podemos decompor por meio algum são, para nós, elementos” (Tratado *Elementos de Química*, 1789).

No início do século XIX, J. Dalton (1766-1844) divulgou sua Teoria Atômica, em que aparecem os “pesos atômicos”, por ele calculados, para os elementos conhecidos. A partir de então, a palavra elemento passou a corresponder à idéia de átomo, e os “pesos atômicos” (hoje, massa atômica) se tornaram o critério de classificação dos elementos.

Ao final do século XIX, eram quase setenta os elementos conhecidos e caracterizados por seus “pesos atômicos” e por suas propriedades químicas e físicas. D. Mendeleev, russo, (1834-1907) e L. Meyer, alemão, (1830-1895), independentemente, apresentaram uma tabela que revelou a periodicidade de certas propriedades dos elementos, dispostos em ordem crescente dos seus pesos atômicos.

O mérito adicional de Mendeleev foi ter demonstrado absoluta confiança nos seus critérios – pesos atômicos e propriedades químicas e

físicas – de modo que, quando a ordem dos elementos parecia ser interrompida, ele deixava uma lacuna, na certeza de que seria preenchida por um novo elemento ainda desconhecido. O elemento gálio foi o primeiro a ser obtido, em 1875, seis anos depois da publicação do primeiro esboço da Tabela de Mendeleev.

9.1.1 – A Moderna Tabela Periódica dos elementos

Para se chegar à atual Tabela Periódica, muitos cientistas deram suas contribuições: com E. Rutherford, temos o modelo nucleado do átomo; com Moseley, a carga nuclear, que passa a ser um parâmetro mais importante que o peso atômico e dá sentido ao conceito de número atômico, Z ; com Bohr, Lewis, Pauli e os demais cientistas, seus contemporâneos, temos que as propriedades repetitivas dos diferentes elementos relacionam-se com a estrutura eletrônica da camada de valência.

9.1.2 – O Número Atômico e a Tabela Periódica

Como sabemos, o número atômico Z é a variável independente da lei periódica. Em cada período (linhas horizontais), a organização dos elementos, segundo os números atômicos crescentes, revela a natureza periódica da estrutura eletrônica dos átomos. O número do período designa o nível energético principal (n) mais externo; um novo período começa com o elemento que tem um elétron em um novo nível energético principal.

Os elementos que ocupam as linhas verticais (grupos) têm, em comum, o mesmo número de elétrons de valência e os mesmos tipos de orbitais e, portanto, apresentam propriedades químicas semelhantes.

Podemos, então, enunciar a lei periódica.

Quando os elementos são ordenados segundo os números atômicos crescentes, certas propriedades químicas e físicas variam periodicamente como consequência da periodicidade da estrutura eletrônica dos seus átomos.

9.1.3 – A periodicidade das configurações eletrônicas

Para bem compreender este conteúdo, tenhamos a Tabela Periódica em mãos. A Figura 32 mostra a Tabela Periódica, em que só aparecem as *camadas de valência*. Para os elementos representativos dos grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16 e 17, a camada de valência corresponde ao último nível energético (n); para os elementos de transição (grupos 3 a 12), a camada de valência deve incluir, também, os orbitais d do nível $n-1$ e orbitais f do nível $n-2$ (série dos lantanídeos e dos actinídeos).

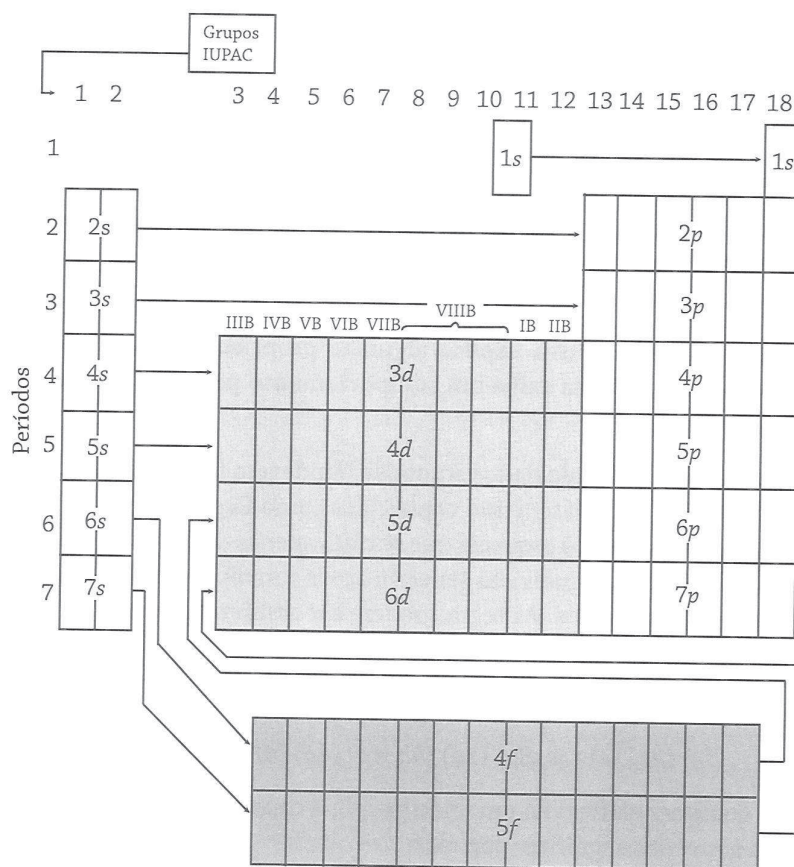
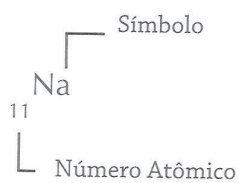


FIGURA 32 – Camadas de valência da Tabela Periódica

Um elemento é bem representado pelo símbolo, número atômico e pela configuração eletrônica. Vejamos o caso do Sódio:



Para o átomo neutro, o número atômico, que representa o número de prótons, é igual ao número de elétrons. No caso do átomo de sódio neutro, devemos considerar 11 elétrons fazendo parte da sua configuração eletrônica.

9.1.4 – A carga nuclear efetiva, Z_{ef}

A carga nuclear efetiva, Z_{ef} , pode ser entendida como a carga nuclear que atrai um elétron, deduzida a blindagem que exercem os elétrons

internos. Conhecido o *fator* ou *constante de blindagem* S , a Z_{ef} pode ser facilmente estimada conforme a expressão:

$$Z_{ef} = Z - S,$$

em que Z é o número atômico e S o *fator* ou constante de blindagem.

Podemos perceber que, com exceção do hidrogênio, todos os demais elementos terão seus elétrons de valência atraídos por uma força eletrostática menor do que a carga nuclear.

A carga nuclear efetiva explica algumas propriedades periódicas, sendo que ela própria exibe um comportamento periódico ao longo do período.

As regras para o cálculo da constante de blindagem foram publicadas, em 1930, por J. C. Slater e são conhecidas como Regras de Slater. No entanto, não devemos esquecer que se trata apenas de um conjunto de regras empíricas, as quais são generalizações simplificadas de cálculos muito mais complexos. As regras podem ser assim resumidas:

1. Escrever a configuração eletrônica do elemento, nos grupos seguintes e de acordo com a ordem:



Para qualquer elétron de um dado grupo, a constante de blindagem, S , é a soma das seguintes parcelas:

- Zero para qualquer grupo mais externo ao do elétron considerado, ou seja, os elétrons de qualquer grupo que esteja à direita do grupo considerado não contribuem para a constante de blindagem.
- 0,35 para cada um dos outros elétrons do mesmo grupo que o elétron considerado, exceto no grupo 1s, no qual o valor é 0,30.
- Se o elétron considerado pertencer ao grupo (ns, np) , cada elétron do grupo $(n-1)$ contribui com 0,85 e cada elétron dos grupos $(n-2)$ contribui com 1,00.
- Se o elétron considerado pertencer a um grupo (nd) ou (nf) , cada elétron dos grupos mais internos contribui com 1,00.

EXEMPLOS

a) Calcular a constante de blindagem e a Z_{ef} agindo sobre o elétron de valência no átomo de nitrogênio – ${}_{7}\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$.

O agrupamento dos orbitais, segundo a regra 1, produz: $(1s)^2 (2s, 2p)^5$, e, de acordo com as regras 3 e 4, obtemos $S = (4 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 3,10$, e, $Z_{ef} = Z - S = 7 - 3,10 = 3,9$.

O resultado nos mostra que o elétron mais externo do átomo de ${}_{7}\text{N}$ é blindado pelos seis outros elétrons do átomo na quantidade de 3,10 unidades de carga elétrica. Portanto, a carga eletrostática real que o núcleo exerce sobre o elétron é de 3,9 unidades eletrostáticas, e não 7, como era de se esperar.

b) Calcular a constante de blindagem e a Z_{ef} agindo sobre o elétron de valência no átomo de ${}_{30}\text{Zn}$.

O agrupamento original: $(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s, 4p)^2$. Daí inferimos que $S = (1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1,00) = 25,65$, de acordo com as regras 3 e 4. A Z_{ef} resulta em $Z_{\text{ef}} = 30 - 25,65 = 4,35$.

c) Calcular a constante de blindagem e a Z_{ef} agindo sobre um elétron $3d$ no átomo de ${}_{30}\text{Zn}$.

O agrupamento é o mesmo do exemplo anterior, mas o cálculo é diferente. Agora, os dois elétrons do grupo $(4s, 4p)$ não contribuem à constante de blindagem, de acordo com a regra 2. Logo, $S = (9 \times 0,35) + (18 \times 1,00) = 21,15$; aplicando-se as regras 3 e 5, a Z_{ef} calculada é 8,85.

9.1.5 – Algumas propriedades periódicas

1ª) A carga nuclear efetiva, Z_{ef}

Como Z_{ef} varia ao longo de um período? Vejamos alguns exemplos para um elétron da camada de valência. Os valores de S e de Z_{ef} estão resumidos no quadro a seguir:

Elementos	${}_{3}\text{Li}$	${}_{4}\text{Be}$	${}_{5}\text{B}$	${}_{6}\text{C}$	${}_{7}\text{N}$	${}_{8}\text{O}$	${}_{9}\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
S	1,70	2,05	2,40	2,75	3,10	3,45	3,80	4,15
Z_{ef}	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85

Observamos que tanto a blindagem como a carga nuclear efetiva tendem a aumentar ao longo do período para os elementos representativos (grupos 1, 2, 13 a 17). Para os elementos de transição, essa tendência não é regular, porque os orbitais $(n-1)d$ que são preenchidos ao longo do período. Chama-nos a atenção o valor da carga nuclear efetiva do Ne, um gás inerte; mais adiante voltaremos a comentar o alto valor de Z_{ef} dos gases nobres.

Como variam a blindagem e a carga nuclear ao longo de um grupo? Vejamos como exemplo os elementos do grupo 1. Os valores de S e de Z_{ef} para um elétron de valência estão resumidos no quadro a seguir:

Elementos	${}_1\text{H}$	${}_3\text{Li}$	${}_{11}\text{Na}$	${}_{19}\text{K}$	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{55}\text{Cs}$
S	0	1,70	8,8	16,8	34,8	52,8
Zef	1,0	1,30	2,20	2,20	2,20	2,20

Podemos concluir que, ao longo do grupo, para os elementos representativos, o número atômico (Z) aumenta, mas, a blindagem (S) também aumenta, de modo a manter Zef constante a partir do sódio.

Essa característica periódica da carga nuclear efetiva explica outras propriedades periódicas, como o raio atômico (r), a energia de afinidade eletrônica (Ae) e a energia de ionização (Ei).

2ª) O raio atômico, r

Não é simples medir o raio atômico. A medida é relativa e, de acordo com uma convenção, corresponde à metade da distância entre os dois núcleos da molécula no estado gasoso.

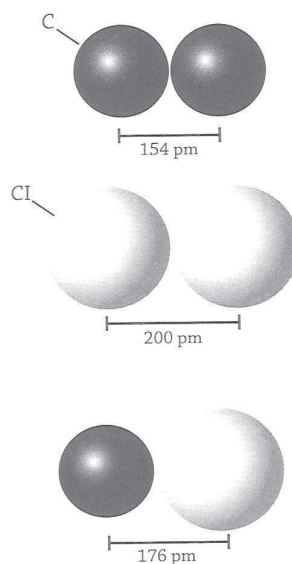


FIGURA 33 – Distância entre dois núcleos em uma molécula
O raio atômico corresponde a $\frac{1}{2}d$.

Num período, no sentido dos números atômicos crescentes, o raio dos átomos dos elementos representativos diminui. Raciocinemos:

Z aumenta.

S aumenta, mas pouco em relação ao aumento de Z, portanto,

Zef aumenta.

O resultado é o encurtamento gradual do raio atômico, como consequência do aumento gradual da carga nuclear efetiva. O elemento que começa o período seguinte tem um elétron em um novo nível

energético, o que provoca um aumento do raio; nesse novo período, a tendência se repete. Essa tendência não é seguida, rigorosamente, pelos elementos de transição em consequência do preenchimento dos orbitais $(n-1)d$ e $(n-2)f$.

Vejamos como se comporta o raio dos átomos dos elementos de um grupo. Como mostramos anteriormente, a carga nuclear efetiva é praticamente a mesma, de modo que:

Z aumenta.

S aumenta; portanto,

Z_{ef} permanece constante.

O raio aumenta gradualmente como consequência do acréscimo de mais um nível energético em cada átomo ao longo do grupo. As figuras 34 e 35 mostram a variação dos raios atômicos.

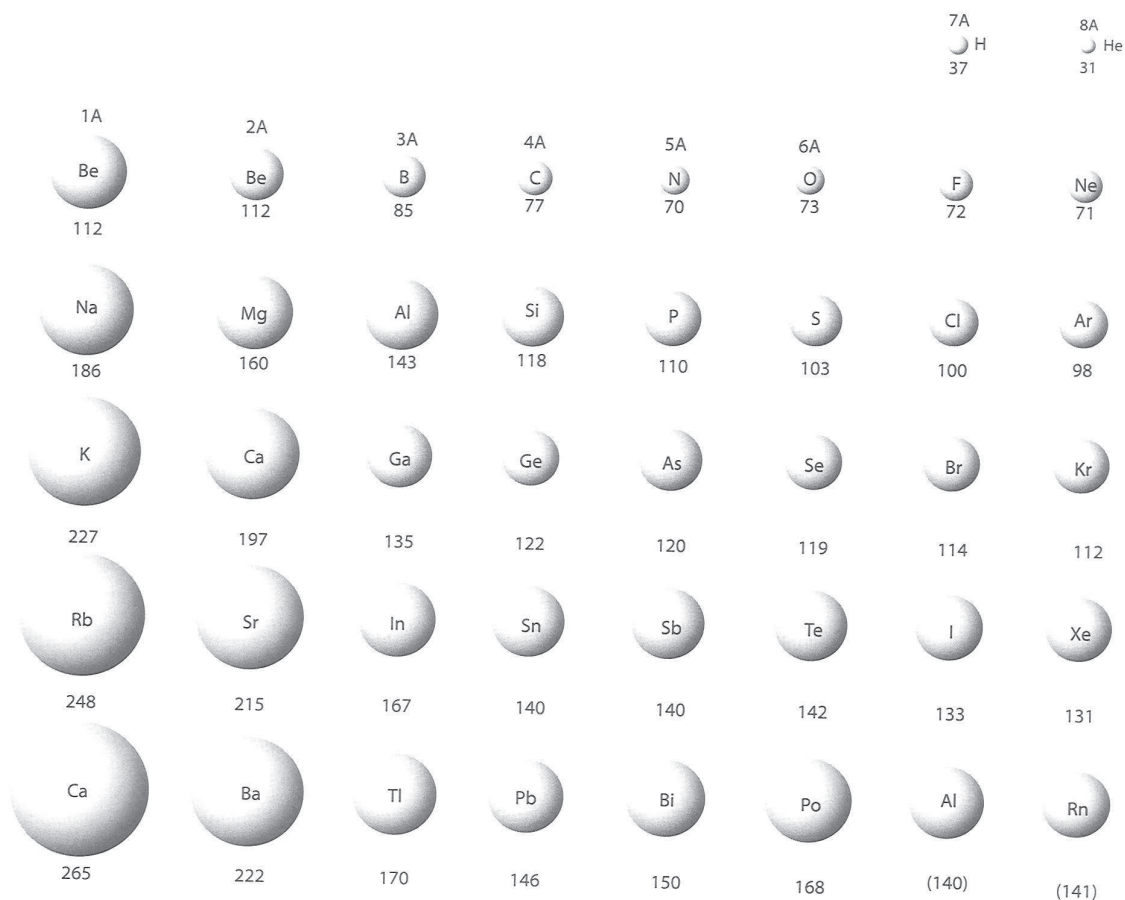


FIGURA 34 – Raios atômicos em picômetros ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) para os elementos representativos

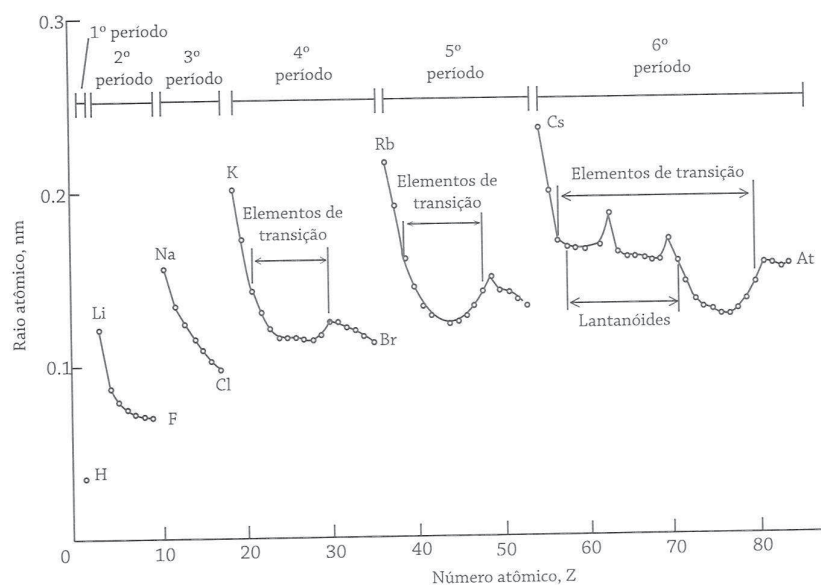


FIGURA 35 – Raios atômicos em nanômetros, em função de Z

3ª) Energia de afinidade eletrônica - Ae

O comportamento periódico do raio e da carga nuclear efetiva permite entender a variação periódica da energia de afinidade eletrônica, Ae.

Consideremos novamente os elementos representativos ao longo de um período. Já vimos que:

Z_{ef} aumenta;

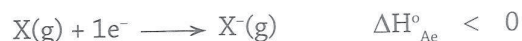
r diminui.

Assim, podemos explicar que a primeira afinidade por elétrons também aumenta. De fato, os elementos que formam ânions estão nos últimos grupos. Os halogênios, no grupo 17, são os elementos que têm grande afinidade eletrônica e, ao aceitarem mais um elétron, o raio iônico aumenta. A formação do ânion (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) é acompanhada de um abaixamento de energia de modo que há liberação de calor. Isso acontece com a 1ª Ae; a entrada de mais um elétron (ou mais) já é um processo endotérmico.

EXEMPLO



Generalizando,



A última equação representa a segunda energia de afinidade por elétron, e esse processo é sempre endotérmico, porque precisamos fornecer energia para conseguir aproximar duas cargas negativas, a saber, o elétron e o ânion.

ΔH_{Ae}° é a variação de entalpia na condição padrão (1,0 atmosfera e 25°C). Entalpia, H, (do inglês: heat) é o calor envolvido em qualquer processo, seja químico ou físico, a pressão constante.

Nos grupos, a primeira afinidade eletrônica diminui por que:

- Zef se mantém constante; e
- o raio aumenta.

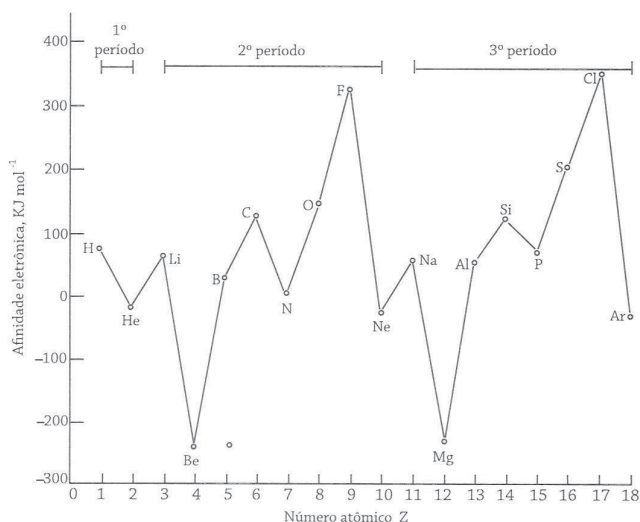


FIGURA 36 – 1ª afinidade eletrônica (Ae) versus número atômico. Quanto maior a afinidade eletrônica, mais negativo é o valor de Ae (kJ mol⁻¹)

ATIVIDADE 16

Para refletir: há possibilidade de existirem os ânions Cs⁻, Ba⁻, Sr⁻?

