

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE
TOMAR

CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL

Texto de apoio à disciplina de:

QUÍMICA

(1º ano/1º semestre)

Valentim M.B.Nunes

Tomar, 1994

CAPÍTULO I. ESTRUTURA ATÔMICA E TABELA PERIÓDICA

1.1. EVOLUÇÃO DOS MODELOS ATÔMICOS

A noção de átomo tem os seus primórdios no filósofo grego Demócrito que, no séc. IV a.c., e contra as ideias dominantes de Aristóteles, considerava a matéria composta de partículas indivisíveis, os átomos.

Só em 1808 um cientista inglês, Dalton, formulou uma definição precisa acerca dos átomos. As suas hipóteses foram as seguintes:

- Os elementos são constituídos por partículas extremamente pequenas, chamados átomos. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, têm o mesmo tamanho, massa e propriedades químicas. Os átomos de um elemento são diferentes dos átomos de outro elemento.

- Compostos são constituídos por átomos de mais do que um elemento. Em qualquer composto a razão entre o número de átomos de qualquer dos elementos é em número inteiro, ou uma fracção simples.

- Uma reacção química envolve apenas separação, combinação ou rearranjo dos átomos. Não resulta na sua criação ou destruição.

Dalton imaginava o átomo como uma unidade indivisível, mas na realidade este possui uma estrutura interna de partículas subatómicas: electões, prótons e neutrões.

A descoberta do electrão deve-se à invenção do tubo de raios catódicos:

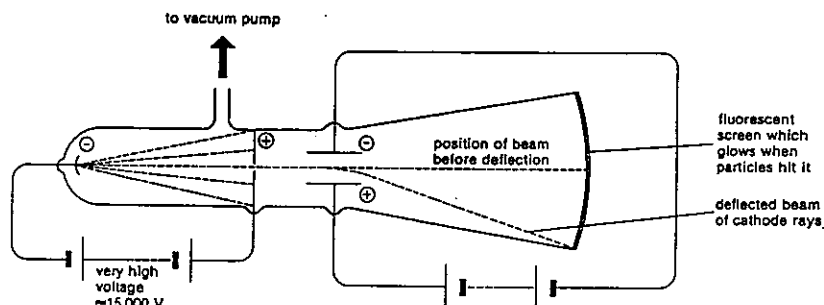


figura 1: deflexão de raios catódicos por meio de um campo eléctrico

Partículas emitidas pelo cátodo são dirigidas para o ânodo. Um orifício permite que estas partículas o atravessam, formando o raio catódico, e vão atingir uma placa fluorescente. Colocando um campo eléctrico no caminho do raio catódico, este é atraído pelo prato possuindo carga positiva e repellido pela carga negativa, o que indica tratar-se de uma partícula carregada negativamente: o electrão.

Os átomos, contendo electrões, são contudo electricamente neutros, pelo que cada átomo deveria conter igual número de cargas positivas e de cargas negativas

Segundo Thomson, o átomo seria como um 'bolo de massas', ou seja o electrões 'embalados' numa esfera uniforme e positiva.

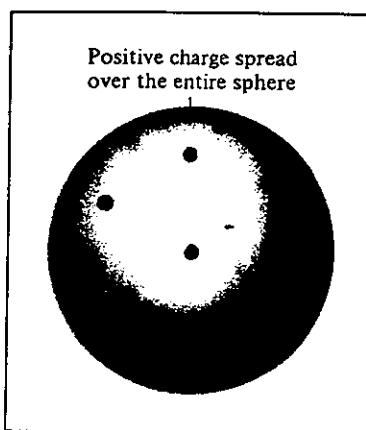


figura 2: modelo de Thomson para o átomo

Em 1910, Rutherford decide usar partículas α (emitidas por átomos radioativos) para provar a estrutura do átomo. Para isso bombardeou finas películas de ouro com estas partículas α , sendo os resultados surpreendentes: a maioria das partículas atravessava a película, algumas mudavam de direcção, e outras voltavam para trás.

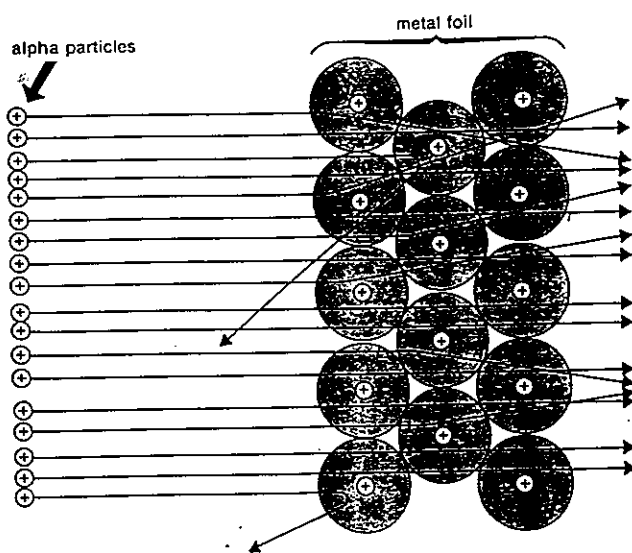


figura 3: experiência de Rutherford; maioria das partículas α atravessa uma película de ouro, apenas algumas mudam de direcção.

Rutherford propôs assim, que as cargas positivas estavam concentradas num núcleo, na parte central do átomo.

As cargas positivas no núcleo são chamadas prótons. e cada um tem a massa de $\approx 1.67252 \times 10^{-24}$ g, ou seja cerca de 1840 vezes a massa do electrão. O átomo é cerca de 10000 vezes maior do que o núcleo.

Apesar do sucesso de Rutherford, na tentativa de explicar a estrutura do átomo, continuaram aspectos por resolver. Por exemplo, sabia-se que o hidrogénio contém 1 próton e o hélio 2 prótons, mas a relação de massas não era de 2:1 mas 4:1 (desprezando a massa do electrão que é muito pequena comparada com o próton)

Isto só foi resolvido com a descoberta do neutrão. por Chadwick em 1932. Chadwick bombardeou uma película de bário com partículas alfa, e o metal emitia uma radiação altamente energética, que era constituída por partículas neutras, com uma massa ligeiramente superior à do próton: o neutrão.

Com esta descoberta, a constituição do átomo ficou definitivamente estabelecida: os átomos são constituídos por núcleos muito pequenos e muito densos, cercados por 'nuvens' de electrões a relativamente grandes distâncias do núcleo. Todos os núcleos têm prótons. Núcleos de todos os átomos, excepto o hidrogénio contêm também neutrões.

Na tabela seguinte sumam-se a massa e carga das três partículas subatómicas importantes em química:

PARTÍCULA	massa (g)	carga (C)	unid