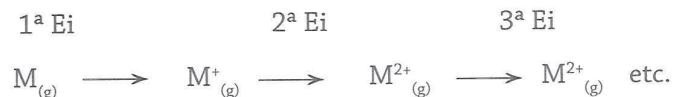
4ª) Energia de Ionização – Ei

A energia de ionização é a quantidade de energia (kJ/mol) necessária para retirar um elétron do nível energético mais externo, definida como 1ª Ei, 2ª Ei, 3ª Ei etc.

EXEMPLO



Genericamente,



Obviamente,

$$1^{\text{a}} \text{ Ei} < 2^{\text{a}} \text{ Ei} < 3^{\text{a}} \text{ Ei} \text{ etc.}$$

Vejamos como se comporta a primeira Ei ao longo dos períodos para os elementos representativos.

Se: Zef aumenta,

o raio diminui, e

Ae aumenta.

Então, podemos concluir que a energia de ionização aumenta. De fato, os valores encontrados confirmam a tendência.

Nos grupos, os valores da 1ª Ei mostram a tendência contrária: os elementos mais pesados requerem menor energia de ionização para perderem um elétron do nível mais externo.

Vejamos: Zef permanece constante.

O raio aumenta, e, portanto,

Ei diminui.

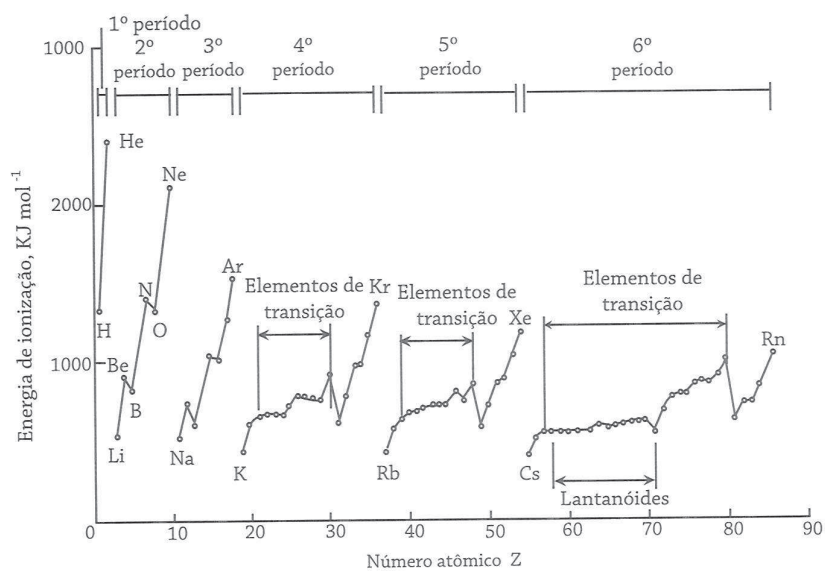
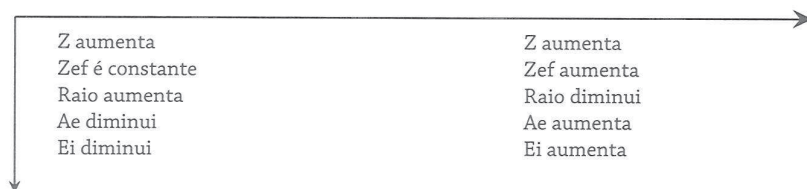


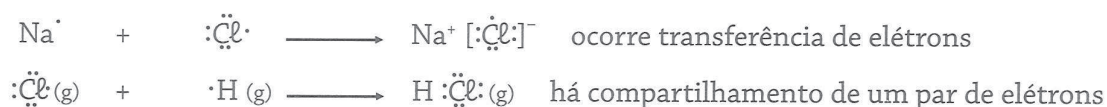
FIGURA 37 - Primeiras energias de ionização dos elementos

Em síntese, sempre tomando como referência o sentido dos números atômicos crescentes nos períodos e nos grupos, as propriedades periódicas se repetem e podem ser representadas pelo esquema a seguir, em que a ponta da seta indica o sentido de aumento de Z:



Os valores de Ae e de Ei explicam a tendência de dois elementos reagirem. Se um elemento tem alta Ae e o outro tem baixa Ei, pode ocorrer uma transferência de elétron e se estabelecer, entre as duas espécies químicas – ânions e cátions –, uma forte atração eletrostática, o que caracteriza a ligação iônica. Se a diferença entre a Ae de um elemento e a Ei do outro não for muito grande, estabelece-se um compartilhamento de elétrons, o que caracteriza uma ligação covalente.

Por exemplo (usando a representação de Lewis):



5ª) Eletronegatividade

A eletronegatividade também é uma propriedade periódica e se comporta da mesma maneira que a afinidade eletrônica, mas, ao contrário desta, permite apenas fazer uma avaliação qualitativa da força de atração que atua sobre o elétron em um átomo. Linus Pauling organizou uma escala com valores relativos (portanto, sem unidades) da força de atração que se manifesta sobre um elétron da camada de valência. Essa escala se estende do hidrogênio ao bário; ao cézio foi atribuído o menor valor, 0,79; e ao flúor, o maior valor, 4,0. A Figura 38 mostra a escala de eletronegatividade de Linus Pauling.

H 2.1																		He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		Ne
Na 0.9	Me 1.2											Ai 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		Ar
K 0.8	Ca 1.0	Se 1.3	Ti 1.6	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mg 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5		Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	PT 2.2	Au 2.4	HG 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2		Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ae 1.1																

FIGURA 38 – Tabela Periódica de eletronegatividade de Linus Pauling

Elementos muito eletronegativos tendem a formar ânions, e os pouco eletronegativos tendem a perder elétrons e formar cátions. A escala de eletronegatividade é muito útil para prever o tipo de ligação que pode se estabelecer entre dois átomos. Se a diferença de eletronegatividade é superior a 1,7, ocorrerá a transferência de elétrons, e os íons formados serão atraídos por força de natureza elétrica ou eletrostática – é a ligação iônica. Se a diferença é menor que 1,7, um par de elétrons será compartilhado, sendo a ligação covalente. Essas ligações e, ainda, a ligação metálica serão tratadas na aula seguinte.

Referências bibliográficas

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

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

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

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

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

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

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

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

AULA 10

Ligações químicas

Objetivos:

- Identificar e distinguir os tipos de ligações químicas.
 - Caracterizar essas ligações.
 - Reconhecer as teorias e modelos construídos para cada tipo de ligação.
 - Identificar e compreender os conceitos fundamentais para melhor compreender os modelos das ligações químicas.
-

10.1 AS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Átomos isolados são raros na natureza. Se o mais comum é a existência de espécies poliatômicas, algumas perguntas se impõem, de início:

- Por que alguns átomos não se ligam?
- E os que se ligam, por que o fazem?
- Como os átomos se ligam?
- Qual é a natureza dessas ligações?
- O que resulta dessas ligações?

Mesmo sendo raros os elementos cujos átomos permanecem isolados, eles constituem uma referência para explicar por que os demais elementos existem na forma de espécies poliatômicas estáveis. Se essas espécies são estáveis, ou melhor, termodinamicamente estáveis, podemos adiantar que a formação delas é acompanhada de um abaixamento da energia em relação à energia das espécies isoladas, sejam átomos ou íons, seja a interação de íon com uma molécula de água ou a interação entre duas moléculas de água (ligação de hidrogênio). Enfim, sempre que ocorrer a formação de uma espécie poliatômica deve ocorrer um abaixamento da energia. Observemos a Figura 39 que mostra o *poço de energia potencial*.

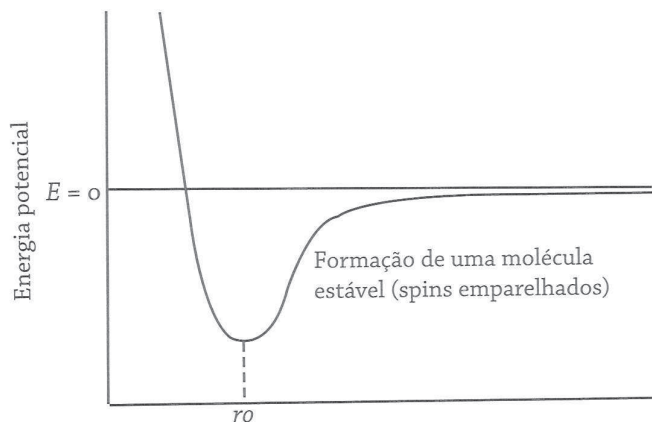


FIGURA 39 – Curva genérica que representa a ligação ou a interação entre duas espécies (por exemplo, ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água, ligação covalente no H_2 , ligação iônica no $NaCl$, ligação metálica no cobre)

O gráfico da Figura 39 deve ser lido da seguinte maneira (da direita para a esquerda):

- a uma distância infinita, as espécies químicas estão completamente separadas, e a energia de atração entre elas é quase nula;
- com a aproximação, acentuam-se as forças de atração acompanhadas da diminuição da energia até que, a uma distância r_0 , a energia potencial do sistema se torna mínima, e isso corresponde ao equilíbrio entre as forças de atração e de repulsão;
- r_0 é a distância entre as duas espécies.

Para uma molécula diatômica, r_0 corresponde ao comprimento da ligação covalente; para um metal, o comprimento da ligação metálica; e para um composto iônico, o comprimento da ligação iônica etc.

Se as espécies se aproximam mais, as forças de repulsão superam a atração, e a energia do sistema aumenta rapidamente.

A atração entre as duas espécies químicas é de natureza eletrostática (sempre, para qualquer caso) e corresponde à atração cruzada entre núcleos e elétrons das duas espécies ou entre as cargas contrárias de íons.

Já a repulsão, que provoca o aumento da energia do sistema quando as duas espécies se aproximam além de r_0 , deve-se, primariamente, à forte repulsão eletrostática entre os dois núcleos, além de requerer explicações baseadas na mecânica quântica. Assim, recorreremos aos conceitos de orbital, de números quânticos e dos princípios que regem a distribuição dos elétrons nos átomos.

Pelo *princípio de exclusão de Pauli*, dois elétrons não podem ter os quatro números quânticos iguais. A aproximação das nuvens eletrônicas das duas espécies forçaria essa situação, que se reflete no forte aumento da energia.

Podemos concluir que os princípios da mecânica quântica se aplicam à formação das ligações e das interações químicas.

10.2 A NATUREZA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Qualquer que seja a natureza da ligação, a espécie formada estará num estado energético mais baixo do que os seus constituintes isolados (Figura 38 – *poço de energia potencial*).

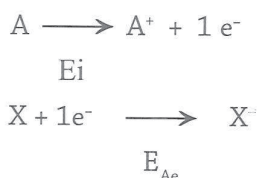
Podemos identificar três tipos de ligações: iônica, covalente e metálica; e em todos eles (molécula, par iônico e metal) estão presentes as forças de natureza eletrostática. No entanto, os três tipos de ligações diferem entre si e são explicados por modelos diferentes.

Vejamos, em linhas gerais, as particularidades de cada uma das ligações:

- a) A ligação iônica se estabelece entre íons de cargas contrárias, cátions e ânions.
- b) A ligação covalente caracteriza-se pelo compartilhamento de um par de elétrons. É polar se os dois átomos são diferentes (têm diferentes eletronegatividades) e apolar se ocorre entre átomos do mesmo elemento.
- c) A ligação metálica ocorre nos metais e se caracteriza pela grande deslocalização de elétrons.

10.2.1 – A ligação iônica

Para se estabelecer a ligação iônica, a primeira condição é que ocorra a transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro, gerando o par cátion e ânion. Isso é possível se a energia de ionização de um deles é suficientemente baixa e a afinidade eletrônica do outro, alta.



A formação do par iônico A^+X^- se explica de acordo com o *poço de energia*, como já exposto.

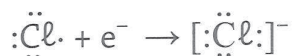
A tendência de formar cátions e ânions pode ser prevista na Tabela Periódica, como já vimos. Um fato que merece ser mencionado é a impossibilidade de os gases nobres formarem ânions, apesar da alta carga nuclear efetiva; também não formam cátions porque exigiria uma grande energia de ionização. Observando a configuração eletrônica, os gases nobres (com exceção do He) possuem orbitais ns e np completamente preenchidos; a entrada de mais um elétron exigiria inaugurar outro nível energético, o que se revela energeticamente desfavorável. Contrariando essas observações, o xenônio forma alguns compostos, como XeF_4 e XeOF_4 , cujas ligações são covalentes e que serão tratadas mais adiante.

Os átomos, ao perderem ou receberem elétrons, formam cátions e ânions estáveis, com estrutura de gás nobre, como mostra a Tabela 10.1.

Tabela 10.1
Séries *isoeletrônicas*: algumas espécies que são *isoeletrônicas* dos gases nobres He, Ne e Ar

He: $1s^2$	Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$	Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
H ⁻	Na ⁺	K ⁺
Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Be ²⁺	Al ³⁺	P ³⁻
	N ³⁻	S ²⁻
	O ²⁻	Cl ⁻
	F ⁻	

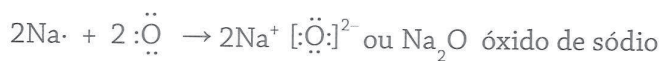
Entre cátions e ânions é estabelecida uma força de atração eletrostática que caracteriza uma ligação forte. Vejamos o exemplo mais simples, o cloreto de sódio.



um par iônico

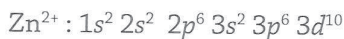
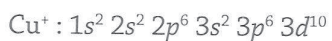
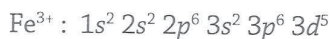
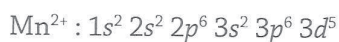
Por simplicidade, escrevemos NaCl , mas não podemos esquecer que se trata de um par iônico (cátion – ânion) em que as cargas se compensam, resultando um conjunto neutro (princípio da eletroneutralidade).

Outros exemplos:



Os metais de transição também formam cátions estáveis, cujas estruturas eletrônicas não correspondem às de gases nobres.

Vejamos alguns exemplos:



Como podemos deduzir, os cátions apresentam, na camada de valência, um subnível d , além da estrutura do gás nobre. Os orbitais d , com 5 ou com 10 elétrons, adquirem simetria esférica que confere estabilidade à espécie química.

Exemplos de compostos iônicos com metais de transição:



O modelo para a ligação iônica é essencialmente eletrostático.

Considerando a atração entre cargas opostas, podemos aplicar a Lei de Coulomb e calcular a energia de atração eletrostática entre cátions e ânions. Assim, temos que:

$$E_{\text{elétr.}} = \frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

em que:

$E_{\text{elétr.}}$: energia de atração eletrostática;

q_1 : carga do cátion;

q_2 : carga do ânion;

e : carga do elétron ($1,60 \times 10^{-19}$ Coulomb);

ϵ_0 : constante dielétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$);

r : distância entre os dois íons;

π : constante universal.

Vamos analisar a expressão apenas de modo qualitativo: quanto maior a carga dos íons e menor o raio, maior será a energia de atração eletrostática e, por conseguinte, a ligação será mais forte.

O que resulta da ligação entre espécies iônicas?

São originados os sólidos iônicos em que os íons se ligam, formando uma rede cristalina altamente organizada de acordo com os sinais das cargas, como mostra a Figura 40, no desenho à esquerda. Tais sólidos são duros, em decorrência da forte atração eletrostática, mas, uma vez vencida essa barreira pela aplicação de uma força, tornam-se quebradiços em consequência da aproximação de cargas de mesmo sinal, como mostra o desenho à direita da mesma figura.

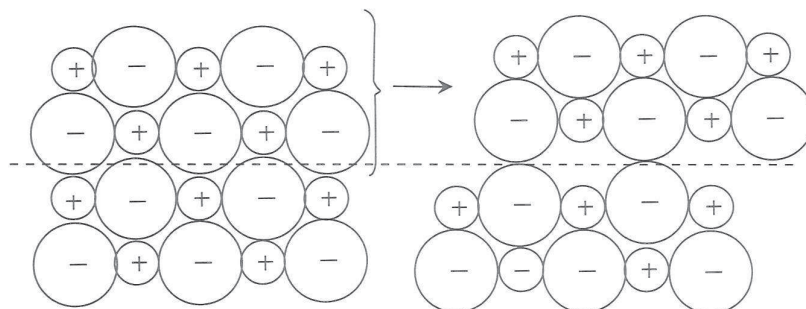


FIGURA 40 – Organização de um cristal iônico (à esquerda). Deslocamento de uma camada em relação à outra pela ação de uma força (à direita)

Como a rede cristalina é mantida por ligações iônicas fortes, as temperaturas de fusão (TF) e de ebulição (TE) são elevadas.

Chegamos ao ponto de poder apresentar um modelo para a ligação iônica. O modelo é simples e, neste caso, não faz apelo à mecânica quântica. Podemos considerar as espécies iônicas como esferas com a carga distribuída homogeneamente pela superfície. A formação do par iônico ocorre com o abaixamento da energia, conforme o gráfico do *poço de energia*. O cálculo das energias será objeto de estudo posterior.

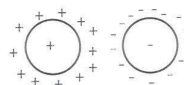


FIGURA 41 – Modelo para a ligação iônica

10.2.2 – A ligação covalente

O termo *covalente*, para a ligação feita com compartilhamento de par de elétrons, foi introduzido por I. Langmuir que, juntamente com G. Lewis e W. Kossel, procurava explicar a ligação química. Foi só depois que Bohr anunciou o seu modelo atômico e que Moseley conceituou o número atômico, que foi possível descrever a ligação covalente.

O *poço de energia* se aplica à formação de uma molécula: ocorre abaixamento da energia potencial e, no ponto mínimo, estabelece-se o equilíbrio entre as forças de atração e de repulsão, e define-se o comprimento da ligação. Por exemplo, para a molécula H_2 , o comprimento estimado para a ligação é da ordem de 0,074 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Entre átomos de mesmo elemento, a ligação é *covalente apolar*, porque E_i e A_e são as mesmas e o par de elétrons se encontra simetricamente distribuído no orbital molecular.

É a diferença de eletronegatividade entre dois átomos que compartilham o par de elétrons que permite avaliar a extensão da polaridade da ligação covalente. Assim, podemos generalizar que a ligação covalente só é perfeitamente apolar entre átomos de mesmo elemento. Em se tratando de átomos diferentes, aquele que for mais eletronegativo atrairá mais o par eletrônico, de modo que a ligação se torna *polarizada* – o par de elétrons não fica simetricamente distribuído.

Os desenhos da Figura 42 mostram uma ligação covalente apolar e uma ligação covalente polar. Os sinais δ^+ e δ^- indicam as cargas parciais na região de cada átomo.

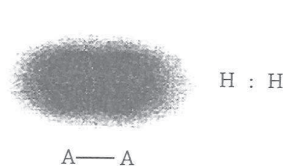


FIGURA 42a – Ligação covalente apolar entre dois átomos iguais (H_2 , Cl_2 , O_2 , etc.)

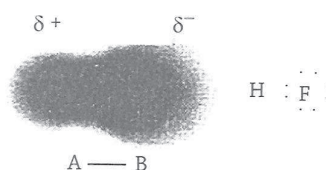


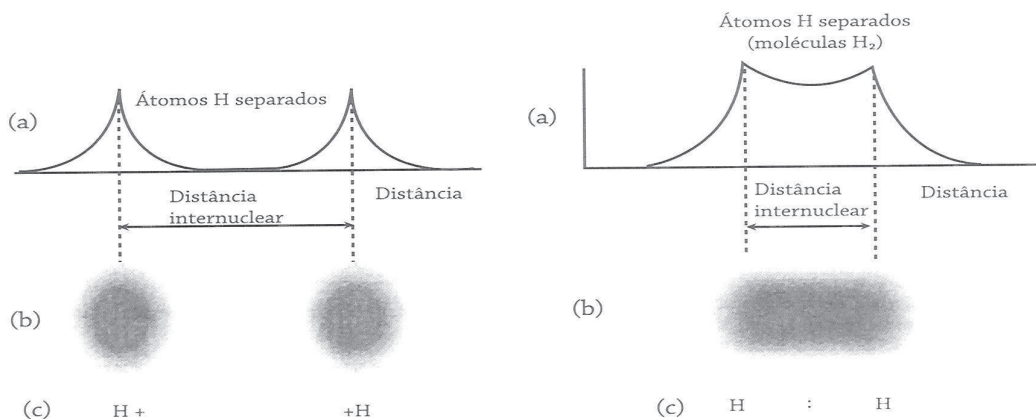
FIGURA 42b – Ligação covalente polar entre átomos diferentes; B é mais eletronegativo que A

Se a diferença de eletronegatividade entre A e B for muito grande, δ^+ e δ^- terão o valor das respectivas cargas totais, em decorrência da transferência de elétron. Não havendo compartilhamento de elétrons, as espécies iônicas A^+ e B^- permanecem unidas por ligação iônica, como já foi exposto.

A ligação covalente resulta de interações complexas entre núcleos e elétrons, estando em jogo forças de atração (núcleos-elétrons) e de repulsão (elétron-elétron e núcleo-núcleo). Além disso, qualquer representação da ligação covalente está longe de refletir a realidade da molécula: os elétrons se movimentam com altíssimas velocidades, numa distribuição espacial regida por leis.

10.3 TEORIAS PARA EXPLICAR A LIGAÇÃO COVALENTE

Existe mais de um modelo para a ligação covalente. As teorias que explicam essa ligação se formaram junto com a mecânica quântica. A primeira condição é que a densidade eletrônica ou a densidade de probabilidade eletrônica (ψ^2) seja máxima entre os núcleos. A Figura 43 mostra a formação da molécula do hidrogênio de três maneiras: a) gráfico da curva de densidade/probabilidade eletrônica, ψ^2 ; b) representação da nuvem eletrônica; e c) estrutura de Lewis.

FIGURA 43 – Formação da ligação covalente da molécula de H₂

10.3.1 – O modelo de Lewis para a ligação covalente

Os elétrons que participam das reações químicas são os mais externos. Esses elétrons foram conceituados como *elétrons de valência* por G. Lewis (1895-1946); por extensão, referimo-nos à *camada de valência* como sendo o nível mais energético de um átomo e, portanto, o mais distante do núcleo. A partir do 4º período e do 3º ao 12º grupos, a camada de valência inclui os orbitais $(n-1)d$ e $(n-2)f$, além dos orbitais do último nível n (consulte sua Tabela Periódica).

Lewis convencionou representar, com pontos, os elétrons da camada de valência, admitindo que eles estão organizados em pares e que as ligações entre dois átomos se fazem por meio de pares eletrônicos. Essa representação tornou-se conhecida como *estrutura de Lewis* e se revela útil para átomos neutros, íons e espécies poliatômicas. A Tabela 10.2 mostra alguns exemplos.

Tabela 10.2
Representação de Lewis para algumas espécies químicas

(apenas os elétrons de valência)

Espécies Químicas	Representação de Lewis
H	H·
Li	Li·
O	:Ö
O ²⁻	[:Ö:] ²⁻
Cl	:Cl·
Cl ⁻	[:Cl:] ⁻
H ₂ O	H:Ö:H
CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$
CO ₂	Ö::C::Ö
H ₃ C-COOH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{Ö} \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{Ö}:\text{H} \end{array}$
H-C≡C-H	H:C::C:H

Outra convenção introduzida por Lewis foi representar a configuração eletrônica de um átomo pela camada de valência precedida pelo símbolo do gás nobre do período anterior ao do elemento. Essa maneira de representar põe em evidência a periodicidade da estrutura eletrônica da camada de valência.

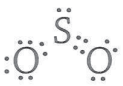
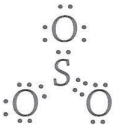

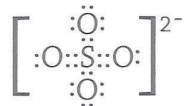


Admitindo que os gases nobres têm a camada de valência completa, com oito elétrons, $ns^2 np^6$ (à exceção do He), Lewis anunciou a *regra do octeto*.

Ao adquirir a estrutura eletrônica de um gás nobre, a espécie se torna mais estável, e essa é a tendência que acompanha uma reação química.

A *regra do octeto*, muito útil em alguns casos, não é rigorosamente obedecida, o que faz dela um caso particular.

Outro conceito associado aos elétrons de valência é o de *pares ligantes* (PL) e *pares não ligantes* (PNL): os pares de elétrons que ligam dois átomos são os *pares ligantes*; os demais são *pares não ligantes*.

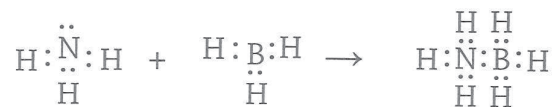
Examinemos alguns exemplos usando a representação proposta por Lewis:

	Nome e estrutura de Lewis	Nº de elétrons de valência	Obediência à regra do octeto
SO ₂	Dióxido de enxofre 	18	Sim
SO ₃	Trióxido de enxofre 	24	Sim
SO ₃ ²⁻	Íon sulfito 	26	Sim
SO ₄ ²⁻	Íon sulfato 	32	Não; o S acomoda 12 e ⁻ na sua camada de valência
SF ₄	Tetrafluoreto de enxofre 	34	Não; há 10 e ⁻ na camada de valência do S
SF ₆	Hexafluoreto de enxofre 	48	Não; há 12 e ⁻ na camada de valência do S

No caso do enxofre, dizemos que houve *expansão da camada de valência*. Isso pode acontecer com os elementos que têm orbitais *d*, mesmo que não estejam ocupados por elétrons no átomo isolado.

	Nome e estrutura de Lewis	Nº de elétrons de valência	Obediência à regra do octeto
BeH ₂	H : Be: H	4	Não; há apenas 4 e ⁻ na camada de valência do Be
BH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{B} \cdot \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	6	Não; há 6 apenas e ⁻ na camada de valência do Boro

No caso do boro e do berílio, dizemos que há *deficiência de elétrons* na camada de valência. De fato, compostos de boro são muito reativos frente a compostos que têm par de elétrons não ligantes, como a amônia, de modo que, no produto, o boro apresenta a camada de valência com oito elétrons:



O nitrogênio forma óxidos que apresentam um elétron desemparelhado; são chamados *radicais livres*. Quaisquer outras espécies químicas que tenham elétron solitário são ditas *espécies radicalares*.

Sempre que a soma dos elétrons de valência der um número ímpar, será impossível ordenar todos os elétrons em pares, não podendo, portanto, a regra do octeto ser cumprida.

	Nome e estrutura de Lewis	Nº de elétrons de valência	Obediência à regra do octeto
NO	<p>Óxido de nitrogênio</p> $\cdot\dot{\text{N}}::\text{O}:$	11	<p>Não; há 9 e⁻ de valência no N.</p> <p>É um radical livre</p>
NO ₂	<p>Dióxido de nitrogênio</p> $\cdot\ddot{\text{O}}:\dot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$	17	<p>Não; há 7 e⁻ de valência no N.</p> <p>É um radical livre</p>

Espécies radicalares são muito reativas, justamente por terem um elétron desemparelhado.

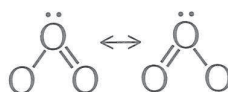
10.3.2 – Ressonância

O termo ressonância sugere movimento; aplicado às ligações

A regra do octeto de Lewis não se aplica a todos os elementos, mas é útil para explicar reações e prever a geometria das moléculas.

químicas, sugere movimento de elétrons por toda a molécula. Esse fenômeno permite explicar o comprimento das ligações em compostos que apresentam ligações simples e múltiplas.

Vejamos o caso clássico do ozônio, O_3 . Podemos representá-lo por duas estruturas (os pares de elétrons ligantes são representados por traço):



A seta dupla indica que as duas estruturas são possíveis.

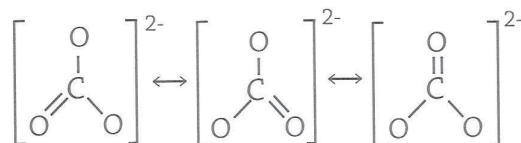
Em ambas, há uma ligação O-O e uma ligação O=O. Sabemos que ligações simples são mais longas do que duplas e estas, mais longas do que as triplas:

ligações simples > ligações duplas > ligações triplas

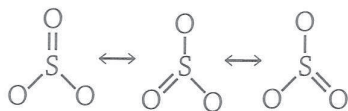
No caso do ozônio, as ligações deveriam ter comprimentos diferentes, mas a experiência mostrou que são iguais. Isso nos força a representá-lo com as duas estruturas; a estrutura provável deve ser uma única híbrida, produto das duas *estruturas canônicas* de ressonância.

OUTROS EXEMPLOS (os pares de elétrons não ligantes estão representados):

Íon carbonato:



Trióxido de enxofre:



10.3.3 – Ordem e comprimento de ligação

A *ordem da ligação (o.l.)* diz respeito ao número de pares de elétrons que ligam dois átomos. Entre dois átomos pode haver 1, 2 ou 3 pares de elétrons. Então, uma ligação pode ser simples, dupla ou tripla. Vamos determinar a ordem da ligação nos seguintes exemplos:

a) H_2 , H:H

Número de ligação = 1

Número de pares de e^- = 1

Ordem de ligação = 1

b) CO_2 , O::C::O

Número de ligação entre C e O = 1

Número de pares de e^- entre C e O = 2

Ordem de ligação = 2

A molécula é simétrica de modo que basta determinar a *o.l.* para uma ligação C = O.

c) C_2H_2 , H:C≡C:H

Número de ligação entre C e C = 1

Número de pares de e^- entre C e C = 3

Ordem de ligação = 3

Para espécies químicas que apresentam ressonância, a ordem da ligação pode ser fracionária. Vejamos o íon carbonato:

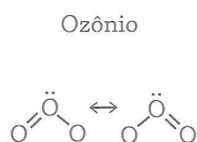
O carbono (átomo central) faz 3 ligações

CO_3^{2-} 	<p>C = O { <i>o.l.</i> = 2 pares de e^-/1 ligação = 2</p> <p>C – O { <i>o.l.</i> = 1 par de e^-/1 ligação = 1</p>
-----------------	---

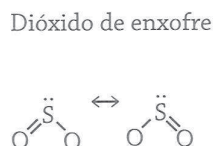
No total, são 3 ligações feitas com 4 pares de elétrons. Portanto, a ordem da ligação é $4/3 = 1,33$.

$$\text{Ordem da ligação (para uma ligação)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de pares de elétrons compartilhados entre A-B}}{\text{n}^\circ \text{ de ligações entre A-B}}$$

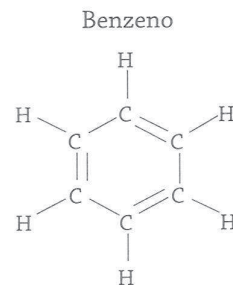
$$\text{Ordem da ligação para moléculas ou íons poliatômicos} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de pares de elétrons compartilhados entre A-B}}{\text{n}^\circ \text{ de ligações}}$$

OUTROS EXEMPLOS:


$$o.l. = \frac{3}{2} = 1,5$$



$$o.l. = \frac{3}{2} = 1,5$$



$$o.l. = \frac{9}{6} = 1,5$$

Há uma relação direta entre a ordem e o comprimento da ligação. Quando se comparam as ligações feitas entre mesmos átomos, por exemplo, C-C, N-N, O-O, pode-se generalizar: $- > = > \equiv$.

Por exemplo:

Ligação	C-C	C=C	C≡C
<i>o.l.</i>	1	2	3
Comprimento da ligação (pm) *	154	134	121

* 1 pm = 10^{-12} m

É possível prever, qualitativamente, o comprimento das ligações conhecendo o tamanho relativo do raio dos átomos dos elementos. Por exemplo: C-H > N-H > O-H, uma vez que o comprimento do raio segue a ordem:



Outro parâmetro relacionado à ordem e ao comprimento da ligação é a *energia da ligação*: ligação simples < ligação dupla < ligação triplíce.

Por exemplo:

Ligação	<i>o.l.</i>	Energia da ligação/ kJ mol^{-1}
C-N	1	286
C-O	1	358
C-F	1	467
C-C	1	347
C=C	2	612
C≡C	3	838

O que vimos a respeito da ligação covalente são os fundamentos teóricos mais gerais. Vejamos, em seguida, as teorias que tratam a ligação com mais profundidade e os respectivos modelos.

10.4 A TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA - TLV

A TLV, Teoria da Ligação de Valência, trata da ligação covalente sendo contemporânea e produto da mecânica quântica. Como o nome sugere, a TLV considera que a ligação é feita pelos elétrons de valência situados nos orbitais atômicos.

Essa teoria foi a primeira a postular que os elétrons da camada de valência situados em orbitais atômicos se emparelham em consequência da interpenetração de dois orbitais atômicos (AO), sem perda de suas identidades atômicas. Vejamos a descrição da molécula H_2 , Figura 44, pela TLV. O par de elétrons compartilhado pode, simultaneamente, ocupar os orbitais dos dois átomos de hidrogênio ligados. A interpenetração dos orbitais gera uma região de alta densidade de probabilidade eletrônica (ψ^2) entre os núcleos, a qual mostra uma simetria cilíndrica resultante da simetria esférica dos dois orbitais $1s$. Uma ligação com essa simetria cilíndrica é denominada ligação sigma (σ), termo emprestado da teoria dos orbitais moleculares, que veremos adiante.

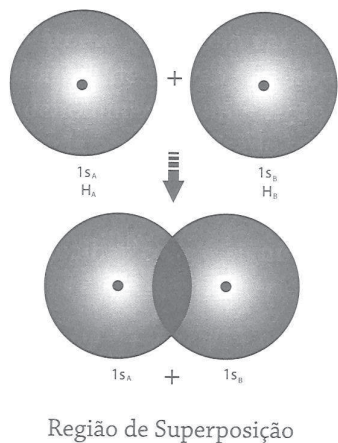
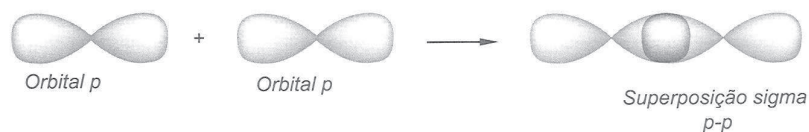
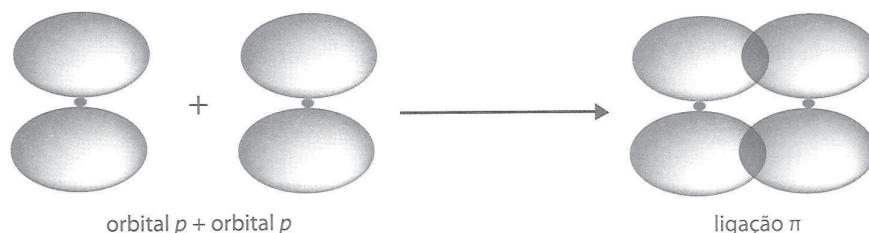


FIGURA 44 – Formação da ligação σ_s

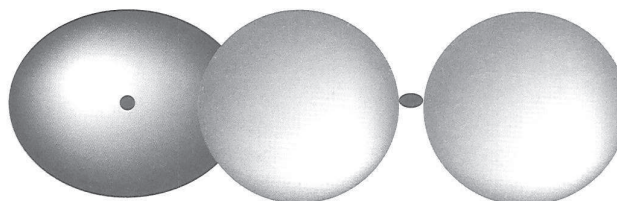
Dois orbitais p também podem formar uma ligação sigma, desde que estejam no mesmo eixo e que a interpenetração seja frontal, de modo a gerar a simetria cilíndrica em torno do eixo de ligação (Figura 45).

FIGURA 45 – Formação da ligação σ_p

Outra possibilidade é de que dois orbitais p , em eixos diferentes e paralelos, se interpenetrem lateralmente, resultando a ligação pi, π , termo também emprestado da teoria dos orbitais moleculares (Figura 46).

FIGURA 46 – Formação da ligação π

Podemos ver que a interpenetração ocorre em duas regiões opostas (acima e abaixo) em relação ao eixo de ligação e, portanto, a simetria deixa de ser cilíndrica. Um orbital s e um orbital p também podem formar uma ligação sigma, σ_{sp} . Como o orbital s é esférico, a interpenetração pode ocorrer segundo qualquer eixo, x , y ou z .

FIGURA 47 – Formação de uma ligação σ_{sp}

O modelo da TLV propõe, então, que a ligação química se faz quando dois orbitais atômicos da camada de valência, um de cada átomo, se interpenetram sem perda das suas identidades atômicas e se matêm ligados devido ao compartilhamento de dois elétrons, um de cada orbital atômico (Ψ^2 é máximo entre os núcleos).

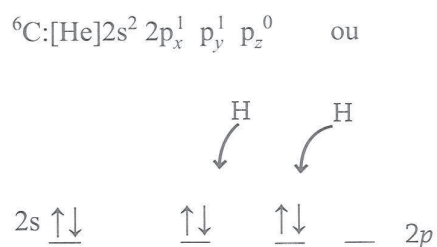
No caso da molécula de dihidrogênio, H_2 , há ligação química por compartilhamento dos dois elétrons oriundos dos dois orbitais $1s$, formando uma mistura dos dois orbitais, tal como mostrado na Figura 44. Para a molécula de diflúor, F_2 , a Figura 45 ilustra bem a formação da ligação segundo o modelo.

No caso da molécula de dióxigênio, O_2 , os átomos de oxigênio dispõem de dois orbitais p semipreenchidos (com um elétron somente), cada um. Devido à geometria dos orbitais p (estão a 90° um do outro), quando dois orbitais p se interpenetram frontalmente, formando uma ligação do tipo sigma, Figura 45, os outros dois orbitais p , somente podem interpenetrar-se lateralmente, de acordo com a Figura 46, formando uma segunda ligação, mas dessa vez do tipo pi (é máximo entre os núcleos mais acima e abaixo do eixo que os contém). Portanto, a molécula possui ligação dupla entre os seus átomos.

Na molécula de dinitrogênio, N_2 , cujos átomos individuais apresentam três orbitais p semipreenchidos, acontece algo similar ao anterior, só que, dessa vez, além das ligação sigma e pi formadas, há uma terceira ligação também do tipo pi, de modo que a molécula possui ligação triplíce.

10.4.1 – Hibridização dos orbitais atômicos

A TLV teve dificuldades para explicar a molécula de metano, CH_4 , pois o átomo de carbono, tendo dois orbitais p semipreenchidos, só poderia formar a molécula CH_2 compartilhando seus dois elétrons $2p$ com os elétrons $1s$ de cada hidrogênio e formando duas ligações σ_{sp} , tal como mostrado na Figura 47. Além disso, as ligações formariam um ângulo reto. No entanto, a experiência informa que a molécula de CH_2 é instável, tendo uma vida média de alguns poucos microssegundos; em compensação, a molécula que existe, porque é estável, é a molécula de CH_4 , a qual é perfeitamente tetraédrica, as quatro ligações têm comprimento e energia iguais. O esquema ilustra o que foi anteriormente discutido.



Neste caso, a TLV mostra-se limitada, já que não consegue explicar a existência da molécula de metano, que é estável; em compensação, prevê a molécula de CH_2 , a qual, como já dissemos, não é estável. A solução foi proposta por Linus Pauling, que sugeriu a hibridação dos orbitais atômicos da camada de valência de modo que, antes de se ligar, um átomo reestrutura seus orbitais originando os orbitais híbridos que formarão as ligações.

O número de orbitais híbridos é igual ao número de orbitais atômicos que participam do processo de hibridação. Isso deve acontecer para que haja orbitais suficientes para acomodar todos os pares eletrônicos existentes antes da hibridação.

Então, 1 OA s + 1 OA p = 2 OA sp (cada orbital híbrido comporta $2e^-$)

$$1 \text{ OA } s + 2 \text{ OA } p = 3 \text{ OA } sp^2$$

$$1 \text{ OA } s + 3 \text{ OA } p = 4 \text{ OA } sp^3$$

Voltemos ao caso do CH_4 . O orbital s , mais os três orbitais p (p_x , p_y , p_z) da camada de valência hibridam, produzindo quatro orbitais híbridos do tipo sp^3 de mesma energia.



a) antes da hibridação

b) depois da hibridação

Os quatro orbitais híbridos sp^3 se orientam espacialmente de modo a minimizar as repulsões eletrônicas, gerando a geometria tetraédrica, em que o ângulo entre cada um dos orbitais sp^3 é de $109^\circ 28'$. Cada ligação C-H é feita entre um orbital sp^3 do carbono e um orbital s do hidrogênio, portanto, o carbono faz quatro ligações sigma do tipo σ_{sp^3s} (Figura 48).

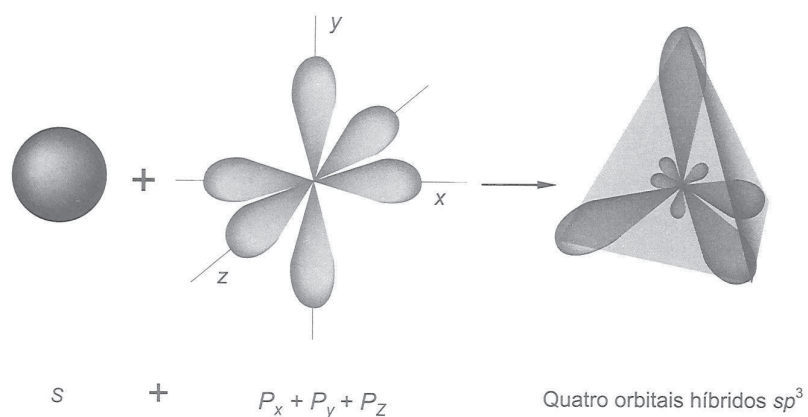


FIGURA 48 – A formação dos quatro orbitais híbridos sp^3

Utilizando esses orbitais híbridos, a molécula de metano fica explicada do ponto de vista eletrônico e geométrico, como mostrado na Figura 49.

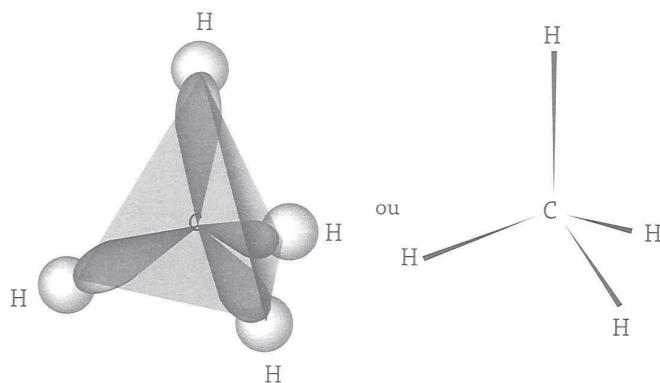
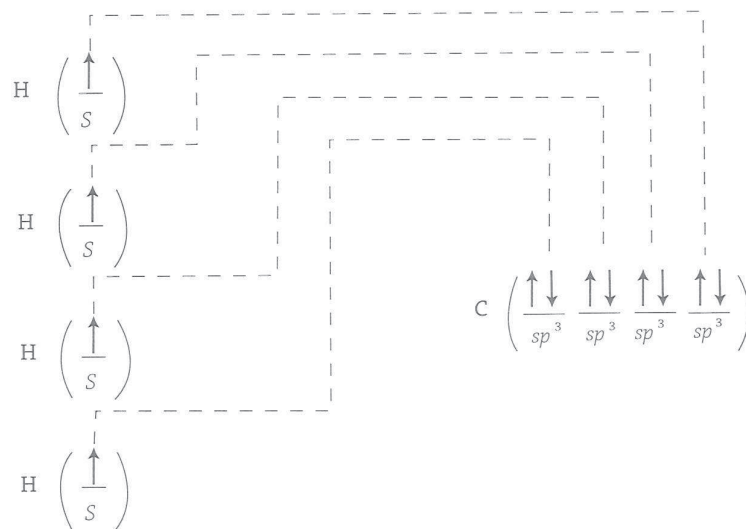


FIGURA 49 – Ligações da molécula de metano usando orbitais híbridos sp^3

Outra forma de mostrar a formação de orbitais híbridos é por meio da notação de diagrama de orbitais, tal como pode ser visto no esquema a seguir.



A formação e a forma dos orbitais híbridos sp^2 e sp são mostrados na Figura 50.

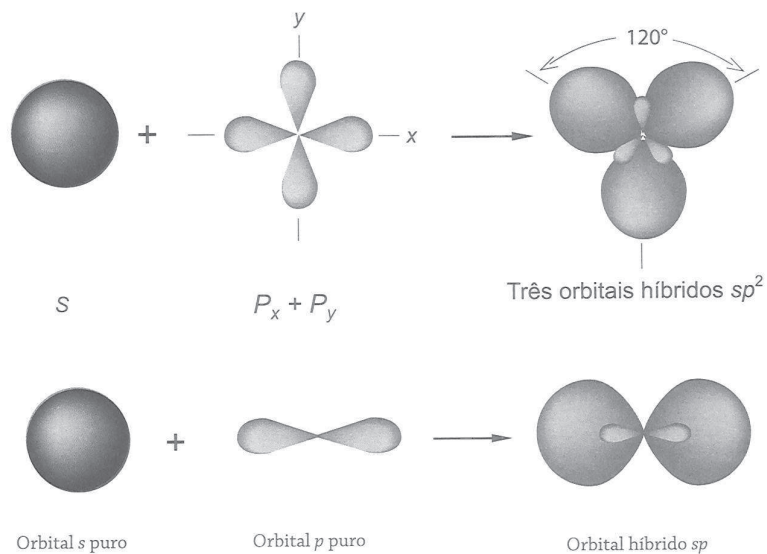


FIGURA 50 – Orbitais híbridos sp^2 e sp

A Tabela a seguir mostra as possibilidades de formação de orbitais híbridos.

Tabela 10.3
Possibilidades de formação de orbitais híbridos

Orbitais atômicos	Orbitais híbridos	Orbitais atômicos sem hibridar	Geometria	Número de orbitais híbridos
$s + p$	sp	Dois orbitais p	Linear	2
$s + p + p$	sp^2	Um orbital p	Triangular	3
$s + p + p + p$	sp^3	Nenhum	Tetraédrica	4
$d + s + p + p$	dsp^2	4 orbitais d	Quadrada	4
$d + s + p + p + p$	dsp^3	3 orbitais d	Bipirâmide Trigonal	5
$d + d + s + p + p + p$	d^2sp^3	2 orbitais d	Octaédrica	6

Podemos observar que, se um átomo hibrida dois orbitais atômicos da camada de valência, por exemplo, um orbital s e um orbital p , dá origem a dois orbitais híbridos sp ; da mesma forma, um s e dois p fornecem três orbitais híbridos sp^2 . Os orbitais p que não participam da hibridação podem formar ligações π .

Examinemos a molécula H_3C-CH_3 . Consideremos um dos carbonos como o carbono central (para o outro valem as mesmas considerações).

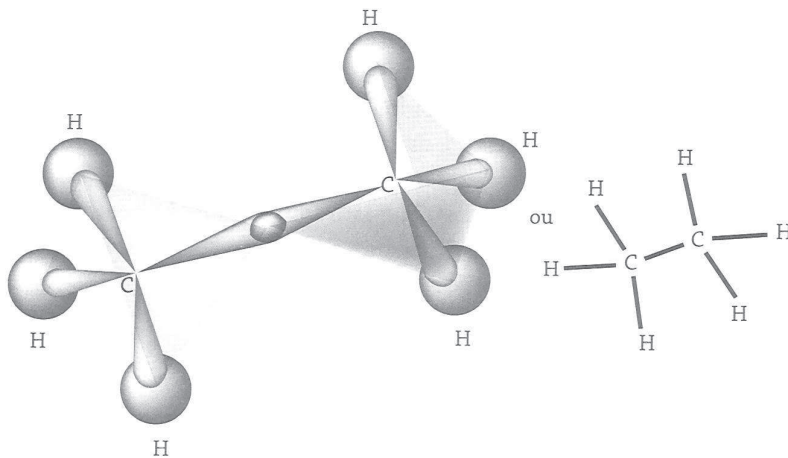
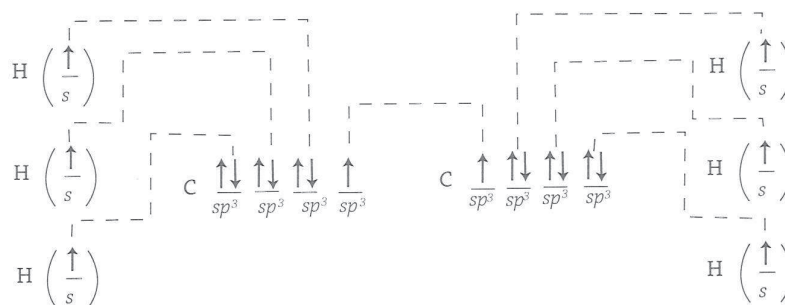


FIGURA 51 – Ligações no etano utilizando orbitais sp^3 de cada carbono

Consideremos que cada átomo de carbono precisa dispôr de quatro ligações simples e, por isso, deve hibridar os orbitais da camada de valência de modo a obter quatro orbitais híbridos. A única possibilidade é recorrer aos quatro orbitais híbridos sp^3 , tal como pode ser visto na Figura 51. O esquema a seguir mostra a hibridação utilizando a notação de diagrama de orbitais.



10.4.2 – Decidindo o tipo de hibridização: o número estéreo

O número estéreo também significa número de coordenação (NC) e indica o número de pares de elétrons em torno do átomo, PL e PNL.

Uma forma de determinar o tipo de hibridização que utiliza um átomo qualquer em uma molécula é determinar o chamado *número estéreo*.

Estéreo significa espaço, no sentido de volume, e, por isso, o número estéreo é o número de átomos ligados diretamente ao átomo central, para o qual queremos definir o tipo de orbital híbrido que esse átomo central utiliza e o número de pares de elétrons não ligantes (PNL) em torno dele.

No caso que acabamos de examinar, um dos átomos de carbono tem número estéreo (NE) quatro, porque tem quatro átomos ligados a ele diretamente e nenhum par não ligante. Logo, esse átomo de carbono deve ter quatro orbitais híbridos. Examinando a tabela dos diversos tipos de orbitais híbridos, dada anteriormente, vemos que há dois tipos de orbitais híbridos que satisfazem essa condição: eles são o orbital híbrido dsp^2 , de geometria quadrada, e o sp^3 , de geometria tetraédrica. No caso do átomo de carbono, devemos decidir pelo sp^3 , pois o átomo de carbono não possui orbitais d .

10.4.3 – A molécula de etileno, $H_2C = CH_2$

O número estéreo de um dos átomos de carbono é três, e portanto a hibridização apresentada é sp^2 . O mesmo raciocínio é válido para o outro átomo de carbono.

A Figura 52 mostra a ligação que se estabelece segundo o modelo dos orbitais híbridos.

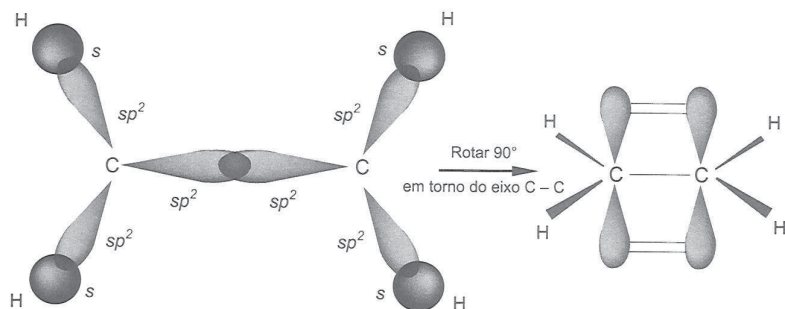
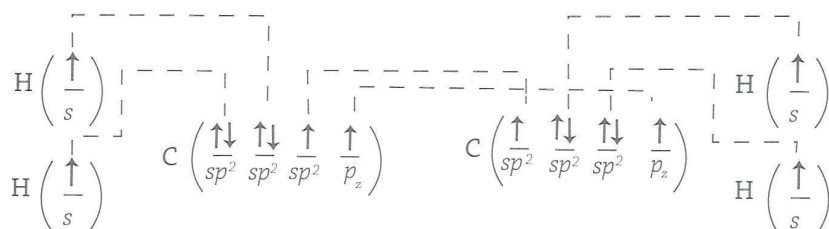


FIGURA 52 – Ligações no etileno utilizando orbitais sp^2 de cada carbono para explicar a ligação sigma. A ligação pi deve-se à interpenetração dos orbitais atômicos p

O esquema a seguir mostra a hibridação utilizando a notação de diagrama de orbitais.



10.4.4 – A molécula de acetileno, $HC \equiv CH$

O número estérico, NE, de um dos átomos de carbono na molécula de acetileno é dois, e portanto a hibridação exibida pelo átomo de carbono é sp . O mesmo raciocínio é válido para o outro átomo de carbono.

A Figura 53 mostra a ligação que se estabelece segundo o modelo dos orbitais híbridos.

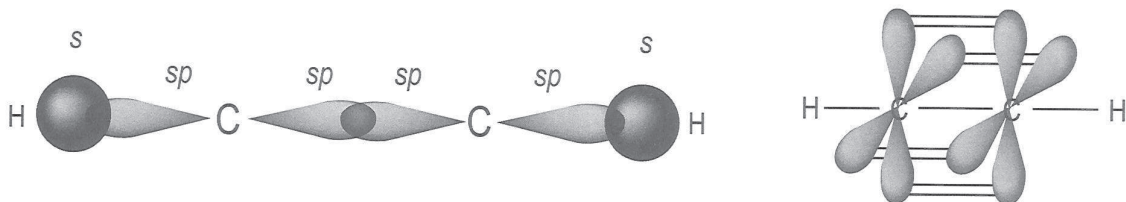
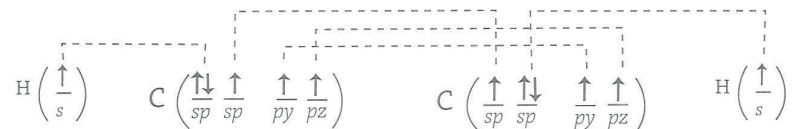


FIGURA 53 – Ligações no acetileno utilizando orbitais sp de cada carbono para explicar a ligação sigma. A ligação pi deve-se à interpenetração dos orbitais atômicos p

O esquema a seguir mostra a hibridação utilizando a notação de diagrama de orbitais.



10.4.5 – As moléculas de água e de amônia

Uma vez feita a estrutura segundo Lewis, podemos ver que o átomo de oxigênio possui número estérico quatro, devido à existência de dois átomos ligados e de dois pares não ligantes. Da mesma maneira, o número estérico do átomo de nitrogênio na molécula de amônia é quatro, devido à existência de três átomos ligados e um par não ligante.

Podemos concluir que tanto o átomo de oxigênio como o de nitrogênio utilizam orbitais híbridos do tipo sp^3 . Nas figuras 54 e 55, estão os desenhos correspondentes para melhor visualização das ligações.

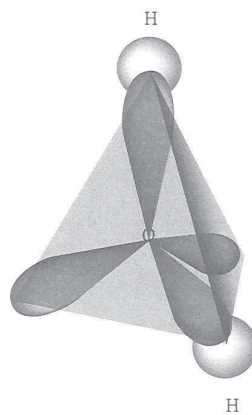


FIGURA 54 – Ligações na molécula de água utilizando orbitais híbridos sp^3 do oxigênio

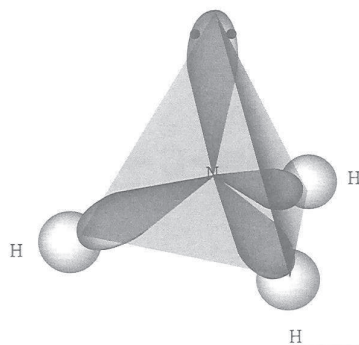


FIGURA 55 – Ligações na molécula de amônia utilizando orbitais híbridos sp^3 do nitrogênio

A TLV é extremamente útil para determinar a geometria molecular e permite uma análise quantitativa e qualitativa das ligações químicas existentes na molécula. No entanto, há algumas propriedades moleculares que não podem ser explicados por essa teoria e que devem receber outro tratamento teórico. Um exemplo clássico é a molécula do oxigênio, cujo paramagnetismo não pode ser descrito pela TLV e nem pode ser representada pelas estruturas de Lewis. Neste ponto, a teoria dos orbitais moleculares, TOM, a qual foi desenvolvida paralelamente à TLV, descreve melhor a ligação química. Apesar disso, devido à sua complexidade, não é tão divulgada quanto a TLV, mas devemos estudá-la, pois se trata da melhor teoria para descrever a ligação química de que dispomos na atualidade.

10.5 A TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES - TOM

Segundo a TOM, todos os elétrons (e não apenas os elétrons de valência) participam da formação da molécula quando dois átomos se ligam. Portanto, todos os orbitais atômicos (OA) de um átomo se combinam com todos os orbitais atômicos do outro átomo, para formar orbitais moleculares (OM). O número de OM deve ser igual ao número de OA.

Para que ocorra a formação de um OM é preciso que:

- 1) os dois OA tenham energias comparáveis;
- 2) ocorra combinação dos OA;
- 3) ocorra um abaixamento de energia, para que a espécie formada seja estável.

Já sabemos que a função de onda ψ descreve o elétron e , por consequência, o orbital; ψ^2 significa a densidade de probabilidade eletrônica.

Schrödinger mostrou que as funções de onda ψ_A (para o elétron do átomo A) e ψ_B (para o átomo B) podem ser somadas e subtraídas e que as funções resultantes descrevem os orbitais moleculares. O método matemático é denominado Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (CLOA), que pode ser simplificado como se segue:

$$\psi = \psi_A + \psi_B \quad \text{e} \quad \psi = \psi_A - \psi_B$$

Como é mais prático trabalhar com o significado de ψ^2 , podemos elevar ao quadrado as duas expressões anteriores:

$$(\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2 \quad \text{I}$$

$$(\psi_A - \psi_B)^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A \psi_B + \psi_B^2 \quad \text{II}$$

A mecânica quântica informa que, para $(\psi_A + \psi_B)^2$, as ondas estão em fase e ocorre uma sobreposição construtiva (como acontece com as ondas na superfície de um lago). Para $(\psi_A - \psi_B)^2$, as ondas estão fora de

fase e se anulam. No primeiro caso (I), é alta a densidade eletrônica entre os núcleos, e a equação descreve os *orbitais moleculares ligantes*, OML; no segundo caso (II), a densidade eletrônica entre os núcleos é muito baixa, e a equação descreve os *orbitais moleculares antiligantes*, OMAL, indicados por um asterisco. Esses orbitais estão separados por uma diferença de energia; o OML se forma com abaixamento de energia (em relação aos OA) e o OMAL, com aumento de energia. A estabilidade da molécula formada vai depender do número de elétrons presentes nesses orbitais: havendo mais elétrons nos OML, de menor energia, a molécula é estável. Os OMAL, mais energéticos, contribuem para desestabilizar a molécula. Segundo a TOM, dois orbitais atômicos s se combinam linearmente para formar σ_s e σ_s^* . Vejamos a Figura 56.

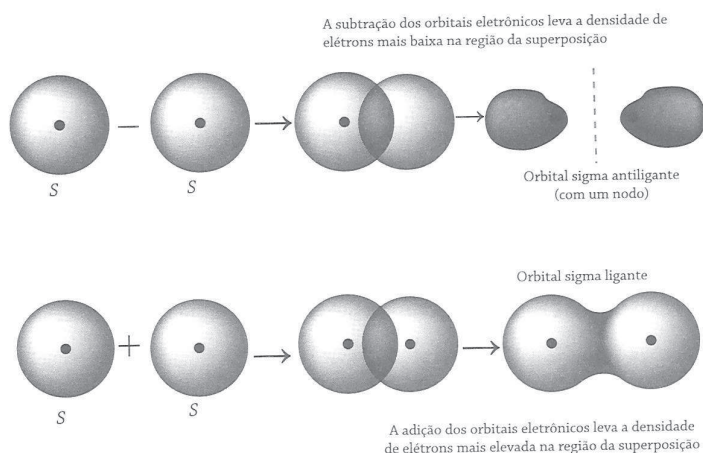


FIGURA 56 – Orbitais moleculares ligante e antiligante: σ_s e σ_s^*

Dois orbitais p também se combinam linearmente para formar orbitais moleculares: σ_p e σ_p^* , π e π^* .

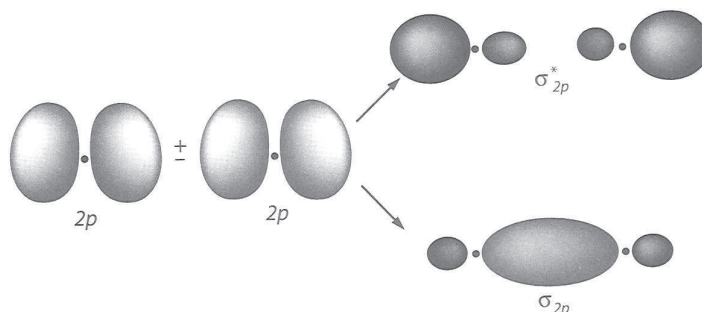
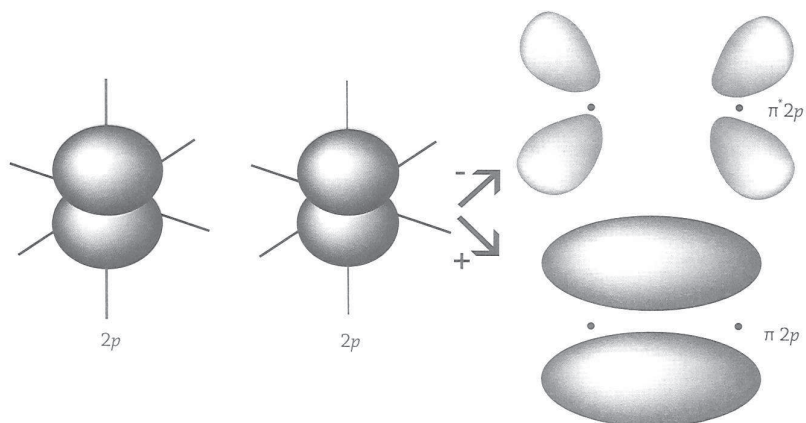


FIGURA 57 – Orbitais moleculares ligante e antiligante: σ_p e σ_p^*

FIGURA 58 – Orbitais moleculares ligante a antiligante: π e π^*

Outra representação prática é o *diagrama dos orbitais moleculares*, em que os orbitais são representados por linhas curtas.

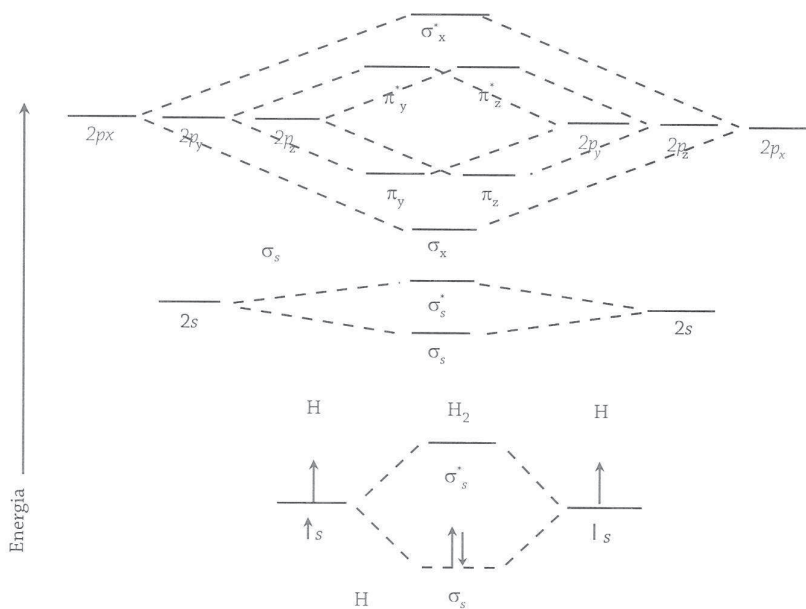


FIGURA 59 – Diagrama dos orbitais moleculares

Podemos considerar, para moléculas homonucleares, N_2 , O_2 , F_2 etc., que o abaixamento e o aumento de energia que acompanham a formação dos OMs é simétrico.

De posse do diagrama de OM, a etapa seguinte é distribuir **todos** os elétrons seguindo os princípios já estabelecidos para o preenchimento

dos orbitais atômicos: princípio da edificação (os orbitais são preenchidos a partir do nível menos energético); princípio da multiplicidade máxima (em orbitais de mesma energia, o emparelhamento só ocorre depois que cada orbital recebeu um elétron); princípio da exclusão de Pauli (cada orbital comporta apenas dois elétrons). A ordem da ligação pode ser facilmente determinada somando-se todos os elétrons em orbitais ligantes e subtraindo-se todos os elétrons em orbitais antiligantes. O valor encontrado é dividido por 2 e o valor resultante pode ser um número inteiro ou fracionário.

10.5.1 – A molécula de oxigênio

Lembremos que a ordem de ligação é 2, e que experimentalmente foi determinado que há 2 elétrons desemparelhados. Vejamos como fica o diagrama de OM para O_2 .

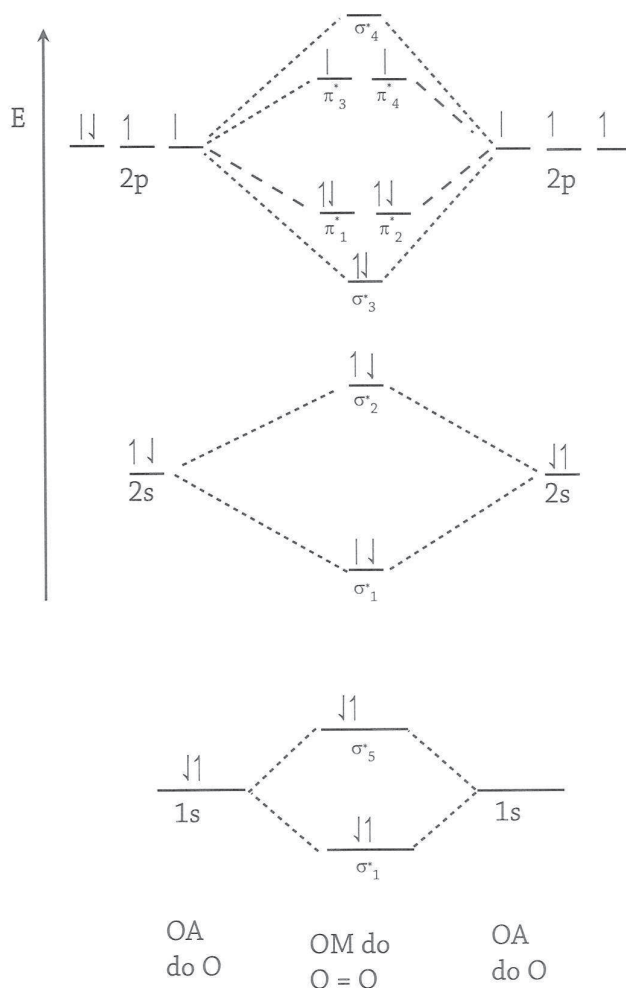
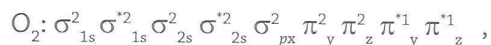


Figura 60 – Diagrama de OM para O_2

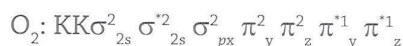
$$\text{Ordem de ligação} = \frac{10 e^- \text{ em OM ligantes} - 6 e^- \text{ em OM}^*}{2} = 4 e^- \dots \rightarrow 2 \text{ pares}$$

Podemos observar que há $2e^-$ desemparelhados em orbitais π^* , o que justifica o paramagnetismo da molécula.

Aprendemos a escrever a configuração eletrônica para os átomos (consulte sua Tabela Periódica); agora, vamos escrever a configuração para a molécula.



que também pode ser escrita como:



O símbolo KK representa a configuração eletrônica fechada: $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$.

A ordem dos níveis de energia para algumas moléculas diatômicas, na ordem crescente de energia é:



Se, para uma molécula qualquer A_2 , a ordem de ligação é zero, significa

ATIVIDADE 17

Faça um diagrama de orbitais moleculares para as possíveis moléculas formadas com os elementos do 2º período (Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2). Determine a ordem de ligação de cada uma e conclua se todas podem ser formar.

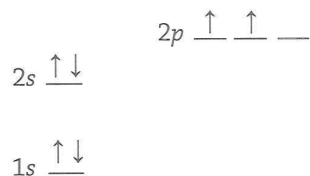
que o balanço energético é zero e essa molécula não pode existir, ou seja, A não se liga a A .

10.6 A LIGAÇÃO METÁLICA E A TEORIA DAS BANDAS

A maioria dos elementos da Tabela Periódica forma metais: são os elementos metálicos. A teoria que descreve a ligação metálica também recorre à mecânica quântica e é representada pelo *poço de energia*. O metal, independente de sua forma cristalina, caracteriza-se por possuir ligações deslocalizadas. Os orbitais atômicos de todos os átomos formam um número muito grande de orbitais moleculares. Os elétrons ocupam esses orbitais moleculares segundo os três princípios já conhecidos: edificação, Pauli e multiplicidade máxima.

Tomemos o berílio como exemplo. Sua massa atômica relativa é 9,0; em 9,0 g de berílio há $9 \times 6,03 \times 10^{23}$ átomos.

Então, para um átomo de berílio escrevemos: Be: $1s^2 2s^2 2p^2$ ou:



Levando-se em conta apenas a camada de valência, um átomo de Be tem 4 OA (s , px , py , pz) para formar 4 OM; dois átomos, 2×4 AO, para formar 8 OM.

Vejamos de outra maneira:

Número de átomos de Be	Número de AO	Número de OM
2	$2 \times 4 = 8$	8
3	$3 \times 4 = 12$	12
4	$4 \times 4 = 16$	16
1000	$4 \times 1000 = 4000$	4000
$6,022 \times 10^{23}$	$4 \times 6,02 \times 10^{23}$	$24,08 \times 10^{23}$
$9,0 \times 10^{23}$	$9,0 \times 6,02 \times 10^{23}$	$2,16 \times 10^{25}$

Então, em 9,0 g de berílio, há $2,16 \times 10^{25}$ orbitais atômicos s e p para formar orbitais moleculares. Esses orbitais moleculares se espalham e formam as *bandas*; parte dessas *bandas* está ocupada por pares de elétrons, e outra parte permanece desocupada. As energias das bandas são muito próximas, de modo que os orbitais podem ficar *deslocalizados* sobre os átomos. No conjunto, as bandas ficam parcialmente ocupadas: os elétrons ocupam as bandas de menor energia, mas qualquer pequena quantidade de energia fornecida pode deslocar elétrons, que passam a ocupar bandas desocupadas de maior energia. A linha que separa as bandas ocupadas de menor energia daquelas desocupadas de maior energia é denominada *nível Fermi*.

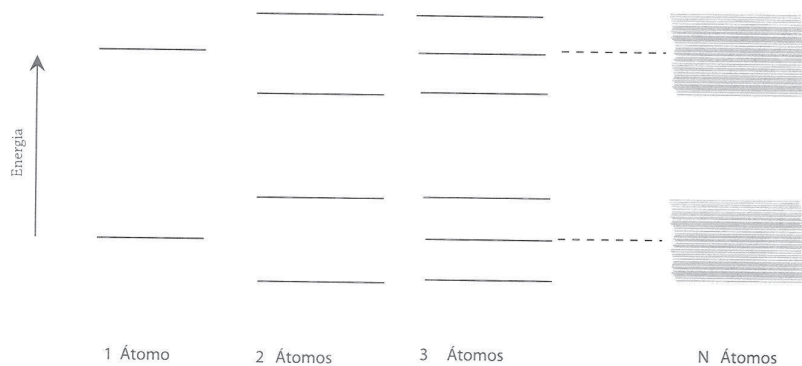


FIGURA 61 – Representação esquemática da separação das bandas de energia. Cada átomo contribui com dois orbitais atômicos

Quando um elétron é promovido para acima do nível Fermi, dois níveis ficam ocupados por um único elétron. Esse movimento dos elétrons explica a condutividade elétrica. Se a diferença de energia entre a banda que está abaixo do nível Fermi e a banda superior a ele é maior, o elétron promovido volta e libera essa diferença de energia na forma de luz, o que explica o brilho metálico.

A Figura 61 representa os conjuntos de bandas separadas pelo nível Fermi. As bandas (ou níveis) de menor energia são denominadas *banda de valência* e as de maior energia, *bandas de condução*. A Figura 62 também mostra o deslocamento de um elétron.

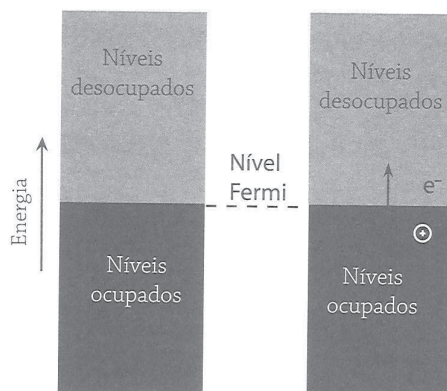


FIGURA 62 – Bandas de condução e de valência num metal e deslocamento de um elétron por injeção de energia

A Teoria das Bandas explica a condução metálica (elétrica e térmica) e, também, o funcionamento dos semicondutores e dos isolantes. No caso dos semicondutores, há uma separação de, aproximadamente, 50 a 300 kJ mol^{-1} entre a banda de valência e a banda de condução, de modo que é preciso injetar pequena quantidade de energia para que a condução ocorra. Nos materiais isolantes, a separação é maior e é da ordem de 500 kJ mol^{-1} , de modo que o material resiste a altas temperaturas e não apresenta a condução elétrica e térmica.

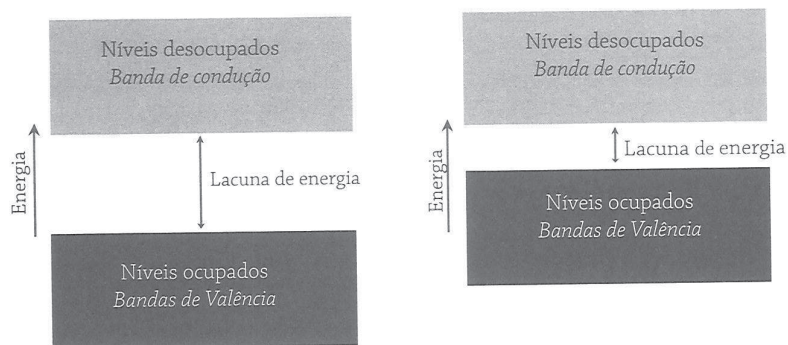


FIGURA 63 – Representação de um semicondutor (à direita) e de um isolante (à esquerda)

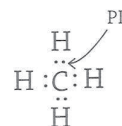
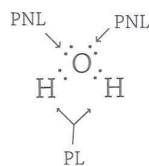
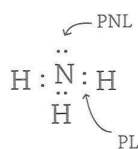
10.7 GEOMETRIA DAS MOLÉCULAS: A TEORIA DAS REPULSÕES DOS PARES ELETRÔNICOS DA CAMADA DE VALÊNCIA

Numa molécula em que há um átomo central ligado covalentemente a vários outros átomos, os pares de elétrons se arranjam de modo a minimizar as repulsões eletrônicas. A disposição espacial desses orbitais gera geometrias com forma e ângulos bem definidos.

No átomo central, os pares de elétrons ligantes (PL) e os pares de elétrons não ligantes (PNL) definem a geometria. Lembremos que o PL + PNL definem o número estérico, NE (ou o número de coordenação, NC). A nuvem eletrônica com pares não ligantes fica mais expandida, gerando maior repulsão. Com relação à repulsão entre os pares eletrônicos, podemos escrever:

$$PL - PL < PL - PNL < PNL - PNL$$

Alguns exemplos:



Vamos analisar cada caso:

CH_4 - Em torno do átomo de carbono há 4 PL. Dizemos que o número de coordenação (NC) ou o número estérico (NE) é 4. Isso quer

dizer que há 4 ligantes (os 4 H). A figura geométrica mais plausível é o tetraedro, cujos ângulos são de $109,5^\circ$.

NH_3 - O nitrogênio tem 3 PL e 1 PNL. Seu número estérico também é 4, mas a geometria da molécula é uma pirâmide de base triangular, cujos ângulos são de 107° .

H_2O - O oxigênio tem 2 PL e 2 PNL. Seu número de coordenação também é 4, mas a geometria da molécula é V e os ângulos são mais fechados, 104° .

Esses três exemplos ilustram o efeito das repulsões entre



Podemos notar que os pares de elétrons não ligantes, que estão nos átomos que se ligam ao átomo central (ligantes), não interferem na definição da geometria. A Figura 64 mostra as geometrias mais comuns encontradas nas moléculas.

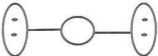
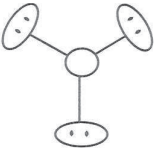
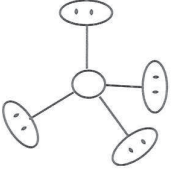
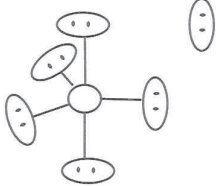
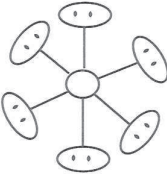
Geometria		Ângulos
Linear		180°
Trigonal plana		120°
Tetraédrica		$109,5^\circ$
Bipirâmide trigonal		$90^\circ, 120^\circ$
Octaédrica		90°

FIGURA 64 - Geometrias moleculares: orientações espaciais dos pares eletrônicos ao redor do átomo central

Há uma seqüência de passos que conduzem à definição da forma geométrica da molécula. Antes, precisamos saber que:

- a) Só são considerados os elétrons de valência.
- b) Apenas os pares eletrônicos em torno do átomo central, da molécula ou do íon, determinam a geometria, sejam PL ou PNL. O número de coordenação (NC) ou número estéreo (NE) corresponde à soma de todos esses pares eletrônicos (PL + PNL).
- c) Para cátions, como por exemplo NH_4^+ e H_3O^+ , subtraímos um elétron (ou um número de elétrons igual à carga positiva) do total de elétrons de valência; para ânions como CO_3^{2-} e I_3^- , somamos um número de elétron igual à carga negativa.
- d) Ligações duplas e triplas não interferem na definição da geometria.
- e) A regra do octeto se aplica aos átomos ligantes; o átomo central pode fugir a essa regra.

Vejamos, agora, as etapas que devemos seguir para chegar à geometria molecular:

- 1º) Definir qual é o átomo central. Em caso de dúvida, o átomo de menor eletronegatividade costuma ser o átomo central.
- 2º) Somar todos os elétrons de valência do átomo central e dos átomos ligantes.
- 3º) Sendo um cátion, deduzir um número de elétrons igual à carga positiva; se um ânion, somar um número de elétrons igual à carga negativa.
- 4º) Aplicar a regra do octeto aos átomos ligantes. Do total de elétrons de valência, atribuir 1 octeto (8 elétrons, ou 4 pares) para cada ligante, com exceção do hidrogênio, que aceita apenas 2. Um desses pares faz a ligação com o átomo central. O número de PL é igual ao número de ligantes (átomos que se ligam ao átomo central).
- 5º) Os elétrons restantes se arranjam em pares em torno do átomo central – são os pares não ligantes, PNL.
- 6º) Determinar o número de coordenação (NC) ou número estéreo (NE): PL + PNL. Os PNL são também denominados de pares estereoativos, porque contribuem para a definição da geometria.
- 7º) Determinar a hibridação dos orbitais atômicos do átomo central – é o NE que indica qual é o tipo de hibridação e quantos OA participam para formar os orbitais híbridos.
- 8º) Definir a geometria e os ângulos de ligação.

O quadro da Figura 65 ilustra todas as possíveis geometrias mais comuns exibidas pelas moléculas.

Pares de Elétrons Estereoativos	Estrutura de Par de Elétrons	Pares Ligantes	Pares Não Ligantes	Estrutura Molecular	Exemplos
2	Linear	2	0	Linear =X=	CO ₂ , N ₂ O
				Linear	HCN, N ₂ O
				-X=	
3	Triângulo equilátero	2		Triângulo plano	SO ₃ , BF ₃ , CH ₂ O CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻
				3	1
		4	0	Tetraedro	CH ₄ , NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ , BF ₄ ⁻
4	Tetraedro	3	1	Pirâmide trigonal	NH ₃ , ClO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻ , PCl ₃ H ₃ O ⁺
				2	2
		5	0	Bipirâmide trigonal	PCl ₅ , SbCl ₅
5	Bipirâmide trigonal	4	1	Gangorra	SE ₄ , TeCl ₄
				3	2
		2	3	Linear	XeF ₂ , I ₃
				Linear	
6	Octaedro	6	0	Octaedro	SF ₆ , SiF ₆ ²⁻ PF ₆ ⁻
				5	1
		4	2	Quadrado plano	BrF ₄ ⁻ , XeF ₄

FIGURA 65 – Geometrias das moléculas de acordo com os pares eletrônicos

EXEMPLOS

1º exemplo: SO_2

átomo central: S

número total de elétrons de valência: $6 + (2 \times 6) = 18 e^-$

número de octetos = número de ligantes: $2 \times 8 e^- = 16 e^-$

número de PL = número de ligantes: 2

número de PNL = $18 e^-$ de valência - $16 e^-$ (2 octetos) = $2 e^-$ --->
1 PNL

NC ou NE = PL + PNL = $2 + 1 = 3$

hibridação do S: sp^2 ($s + p + p = 3 sp^2$)

geometria: angular (originária de triangular plana)

ângulo de ligação: $< 120^\circ$

Devemos lembrar que:

- ocorre ressonância no SO_2
- a ligação π pode ser feita porque há 1 AO p (puro) no S que não participa da hibridação
- no O também há orbital p (puro)

2º exemplo: Determinar a geometria molecular do íon carbonato CO_3^{2-}

átomo central: C

número total de elétrons de valência: $4 + (3 \times 6) + 2 = 24 e^-$

número de octetos: $3 \times 8 e^- = 24 e^-$

número PL: 3

número PNL: $24 e^-$ valência - $24 e^-$ (3 octetos) = 0

NC ou NE: 3

hibridação do átomo central: sp^2

geometria molecular: triangular plana

ângulos de ligação: 120°

3º exemplo: Determinar a geometria molecular do íon H_3O^+

átomo central: O

número total de e^- de valência: $(6 + 3) - 1 = 8 e^-$ valência

número de duetos: $3 \times 2 = 6 e^-$ (cada hidrogênio aceita apenas 2 e^- ou 1 par de e^-)

número PL: 3

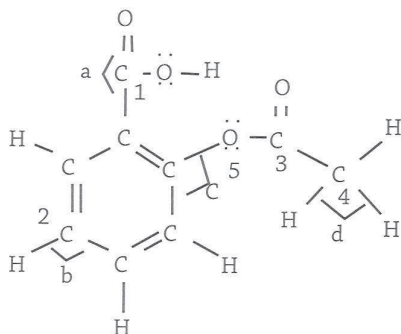
número PNL: $8 e^-$ valência - $6 e^-$ (2 para cada H) = $2 e^-$ ---> 1 par

NC ou NE, $3 + 1 = 4$

hibridação do átomo central: sp^3

geometria da molécula: pirâmide trigonal (originária do tetraedro) ângulo de ligação $< 109,5^\circ$.

4º exemplo: Determinar a geometria em torno dos átomos C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e O_5 e os ângulos a, b, c, d na molécula do ácido acetil salicílico.



Não precisamos determinar os elétrons de valência em moléculas grandes. Vejamos como proceder:

C_1 Há uma ligação π , portanto, a hibridação é sp^2 e resta um orbital p ;

C_2 a geometria é triangular plana;

C_3 os ângulos de ligação são de 120° (a, b e c).

C_4 faz 4 ligações, portanto, a hibridação de C_4 é sp^3 ;

a geometria é tetraédrica e os ângulos de ligação são de $109,5^\circ$ (d).

Faz 2 ligações (2 PL) e apresenta 2 PNL;

portanto, seu NC é 4;

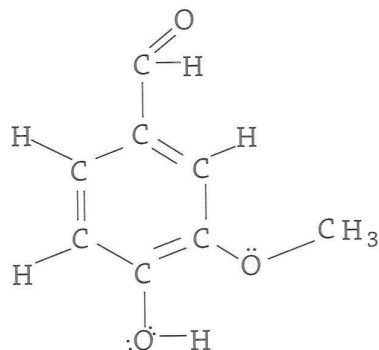
O_5 a hibridação do oxigênio é sp^3 ;

a geometria é V (originária da tetraédrica);

o ângulo C é $< 109,5^\circ$.

ATIVIDADE 18

Determine você a geometria em torno de todos os átomos (exceto do hidrogênio) e os ângulos de ligação na molécula da vanilina (essência da baunilha):



5º exemplo: Determinar a geometria molecular do SF_6

átomo central: S

número total de e^- de valência: $6 + (6 \times 7) = 48 e^-$

número de octetos: $6 \times 8 e^- = 48 e^-$

número PL: 6

número PNL: $48 e^- \text{ de valência} - 48 e^- (6 \text{ octetos}) = 0$

NC ou NE : 6

hibridação do S: sp^3d^2

geometria molecular: octaédrica

ângulos de ligação: 90°

Podemos observar que o enxofre não segue a regra do octeto.

Referências bibliográficas

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

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

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

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

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

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

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

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

Interações químicas

Objetivos:

- Analisar e diferenciar os tipos de interações químicas.
 - Relacionar algumas propriedades com as interações químicas.
-

11.1 INTERAÇÕES INTERMOLECULARES – FORÇAS DE VAN DER WAALS

As interações intermoleculares são responsáveis pela força de coesão dos materiais. Por exemplo, qual é a origem da força que mantém unidas um conjunto enorme de moléculas de água no estado líquido, num copo de água? A resposta é a força intermolecular, que é de origem primordialmente eletrostática.

Não deve ser confundida com ligação química, já que esta, além do fator eletrostático, envolve a superposição de orbitais atômicos. A ligação química é muito mais forte que qualquer interação intermolecular; de fato, de modo geral, as interações intermoleculares são em torno de 20% menores (e ainda menores) do que uma ligação covalente simples. Assim, uma interação eletrostática entre um ânion e um cátion é mais forte ainda do que uma ligação covalente e por isso é considerada ligação iônica, como já vimos, e não uma interação.

Existem vários tipos de interações, devido aos vários tipos de espécies químicas existentes e que diferem na magnitude da energia envolvida em cada uma delas. As interações que podem ocorrer entre diferentes espécies químicas estão listadas a seguir em ordem decrescente de energia.

11.1.1 – Íon-dipolo permanente

É a interação eletrostática que se verifica entre um cátion e/ou um ânion e uma molécula polar. Exemplo: quando dissolvemos NaCl em água (molécula polar), o cátion sódio e o ânion Cl^- interagem com o dipolo da molécula de água de acordo com as suas cargas elétricas (Figura 66). Em

água, esse tipo de interação ocorre para todos os compostos iônicos que se solubilizam nela. De fato, a energia responsável pela dissolução desse tipo de composto em água se deve a esta interação.

Em água, $\text{NaCl}(s)$ se dissolve facilmente à temperatura ambiente, mas exige altas temperaturas para fundir. Podemos explicar a dissolução a partir da equação que relaciona a energia eletrostática da rede cristalina com a constante dielétrica do meio, ϵ_0 , no caso, a água.

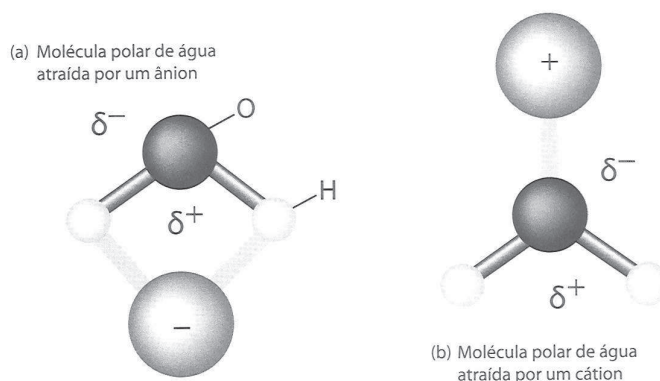


FIGURA 66 – Interação do tipo íon-dipolo permanente

$$E_{\text{elétr.}} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

em que

Z^+ e Z^- são as cargas do cátion e do ânion;

e^2 é a carga do elétron (e) ao quadrado;

r é o comprimento da ligação iônica;

ϵ_0 é a constante dielétrica da água = 80; e

4π são constantes.

É a alta constante dielétrica da água que contribui para a dissolução do NaCl . A interação $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}^+$ e $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-$, é forte, e, aos poucos, todos íons se encontram hidratados, ou seja, em solução, como mostra a Figura 67.

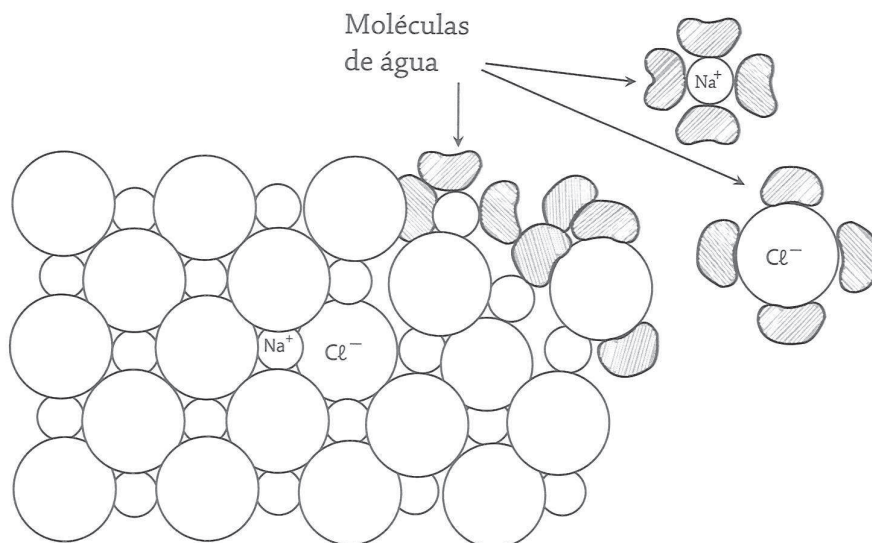


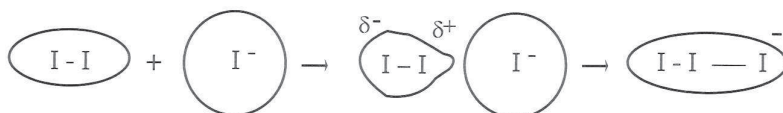
FIGURA 67 – Mecanismo de dissolução de um cristal de $\text{NaCl}_{(s)}$ em água

11.1.2 – Íon-dipolo induzido

Um exemplo clássico é a formação do íon I_3^- a partir da molécula I_2 e do íon I^- (iodeto). À aproximação do íon iodeto, I^- , a molécula de iodo sofre uma deformação de sua nuvem eletrônica e se apresenta como dipolo induzido.



Determine sua geometria usando a teoria das repulsões dos elétrons da camada de valência.



Nesse caso, a interação íon-dipolo induzido é forte o suficiente para estabelecer uma ligação (mais longa que a ligação covalente I-I). A espécie I_3^- interage com as moléculas polares H_2O , sendo essa solução conhecida como “tintura de iodo”, de cor castanha, encontrada nas farmácias.

ATIVIDADE 19

Explique a interação $\text{BF}_3 + \text{F}^-$.

11.1.3 – Dipolo permanente - dipolo permanente

Um caso especial ocorre com moléculas que têm um hidrogênio ligado a um átomo acentuadamente eletronegativo. Exemplos típicos são H_2O , NH_3 , HF (e há muitos outros), em que a interação é denominada “ligação de hidrogênio”. A importância dessa ligação é enorme, sobretudo para os organismos vivos. As proteínas, moléculas que desempenham inúmeras funções (enzimática, estrutural, fisiológica, motora etc.) são mantidas íntegras por meio de ligações de hidrogênio (além de outras como ligações S-S, iônicas etc.).

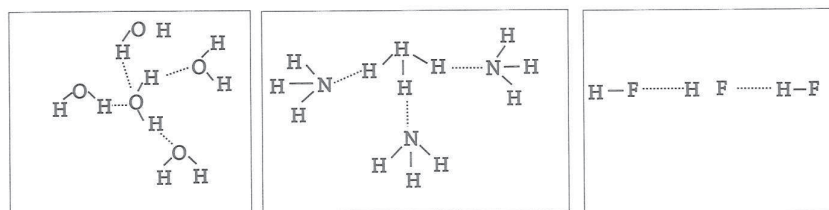


FIGURA 68 – Representação da ligação de hidrogênio em H_2O , NH_3 e HF

A água merece considerações a mais.

Temperatura de Ebulição: sem as ligações de hidrogênio, a água deveria ser gasosa à temperatura ambiente. O gráfico da Figura 69 mostra as temperaturas de ebulição, TE, dos compostos simples hidrogenados, formados por elementos de mesmo período. O efeito das ligações de hidrogênio se reflete nas altas TE para $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{HF}(\ell)$ e $\text{NH}_3(\ell)$.

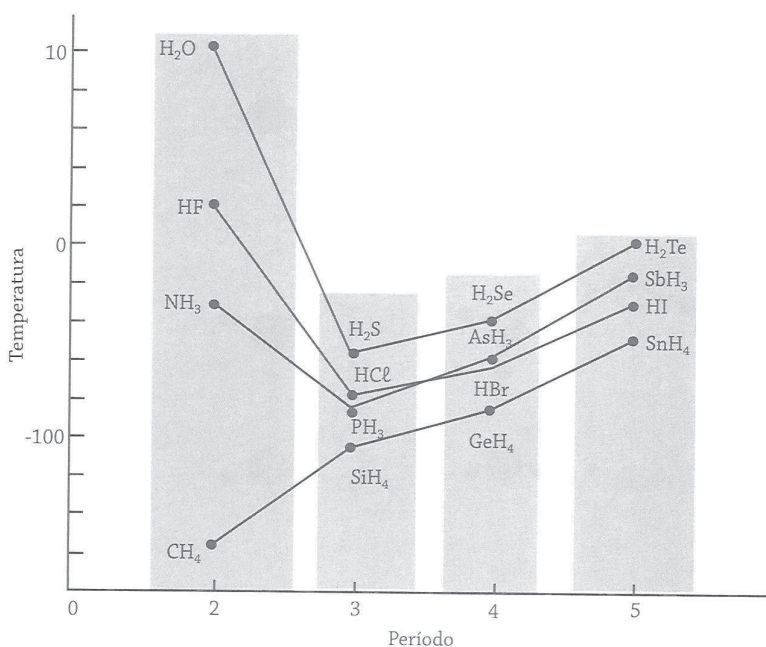


FIGURA 69 – Temperatura de ebulição para alguns compostos hidrogenados

Densidade da água: sabemos que a densidade da água líquida pura a 4,0°C é 1,0 g.mL⁻¹, e a densidade do gelo, a 0°C, é 0,917 g.mL⁻¹. Essa diferença é suficiente para que o gelo flutue na água líquida. Vejamos por que o gelo é menos denso. Já vimos que a molécula H₂O exibe geometria V e tem dois pares eletrônicos não ligantes no átomo de oxigênio cuja hibridação é *sp*³. Portanto, ao estabelecer ligações de hidrogênio, define-se uma geometria tetraédrica distorcida com o oxigênio no centro (as ligações O-H são mais curtas que as ligações de hidrogênio).

A 0°C formam-se redes expandidas, com espaços hexagonais que se sobrepõem para formar o cristal de gelo. A separação das moléculas de água no gelo (sólido) explica o aumento do volume e conseqüente diminuição da densidade.

A 4,0°C, a água não está toda fundida: porções líquidas de água ocupam os interstícios da rede sólida, aumentando a quantidade de H₂O num determinado volume. Daí o aumento da massa e, portanto, da densidade.

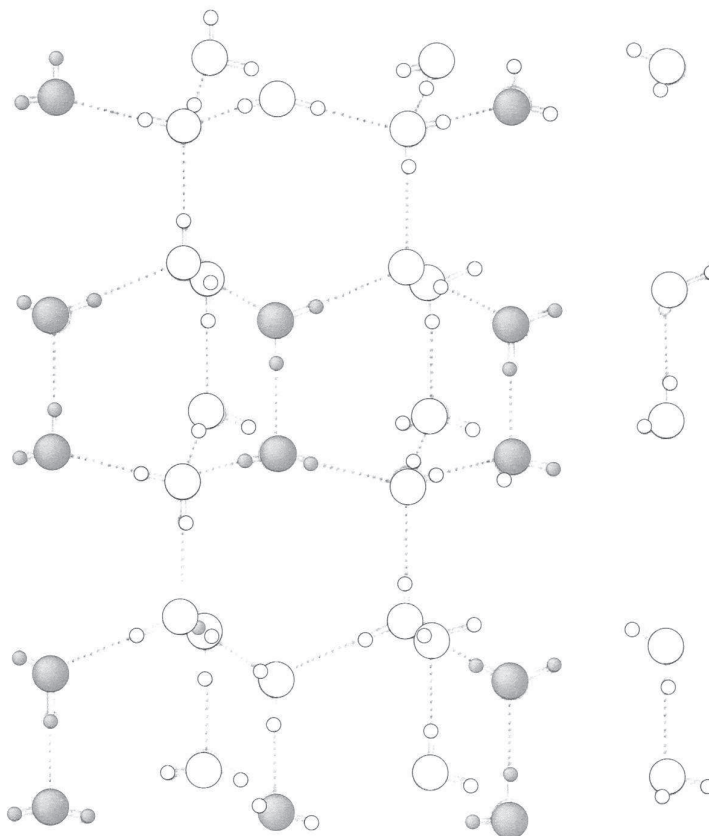


FIGURA 70 – Rede cristalina do gelo a 0°C (à esquerda) e a 4,0°C (à direita)

Para os organismos vivos dos lagos e mares congelados, o fato de o gelo flutuar é a garantia de sobrevivência. Abaixo da placa de gelo formam-se correntes que transportam nutrientes e oxigênio; além disso, a camada de gelo funciona como isolante térmico.

11.1.4 – Dipolo permanente-dipolo induzido

Essas interações são responsáveis pela dissolução de gases na água, como o O₂(g), que é da ordem de 0,001% ou 10 ppm (partes por milhão), mas suficiente para suprir a demanda dos organismos vivos; o N₂(g) e o CO₂(g) são também bons exemplos.

A polarização de uma espécie apolar gera o dipolo induzido, e quanto maior a polarizabilidade melhor definido fica o dipolo induzido, de modo que a interação com a molécula polar se torna mais acentuada.

11.1.5 – Dipolo induzido-dipolo induzido

Os dipolos resultantes da repulsão das nuvens eletrônicas em moléculas apolares interagem com forças muito fracas. Em alguns casos, como o do

iodo, essas interações são suficientes para manter o I_2 sólido, num arranjo cristalino, à temperatura ambiente (até 25°C). Um pequeno aumento de temperatura indica que há energia para romper as ligações, e o iodo sublima. Outro exemplo bem conhecido é o gelo seco, $\text{CO}_2(\text{s})$, que também se cristaliza em baixa temperatura e sublima com pequeno fornecimento de energia. $I_2(\text{s})$ e $\text{CO}_2(\text{s})$ são exemplos de sólidos moleculares.

A intensidade das forças de interação foi avaliada experimentalmente; uma aproximação é mostrada a seguir.

Tabela 11.1
Energia das interações químicas, tipos de sólidos formados (para alguns casos) e propriedades gerais (para alguns casos)

Espécies químicas	Tipo de interação	Energia kJ mol^{-1}	Tipo de sólido formado	Propriedades gerais
Íon – molécula polar	Íon – dipolo permanente (Íon –DP)	40 – 600	Cristal	TF e TE variável
Moléculas polares	1) dipolo permanente-dipolo permanente (DP-DP)	5 – 25	Molecular	TF e TE baixas
	2) ligação de hidrogênio	4 – 40		
Molécula polar – molécula apolar	Dipolo permanente-dipolo induzido (DP-DI)	2 – 10		TF e TE muito baixas
Moléculas apolares	dipolo induzido dipolo induzido (DI-DI) ou forças de dispersão	0,05 – 10	Molecular	TF e TE muito baixas

UNIDADE 3

Soluções

Uma ferramenta do químico

Nesta unidade estaremos desenvolvendo os seguintes tópicos:

- Estudo das soluções.
- Preparação de soluções.
- Propriedades coligativas.
- Caráter ácido/básico/neutro das soluções.
- Ácidos e bases (fundamentos).

Dividimos esta unidade em 2 aulas. Procure aproveitá-las ao máximo e consulte a bibliografia complementar sempre que se fizer necessário.

Soluções Uma ferramenta do químico

Objetivos:

- Identificar uma solução e seus componentes.
 - Reconhecer as diferentes possibilidades de medir a concentração de uma solução.
 - Preparar adequadamente uma solução.
 - Relacionar e diferenciar as propriedades de uma solução e de seu solvente puro.
-

12.1 INTRODUZINDO O ESTUDO DE SOLUÇÕES: MISTURAS HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Na maioria dos casos, classificar uma mistura em homogênea e heterogênea é razoavelmente simples. Observe as imagens abaixo:

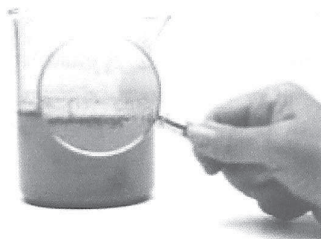


FIGURA 71 - a) Copo com água + areia

b) Copo com água + sal de cozinha

Não há dúvida de que a figura à esquerda é uma mistura heterogênea. Já a da direita (água e sal) é uma mistura homogênea.

Mistura homogênea: consiste em dois ou mais compostos na mesma fase, ou seja, é completamente uniforme ao nível de partículas.

Mistura heterogênea: consiste em dois ou mais compostos em que as propriedades de uma parte são diferentes da outra ou apresentam uma textura desigual dos materiais.

Mas há casos em que essa classificação não é tão simples. Um exemplo clássico é o leite.

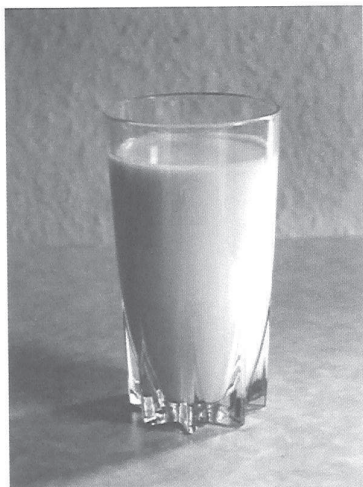


FIGURA 72 – Leite

Num primeiro olhar poderíamos classificá-lo como mistura homogênea. Definimos como mistura homogênea dois ou mais componentes em uma única fase. Poderíamos acrescentar que, para ser homogênea, nenhuma separação deveria ser observada.

Se deixarmos o leite em repouso, veremos a gordura se separar gradualmente. Isso indica que o leite não é uma mistura homogênea. A gordura do leite existe na forma de glóbulos com dimensões de partícula coloidal.

Esses glóbulos dispersos na fase aquosa representam um estado intermediário entre uma suspensão (caso da areia e da água) e uma solução; trata-se de uma emulsão.

Para uma mistura ser homogênea, sua composição deve ser a mesma em todas as partes da amostra. Tais misturas também são chamadas de *soluções*.

Poderíamos classificar as misturas como: soluções, suspensões e colóides. Ressalta-se que a classificação é apenas uma maneira de agrupar observando-se certos critérios.

12.2 SOLUÇÕES

Solução é uma mistura homogênea de dois ou mais compostos em uma única fase. Costuma-se tratar o componente presente em maior quantidade como *solvente* e o(s) componente(s) em menor quantidade como *soluto*.

Convivemos diariamente com inúmeras soluções. A gasolina, usada como combustível, com todos os seus aditivos; os refrigerantes, com o gás carbônico, os açúcares e os aditivos presentes; a solução salina (soro) usada em hospitais; produtos de limpeza à base de cloro ou amônia, entre outros. São todos exemplos de soluções nas quais o solvente é líquido.

Algumas soluções, no entanto, não envolvem solvente líquido. É o caso do ar que respiramos. Ele é uma mistura de *vários gases*. Também há soluções sólidas, como o ouro das jóias, que é uma liga de ouro e prata; e o aço, que é uma mistura de ferro e carbono, por exemplo.

Vamos nos deter, neste estudo, principalmente nas soluções cujo solvente é líquido. Por experiência, sabemos que a adição de soluto a um determinado líquido mudará suas propriedades físicas. Em regiões muito frias acrescenta-se um anticongelante ao radiador dos carros. Ele impedirá que o líquido congele, pois diminui sua *temperatura de fusão*, ou seja, muda uma das propriedades físicas do líquido.

Essas propriedades podem ser: a temperatura de fusão, a temperatura de ebulição, a pressão osmótica, a pressão de vapor e outras. Chamamo-las de *propriedades coligativas*, pois dependem apenas do número de partículas de soluto por molécula de solvente, e não da natureza das partículas.

A relação de número de partículas do soluto por moléculas de solvente expressa a *concentração*. Vejamos:

O ar é uma mistura de gás nitrogênio (cerca de 78%), gás oxigênio (cerca de 21%), gás carbônico (cerca de 0,035%), umidade, alguns gases nobres etc.



Figura 73 – a) Água de torneira

b) Água do mar

As soluções são, aparentemente, iguais. Na água de torneira há sais dissolvidos, mas em pequena quantidade (máximo de 0,5 g/L). Na água do mar também há sais dissolvidos, porém, em quantidade maior que na água de torneira (média aproximada de 18 g/L).

Na água do mar há mais partículas de soluto por molécula de solvente do que na água de torneira. Então, dizemos que a água do mar é mais concentrada que a água de torneira.

12.2.1 – Unidades de concentração

Para analisar as propriedades coligativas, faz-se necessário medir as concentrações do soluto que expressem o número de moléculas ou de íons do soluto por molécula de solvente.

Há várias unidades que expressam essa concentração:

- Concentração em quantidade de matéria (mol/L);
- Molalidade;
- Normalidade;
- Porcentagem;
- Concentração comum;
- Fração Molar;
- Ppm (parte por milhão);
- Ppb (parte por bilhão).

Por recomendação da IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), e por praticidade, vamos nos ater a apenas três delas.

1ª) *Porcentagem ou título* (em massa de soluto)

Para calcular o percentual de massa do soluto, podemos construir uma regra de três, como foi feito para a estequiometria.

massa total da solução *corresponde a* 100%

massa do soluto *corresponde a* x%

Se colocarmos 6,0 g de NaCl(s) em 140,0 g de água, teremos:

massa de soluto = 6,0 g 146,0 g de solução *correspondem a* 100%

massa da solução = 146,0 g 6,0 g de soluto *correspondem a* x%

Resolvendo essa regra de três, determinamos que a concentração de soluto é 4,1% (massa/massa ou g/g) na solução final.

2ª) *Concentração comum* (g/L)

É a relação entre a massa do soluto, normalmente em gramas, e o volume da solução, em litros. O cálculo pode ser feito da seguinte maneira:

Massa do soluto *no* volume da solução

Massa do soluto *em* 1 Litro da solução

Ex: Ao colocar 6,0g de NaCl em 140,0mL de água, teremos:

6,0 g *em* 140,0 mL

x g *em* 1 Litro ou 1000 mL

Ao resolvermos, chegamos à concentração comum da solução, que é 42,85 g/mL.

A unidade internacional de quantidade de matéria é o mol.

3ª) *Concentração em quantidade de matéria* (mol/L)

É a relação entre o número de mol do soluto e o volume da solução, em litros. Para calcular, é necessário expressar a massa do soluto em mol.

1 mol *corresponde à* massa molar (ver Tabela Periódica)
 x mol *corresponde à* massa de soluto

Após converter a massa do soluto em mol:

mol do soluto *no* volume da solução
 x mol do soluto *em* 1 Litro ou 1000 mL

ex: Ao colocar 6,0 g de NaCl em 140,0 mL de água, teremos 1 mol de NaCl = 58,45g

1 mol *corresponde a* 58,45 g
 x mol *corresponde a* 6,0 g

$$x = 0,103 \text{ mol}$$

Assim: 0,103 mol *contido em* 140,0 mL
 x mol *contido em* 1000 mL

Calculando, veremos que a concentração molar dessa solução será, aproximadamente, 0,735 mol/L.

ATIVIDADE 20

- 1- Calcule a concentração em porcentagem, em g/L e em quantidade de matéria de 200,0 mL de uma solução de NaOH preparada usando 8,0 g do soluto.
- 2- Qual será a concentração, em quantidade de matéria, da solução preparada usando 500,0 mL de água e 70,5g de CuSO_4 sólido? Considere que o soluto não interfere no volume da solução.
- 3- Para limpar uma máquina agrícola, o agricultor preparou uma solução com 4,0 L de água e 400,0 g de NaOH(s). Considerando que o soluto usado é puro e que não interfere no volume da solução, qual é a concentração dessa solução em porcentagem?
- 4- Uma solução é obtida dissolvendo-se 1,25 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ em 11,6 g de água. Para ela, calcule:
 - a) a porcentagem em massa de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 - b) a concentração em quantidade de matéria.

12.3 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Agora que já conhecemos um pouco mais sobre concentração, vamos tentar entender algumas propriedades físicas das soluções.

O que significa o termo *coligativas*?

Essa palavra, derivada do latim, significa reunidas ou ligadas entre si. Ao falarmos de propriedades *coligativas* estamos nos referindo a algumas propriedades físicas comuns a todas as soluções.

Sabemos que as propriedades de uma solução diferem consideravelmente das propriedades do solvente puro. Elas dependem, principalmente, da concentração das partículas do soluto, e não da natureza dessas partículas.

Entre essas propriedades estão a pressão de vapor, a pressão osmótica, a elevação da temperatura de ebulição e o abaixamento da temperatura de congelamento. Isso significa que qualquer solução aquosa contendo 0,5 mol de partículas de soluto por litro, terá a mesma pressão de vapor, pressão osmótica, temperatura de ebulição ou temperatura de congelamento. E isso independe da natureza química das partículas do soluto.

ATIVIDADE 21

Faça o seguinte experimento (você precisará da ajuda de alguém):

- Coloque 4 guardanapos de papel próximos.
- Pingue, ao mesmo tempo, três gotas de água, álcool, acetona e éter, respectivamente, nos quatro guardanapos.
- Observe e marque o tempo que cada material gasta para evaporar completamente.
- O tempo foi o mesmo? O que isso significa?

12.3.1 – O que é pressão de vapor?

Essa tendência que as moléculas têm de entrar na fase de vapor a uma determinada temperatura, é chamada de *volatilidade*. Quando se estabelece um equilíbrio entre a quantidade de vapor e de líquido, então a substância tende a diminuir ou cessar a evaporação ou, como seria mais correto falar, a taxa de condensação é igual à taxa de evaporação. Esse equilíbrio é denominado *pressão de vapor*.

Essa tendência que as moléculas têm de entrar na fase de vapor a uma determinada temperatura é chamada de *volatilidade*. Quando se estabelece um equilíbrio entre a quantidade de vapor e de líquido,

então a substância tende a diminuir ou cessar a evaporação ou, como seria mais indicado falar, a taxa de condensação é igual à taxa de evaporação. Esse equilíbrio é denominado *pressão de vapor*.

Abaixamento da pressão de vapor

Quando preparamos uma solução, a pressão de vapor sobre a solução é diferente da pressão de vapor sobre o solvente puro. Já se observou que a pressão de vapor sobre a solução é mais baixa do que a pressão de vapor do solvente puro. Isso acontece devido ao aumento das forças químicas de interação.

12.3.2 – O que é osmose?

Osmose é considerada como o movimento das moléculas de solvente através de uma membrana semipermeável, de uma região de concentração de soluto mais baixa para uma região de concentração de soluto mais alta. A pressão exercida pelo solvente em direção à solução mais concentrada é chamada de *pressão osmótica*.

ATIVIDADE 22

Faça o seguinte teste:

- Coloque, em duas provetas (ou outro recipiente de vidro) duas cenouras de tamanhos semelhantes.
- Cubra uma delas com água de torneira (solução *hipotônica* em relação à cenoura) e a outra com uma solução concentrada de água e sal de cozinha (solução *hipertônica* em relação à cenoura).
- Após algumas horas, observe o que acontece.

Parte da água contida na cenoura migrará para a solução concentrada estabelecendo um equilíbrio. É claro que esse equilíbrio nunca será totalmente estabelecido, mas a osmose acontece visando a esse equilíbrio.

A pressão osmótica depende, então, da diferença no número de partículas nas duas soluções que estão separadas pela membrana semipermeável. Quanto mais concentrada for uma solução, maior será a pressão osmótica exercida pelo solvente da solução menos concentrada.

A solução hipotônica é menos concentrada em relação a uma solução tomada como referência. Neste caso, o solvente migrará no sentido da solução de referência (mais concentrada). Ao contrário, se a solução for hipertônica, mais concentrada do que aquela tomada como referência, o solvente migrará no sentido da solução hipertônica, que é mais concentrada. Se as duas soluções têm a mesma concentração, elas são isotônicas e estão em equilíbrio, mesmo ocorrendo fluxo de solvente.

Importante

Você já deve ter ouvido que é aconselhável lavar os olhos com água boricada. Trata-se de uma solução isotônica. Assim, ao entrar em contato com os olhos, tende a não haver troca de sais ou íons.

12.3.3 – O que é temperatura de ebulição?

À medida que fornecemos calor a um determinado líquido, a velocidade de evaporação aumenta, promovendo o afastamento dos gases da atmosfera.

Fornecendo quantidade suficiente de calor, chegaremos a uma temperatura na qual a pressão de vapor do líquido iguala-se à pressão atmosférica e, neste caso, a temperatura do líquido não mais aumentará.

Portanto, a *temperatura de ebulição* de um líquido é a temperatura na qual a pressão de vapor é igual à pressão externa.

Alguns livros simplificam este conceito dizendo que temperatura de ebulição é aquela na qual um líquido passa do estado líquido para o estado gasoso. Esse é um conceito errôneo, já que a água, por exemplo, evapora em qualquer temperatura. A temperatura mais alta em que ela se mantém no estado líquido, numa pressão normal, seria uma definição aceitável para temperatura de ebulição.

Ao acrescentarmos soluto e sendo ele menos volátil, ocorrerá uma mudança na temperatura de ebulição. Um solvente não volátil faz baixar a pressão de vapor. Ao baixar a pressão de vapor, torna-se necessário fornecer mais calor para que o solvente evapore. Isso eleva a *temperatura de ebulição*.

Portanto, uma solução cujo soluto é menos volátil que o solvente terá uma *temperatura de ebulição* maior do que o solvente puro.

12.3.4 – O que é temperatura de congelamento?

Para uma substância pura, a temperatura de congelamento é a mesma que a temperatura de fusão. Então, para a água, se considerarmos uma redução gradativa da temperatura ambiente, chega-se a uma temperatura na qual a água não mais se mantém no estado líquido, solidificando-se. Esta é a temperatura de congelamento.

Ao compararmos uma solução e o seu solvente puro, podemos perceber que na solução ocorre um abaixamento da temperatura de congelamento.

É comum, em regiões muito frias, a adição de um anticongelante aos combustíveis dos carros. A função do mesmo é baixar o ponto de congelamento, impedindo que o combustível congele na temperatura que congelaria na ausência dessa substância. Ao aumentar o número de partículas na solução ocorre o abaixamento da temperatura de congelamento e/ou de fusão.

12.4 PREPARANDO SOLUÇÕES

Uma tarefa importante do químico e do professor de Química é preparar determinados volumes de soluções de concentração desejada. E essa preparação sempre vai depender do tipo de soluto a ser usado. Vamos considerar, neste item, os solutos sólidos, a diluição de soluções e os solutos líquidos concentrados. Vejamos, então, cada um deles separadamente.

Para preparar soluções, é sempre aconselhável usar vidrarias cujas medidas sejam mais exatas; essas vidrarias são ditas *volumétricas*. Quando a água é o solvente, é aconselhável destilá-la antes de usá-la.

12.4.1 - Preparo de soluções a partir de um soluto sólido

Os reagentes encontrados no laboratório têm a denominação *P.A.* (para análise). Isso significa que são considerados puros. São esses reagentes que vamos usar no preparo de soluções.

1º) Porcentagem ou título

Vamos supor que você queira preparar 250,0 mL de uma solução de NaOH cuja concentração seja 10 %, ou 10,0g de NaOH em 100,0 mL de solução (p/vol.). Vamos precisar do NaOH(s), água destilada e um balão de vidro. E, ainda, será necessário pesar a quantidade calculada de NaOH.

$$\begin{array}{lll} 10,0 \text{ g de NaOH(s)} & \text{em} & 100,0 \text{ mL de solução} \\ x \text{ g de NaOH (s)} & \text{em} & 250,0 \text{ mL de solução} \end{array}$$

$$x = \frac{10,0\text{g} \times 250\text{mL}}{100\text{mL}}$$

$$x = 25,0 \text{ g de NaOH}$$

Conhecendo a massa necessária, pesamos cuidadosamente, numa balança, esses 25,0 g de NaOH. Após, transferimos o soluto para o balão volumétrico de 250,0 mL. Colocamos água destilada suficiente para dissolver o soluto. Então, completamos o volume até exatamente a marca dos 250 mL.

Pronto! Temos 250,0 mL de solução 10% de NaOH (p/vol.)

2º) *Concentração comum (g/L)*

Agora, vamos preparar 100,0 mL de uma solução de NaOH de concentração 60,0 g/L. Nesse caso, o cálculo também é simples:

$$\begin{array}{rcl} 60,0\text{g de NaOH} & \text{em} & 1\text{ L} \\ x\text{ g de NaOH} & \text{em} & 100,0\text{ mL} \end{array}$$

Lembremos que, para resolver a regra de três, é aconselhável usar as mesmas unidades. Então:

$$\begin{array}{rcl} 60,0\text{ g de NaOH} & \text{em} & 1000,0\text{ mL} \\ x\text{ g de NaOH} & \text{em} & 100,0\text{ mL} \end{array}$$

$$x = \frac{60,0\text{g} \times 100\text{mL}}{1000\text{mL}}$$

$$x = 6,0\text{ g de NaOH}$$

Neste caso, vamos medir, na balança, com cuidado, os 6,0 g de NaOH e transferi-los para um balão volumétrico de 100,0 mL. Acrescentamos água destilada suficiente para dissolver o soluto e, a seguir, completamos o seu volume até, exatamente, a marca de 100 mL. Teremos preparado, então, 100,0 mL de solução de NaOH, de concentração 60 g/L.

3º) *Concentração mol/L*

Supondo que queiramos preparar 250,0 mL de uma solução de NaOH 0,5 mol/L.

Para preparar uma solução 1 mol/L, temos que usar a massa de 1 mol, calculado pela massa atômica e dissolver até completar 1,0 L de solução. Então, podemos dizer que:

$$1\text{ mol em } 1\text{ L de solução terá concentração } 1\text{ mol/L}$$

Podemos sempre usar a relação acima.

No caso do preparo de 250,0 mL de solução 0,5 mol/L, teremos:

$$\begin{array}{rcl} 1\text{ mol} & \text{em} & 1\text{ L de solução} & \text{terá conc.} & 1\text{ mol/L} \\ x\text{ mol} & \text{em} & 250,0\text{ mL} & \text{terá conc.} & 0,5\text{ mol/L} \end{array}$$

Substituindo o valor de 1 mol, teremos:

$$\begin{array}{l} 40,0 \text{ g} \quad \text{em} \quad 1 \text{ L de solução} \quad \text{terá conc.} \quad 1 \text{ mol/L} \\ x \text{ g} \quad \text{em} \quad 250,0 \text{ mL} \quad \text{terá conc.} \quad 0,5 \text{ mol/L} \end{array}$$

Podemos resolver parcialmente, desconsiderando o volume. Assim, para 1 litro, teríamos:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \quad \text{corresponde a} \quad 40,0 \text{ g} \\ 0,5 \text{ mol} \quad \text{corresponde a} \quad x \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{0,5 \text{ mol} \times 40,0 \text{ g}}{1 \text{ mol}}$$

$$x = 20,0 \text{ g}$$

Como queremos 250,0 mL, então:

$$\begin{array}{l} 20,0 \text{ g} \quad \text{para} \quad 1000 \text{ mL} \\ x \text{ g} \quad \text{para} \quad 250,0 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = \frac{20,0 \text{ g} \times 250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}$$

$$x = 5,0 \text{ g de NaOH}$$

Novamente, teremos que pesar essa quantidade de soluto, transferi-lo para o balão volumétrico e completar o volume até a marca de 250,0 mL.

12.4.2 – Preparo de solução a partir de um soluto líquido de concentração conhecida, em mol/L: diluição

Consideremos que a 500 mL de uma solução de concentração 1 mol/L sejam acrescentados mais 500 mL de água. A quantidade de soluto permanece a mesma. Se o volume da solução dobrou, a concentração caiu pela metade. Então, teremos 1000 mL de solução 0,5 mol/L.

Seguindo esse raciocínio, sempre teremos a seguinte relação:

$$V_i \times C_i = V_f \times C_f$$

em que:

V_i é o volume da solução mais concentrada;

C_i é a concentração da solução mais concentrada;

V_f é o volume da solução a ser preparada;

C_f é a concentração da solução a ser preparada.

Consideremos o preparo de 100,0 mL de solução de NaOH 0,3 mol/L dispondo apenas de outra solução de concentração 1 mol/L de NaOH. Quanto deve ser usado dessa solução?

$$V_i = ?$$

$$C_i = 1 \text{ mol/L}$$

$$V_f = 100 \text{ mL}$$

$$C_f = 0,3 \text{ mol/L}$$

$$V_i \times 1 \text{ mol/L} = 100 \text{ mL} \times 0,3 \text{ mol/L}$$

$$V_i = \frac{100\text{mL} \times 0,3\text{mol/L}}{1\text{mol/L}} \Rightarrow V_i = 30 \text{ mL}$$

Neste caso devemos medir 30 mL de solução 1 mol/L de NaOH, de preferência com uma pipeta, e transferi-la para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada até o traço de aferição. A concentração final da solução será 0,3 mol/L.

12.4.3 – Preparo de solução a partir de um soluto líquido concentrado, para o qual conhecemos pureza e densidade

Um caso especial refere-se ao preparo das soluções a partir de ácidos concentrados. Normalmente, a concentração é expressa em *título*, *pureza* ou *porcentagem* (massa/volume). A densidade é informada no rótulo.

Com essas informações, é possível preparar a solução. Vejamos, então, como calcular essa concentração.

O rótulo de um frasco de ácido sulfúrico informa: $d = 1,728$, título ou pureza = 98% (massa/volume).

Considerando a densidade:

$$\begin{array}{rcl} 1,728 \text{ g} & \text{em} & 1 \text{ mL} \\ x \text{ g} & \text{em} & 1000 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = \frac{1,728 \text{ g} \cdot 1000 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \quad x = 1728,00 \text{ g}$$

Considerando o título:

$$\begin{array}{rcl} 1728,00 \text{ g} & \text{corresponde a} & 100\% \\ x \text{ g} & \text{corresponde a} & 98\% \end{array}$$

$$x = \frac{1728 \text{ g} \times 98\%}{100\%} \quad x = 1693,44 \text{ g}$$

Considerando o mol:

$$\begin{array}{rcl} 98 \text{ g} & \text{é a massa de} & 1 \text{ mol} \\ 1693,44 & \text{será a massa de} & x \text{ mol} \end{array}$$

$$x = \frac{1 \text{ mol} \times 1693,44 \text{ g}}{98 \text{ g}} \quad x = 17,28 \text{ mol}$$

Portanto, a concentração da solução de ácido sulfúrico é 17,28 mol/L. Assim, podemos calcular o volume necessário para preparar a solução que queremos por diluição.

Suponhamos o preparo de 100 mL de solução de ácido sulfúrico 1 mol/L usando a solução de ácido cuja concentração foi calculada.

$$V_i = ?$$

$$C_i = 17,28 \text{ mol/L}$$

$$V_f = 100 \text{ mL}$$

$$C_f = 1 \text{ mol/L}$$

$$V_i \times 17,28 \text{ mol/L} = 100 \text{ mL} \times 1 \text{ mol/L}$$

$$V_i = \frac{100 \text{ mL} \times 1 \text{ mol/L}}{17,28 \text{ mol/L}} \Rightarrow V_i = 5,79 \text{ mL}$$

Por se tratar de uma solução ácida concentrada, alguns cuidados especiais são necessários. A diluição do ácido em água é um processo

exotérmico. Se adicionarmos água ao ácido concentrado, a quantidade de calor gerada é tão grande que pode ocorrer projeção da solução ácida queimando quem esteja por perto. Para evitar isso, o correto é sempre adicionar o ácido lentamente sobre a água, para preparar uma solução diluída.

Então, os 5,79 mL de ácido devem ser adicionados num certo volume de água inferior ao desejado. A seguir, essa mistura é transferida para o balão de 100 mL completando o volume até o traço de aferição.

ATIVIDADE 23

Resolva os exercícios abaixo:

1. Descreva como você prepararia 220 mL de solução de KOH 0,5 mol/L começando com:
 - a) KOH sólido.
 - b) KOH 1,25 mol/L.
2. Como professor de Química, você terá que preparar, para os seus alunos usarem, 1,5 L de HNO₃ 0,25 mol/L diluindo o HNO₃, cuja concentração é 16 mol/L.
 - a) Que volume de ácido concentrado é necessário?
 - b) Supondo que os volumes sejam aditivos, que volume de água deve ser usada na diluição?
 - c) Que cuidados você deve ter ao misturar o ácido e a água?
3. Em um de seus experimentos no laboratório, você recebe uma solução de CuSO₄ cuja concentração é 0,15 mol/L. Se você misturar 6,00 mL dessa solução com água, até completar 10,00 mL, qual será a nova concentração dessa solução de CuSO₄?

Referências bibliográficas

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

BARROS, H. L. C. *Química geral: forças intermoleculares, sólidos e soluções* (FISS). Belo Horizonte: Editora UFMG, 1993.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. *Química e reações químicas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. v. 1.

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

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

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

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

Caráter ácido, básico e neutro das soluções

Objetivos:

- Identificar e diferenciar as teorias que classificam ácidos e bases.
 - Reconhecer que os íons dissolvidos podem afetar o caráter ácido/base de uma solução.
-

13.1 INTRODUÇÃO

A natureza química das soluções depende das espécies presentes. No caso das espécies serem íons, as soluções podem ser ácidas, básicas ou neutras. Assim sendo, vamos nos deter no entendimento do que são ácidos e bases, no equilíbrio dos íons que os representam, nas soluções e no pH.

13.2 ÁCIDOS E BASES

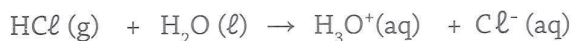
Os ácidos e as bases são duas classes importantes e têm propriedades características. Robert Boyle, no século XVII, introduziu os indicadores no laboratório para determinar a natureza ácida e básica das soluções. Dentre os indicadores, o papel de tornassol é conhecido de longa data: o tornassol azul fica vermelho em solução ácida e volta a ser azul em solução básica; o tornassol vermelho fica azul em solução básica e volta a ser vermelho na solução ácida. Este é um modo de conceituar ácidos e bases do ponto de vista operacional, ou seja, pelo comportamento em solução aquosa. Do ponto de vista estrutural, três teorias foram propostas.

13.2.1 – Teoria da dissociação de Arrhenius

Ácido é conceituado como sendo uma substância que, em solução aquosa, se dissocia e libera um íon hidrogênio (próton) H^+ . Hoje se sabe que a espécie catiônica é o íon hidrônio H_3O^+ .

Base é uma substância que, em solução aquosa, se dissocia e libera a espécie OH^- , ou íon hidroxila.

Para Arrhenius, o solvente é necessariamente a água, e a condição é que ocorra dissociação. A extensão da dissociação pode ser medida pela constante de dissociação: K_a para os ácidos, e K_b para as bases. Os valores dessas constantes expressam a *força* do ácido e da base. Por exemplo, para ácidos fortes:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})]}{[\text{HCl}(\text{aq})]} = \infty$$

Como a dissociação é praticamente total, $K_a = \infty$, a concentração de H_2O é considerada constante e não aparece na expressão.

Para bases fortes:



$$K_b = \frac{[\text{Na}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NaOH}(\text{aq})]}$$

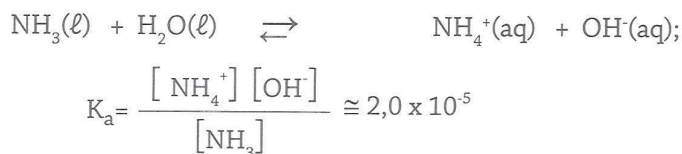
Como a dissociação é quase total, $K_b = \infty$, K_a e K_b não têm unidades. Como dependem da temperatura, os valores são calculados para $T = 25^\circ\text{C}$.

Ácidos e bases fracos ionizam-se parcialmente. Por exemplo:



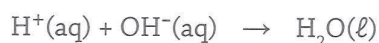
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}]} \cong 2,0 \times 10^{-5}$$

Predominam as moléculas de ácido acético hidratadas.



Na solução, predominam as espécies $\text{NH}_3(\text{aq})$.

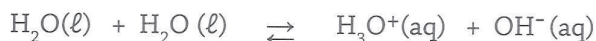
Uma crítica à Teoria de Arrhenius é a limitação do solvente (água) e o conceito de neutralização, que só reconhece como neutralização a reação entre:



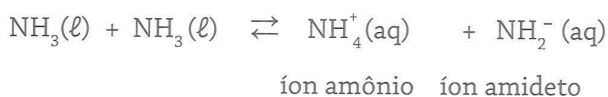
Sua teoria foi expandida para outros solventes, e o conceito de ácido e de base foi ampliado.

13.2.2 – Teoria do sistema-solvente: expansão da teoria de Arrhenius

Segundo esta teoria, o solvente se auto-ioniza e produz cátions, que correspondem ao ácido, e ânions, que correspondem à base. O primeiro exemplo é a própria água:



Outros exemplos:



Vemos que uma das moléculas transfere um H^+ para a outra.

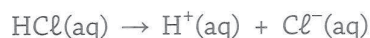
Mesmo expandindo a Teoria de Arrhenius (anunciada em 1884) para outros solventes, o modelo ou os conceitos ainda são restritos, o que não impediu o reconhecimento da contribuição de Arrhenius, que recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1903.

Em 1923, duas outras teorias foram anunciadas quase que ao mesmo tempo.

13.2.3 – Teoria de Brönsted e Lowry

Segundo esta teoria, os conceitos de ácido e base também se apóiam na existência do íon H^+ ou H_3O^+ . Retomemos o HCl como exemplo.

Pela teoria de Arrhenius, em presença de água, ocorre a dissociação em íon H^+ e Cl^- , tornando a solução ácida:



Em 1923, J. N. Brönsted, em Copenhague (Dinamarca), e J.M. Lowry, em Cambridge, (Inglaterra), independentemente, sugeriram um novo conceito para ácidos e bases. Segundo eles, há uma transferência de íons hidrogênio de uma espécie para outra. A espécie que libera ou doa íons hidrogênio é o ácido; já a que aceita é a base.



Examinando o segundo membro da equação, a espécie Cl^- (aq) pode receber um íon H^+ (forma HCl (aq)); e o H_3O^+ (aq) pode ceder um íon H^+ (forma H_2O). Dessa forma, surge um novo conceito: o par ácido/base conjugado.



Então, HCl/Cl^- formam um par ácido/base conjugado e H_2O/H_3O^+ formam um par ácido/base conjugado



Vemos que a água é um ácido e uma base de Brönsted-Lowry. Dizemos que é *anfiprótica*.

Nesses equilíbrios há dois ácidos e duas bases. Em cada par ácido/base conjugado, ácido e base diferem por um íon H^+ . Segundo Brönsted e Lowry, a neutralização ocorre por transferência de um íon H^+ entre dois pares ácido/base conjugados. Ao contrário da neutralização de Arrhenius, os produtos não são espécies neutras.

Outros exemplos:

Ácido conjugado		Base conjugada	
Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Ácido clorídrico	HCl	Íon cloreto	Cl^-
Íon amônio	NH_4^+	Amônia	NH_3

De acordo com Brønsted e Lowry, o equilíbrio que se estabelece após a hidrólise de uma espécie ácida ou básica está deslocado no sentido da formação do ácido e da base mais fracos. As duas bases competem pelo íon H^+ , e o resultado dessa competição define as forças dos ácidos e das bases.



Suponhamos que o equilíbrio está deslocado para a direita. Nesse caso, a base 1 é mais fraca do que a base 2, e o ácido 1 é mais forte do que o ácido 2.

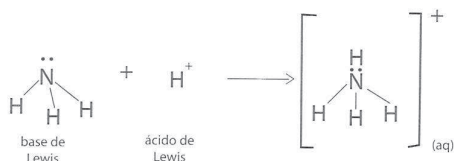
Suponhamos que o equilíbrio está deslocado para a esquerda. Neste segundo caso, a base 1 é mais forte do que a base 2, e o ácido 1 é mais fraco do que o ácido 2.

Concluindo: num par ácido/base conjugado, se a base é fraca, o ácido é forte; e ao contrário, se a base é forte, o ácido é fraco.

13.2.4 – Teoria de Lewis

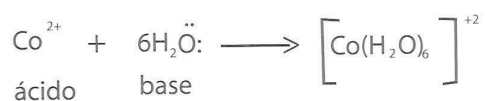
Em 1923, no mesmo ano que Brønsted e Lowry propuseram a definição de ácidos e bases baseados na transferência de íons H^+ , G. N. Lewis, químico americano, propôs uma definição ainda mais abrangente, sem recorrer aos íons H^+ ou H_3O^+ , e sim à estrutura eletrônica e ao conceito de orbital.

Lewis definiu o ácido como uma espécie que tem orbital disponível para receber um par de elétrons; e a base como uma espécie que tem um par de elétrons que pode ser compartilhado com o ácido, via orbital vazio.



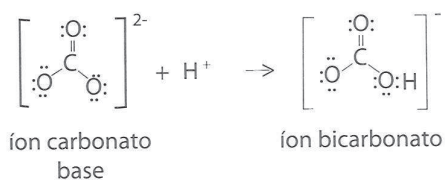
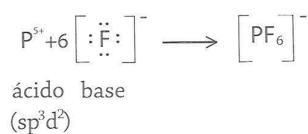
Quando ácido e base de Lewis reagem, estabelece-se uma ligação covalente coordenada. Podemos concluir que cátions metálicos são ácidos de Lewis e que toda espécie química que tem par de elétrons (não ligantes) é uma base de Lewis.

EXEMPLO



Recorremos à Teoria da Ligação de Valência (TLV), que trata da hibridação dos orbitais atômicos: Co^{+2} apresenta seis orbitais do tipo d^2sp^3 e pode se coordenar com seis moléculas de água, que têm pares de elétrons disponíveis.

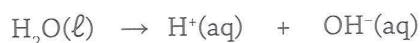
Outros exemplos:



13.3 RETOMANDO A DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA

Como vimos, uma solução com excesso de íons H^+ é considerada ácida e, com excesso de íons OH^- , básica.

No caso da água pura, sua dissociação, que ocorre até certo ponto, é representada por:



Somente uma pequena fração do número total de moléculas de água se dissocia. Talvez, em torno de 1 em 500 milhões.

A água pura é considerada neutra porque libera a mesma quantidade de íons H^+ e OH^- . Uma solução aquosa de $NaCl$, por exemplo, contém os íons $Na^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$ além dos íons H^+ e OH^- resultantes da dissociação da água. Neste caso, a solução é neutra. Ao acrescentar HCl à água neutra, ocorre a dissociação do ácido em íons H^+ e Cl^- e, neste caso, haverá um excesso de íons H^+ em relação aos íons OH^- . A solução, portanto, é ácida.

Adicionando $NaOH$ à água neutra, ocorre a dissociação da base em íons Na^+ e OH^- , havendo um excesso de íons OH^- em relação aos íons H^+ . Portanto, a solução é básica. Resumindo:

$$[H^+] = [OH^-] \text{ solução neutra;}$$

$$[H^+] > [OH^-] \text{ solução ácida ;}$$

$$[H^+] < [OH^-] \text{ solução básica.}$$

Teoricamente, à medida que a concentração de um desses íons aumenta, a do outro tende a diminuir, proporcionalmente. Desse modo, o produto deve permanecer constante. As concentrações de H^+ e OH^- foram determinadas experimentalmente para a água.

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ determinado experimentalmente}$$

13.4 UMA ESCALA PARA MEDIR A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES

Já vimos que a acidez ou a basicidade de uma solução são determinadas pela concentração de íons H^+ .

Em 1909, Sørensen propôs o termo pH, significando o potencial hidrogeniônico, definido como o logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio.

$$pH = -\log [H^+]$$

ATIVIDADE 24

Observe o quadro abaixo e preencha o valor de pH de cada uma das soluções.

Solução	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
$NaOH$ 1mol/L	10^{-10}	10^{-4}	
HCl 0,1 mol/L	10^{-1}	10^{-13}	
H_2SO_4 1mol/L	10^0	10^{-14}	
$NaCl$ 1mol/L	10^{-7}	10^{-7}	
$Mg(OH)_2$ 0,01 mol/L	10^{-12}	10^{-2}	

O quadro a seguir mostra o pH de alguns líquidos bem conhecidos:

Líquido	pH	Líquido	pH
Água do mar	8,3	Vodca	4,8 – 6,4
Sangue humano	7,3 – 7,5	Cerveja	4,0 – 5,0
Água potável	6,5 – 8,0	Suco de tomate	3,5
Saliva humana	6,5 – 7,5	Vinagre	3,0
Leite de vaca	6,3 – 6,6	Vinho	2,8 – 3,8
Urina humana	4,8 – 8,4	Suco de limão	2,2 – 2,4

13.4.1 – A força dos ácidos

De acordo com Arrhenius e Brønsted e Lowry, ácidos liberam íons H^+ ou H_3O^+ em água. Alguns ácidos dissociam-se completamente em água e, por isso, são fortes.



Outros se dissociam parcialmente e são, portanto, ácidos fracos.

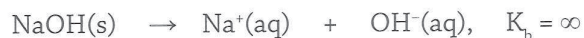


No quadro a seguir encontram-se exemplos de ácidos fortes e fracos.

Ácido Forte	Fórmula Molecular	Ácido Fraco	Fórmula Molecular
Ácido clorídrico	HCl	Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido bromídrico	HBr	Ácido pirúvico	$HC_3H_3O_3$
Ácido iodídrico	HI	Ácido fluorídrico	HF
Ácido nítrico	HNO_3	Ácido nitroso	HNO_2
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Ácido láctico	$HC_3H_5O_3$
Ácido perclórico	$HClO_4$	Ácido acético	$HC_2H_3O_2$
		Ácido carbônico	H_2CO_3

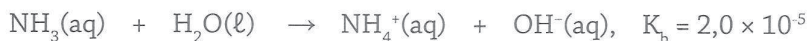
13.4.2 – A força das bases

Segundo Arrhenius, uma base libera íons OH^- em solução. A base que se dissocia completamente em água é uma base forte.



São bases fortes aquelas que têm a hidroxila ligada aos metais alcalinos (grupo 1 da Tabela Periódica), LiOH, NaOH, KOH, RbOH e CsOH; e aos metais alcalino terrosos (grupo 2), $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ e $Ba(OH)_2$.

Bases fracas não fornecem íons hidroxila diretamente por dissociação, mas pela reação dessa base com a água.



13.4.3 – Propriedades ácido-base das soluções salinas

É fácil reconhecer uma solução de HI ou HNO₃ como ácida e uma solução de NaOH ou NH₃ como básica. Mas, e uma solução aquosa de NaNO₃, será ácida, básica ou neutra?

Consideremos:



É possível fazer uma previsão teórica com base em algumas regras:

- soluções aquosas de sais derivados de ácidos e bases fortes são neutras;
- soluções aquosas de sais cujos ânions derivam de ácidos fracos são básicas;
- soluções aquosas de sais cujos cátions derivam de bases fracas são ácidas.

O fundamento teórico dessas regras está baseado na teoria ácido-base de Brønsted e Lowry. Vejamos alguns exemplos no quadro a seguir.

Sal	Cátion	Ânion	Solução do sal
Na ₃ PO ₄	Na ⁺	PO ₄ ³⁻	básica
KClO ₄	K ⁺	ClO ₄ ⁻	neutra
Zn(NO ₃) ₂	Zn ⁺²	NO ₃ ⁻	ácida
NH ₄ I	NH ₄ ⁺	I ⁻	ácida

ATIVIDADE 25

1- Qual é o pH de uma solução de HCl cuja concentração seja $2,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$?

2- (UFMG) Certa água mineral tem $\text{pH} = 4,60$, segundo as informações no rótulo. Todas as afirmativas sobre essa água estão corretas, exceto:

- a. Contém excesso de íons positivos.
- b. Contém H^+ numa concentração entre $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.
- c. Contém mais íons H^+ do que OH^-
- d. É levemente ácida
- e. É uma solução

Explicitite o erro da alternativa.

3- Um certo vinho de mesa tem $\text{pH} 3,4$. Qual é a concentração do íon hidrônio no vinho? A bebida é ácida ou básica?

Referências bibliográficas

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

BARROS, H. L. C. *Química geral: forças intermoleculares, sólidos e soluções (FISS)*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1993.

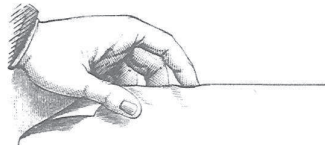
KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. *Química e reações químicas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. v. 1.

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

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

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

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

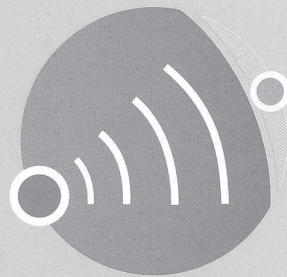


Para obter mais
informações sobre
outros títulos da
EDITORA UFMG,
visite o site

www.editora.ufmg.br

A presente edição foi composta pela Editora UFMG, em caracteres Chaparral PRO e Optma STD, e impressa pela Editora O Lutador, em sistema offset, papel offset 90g (miolo) e cartão supremo 250g (capa), em dezembro de 2007.

ISBN: 978-85-7041-654-4



CENTRO DE APOIO
À EDUCAÇÃO A
DISTÂNCIA UFMG

PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Secretaria de Educação a Distância
Ministério da Educação

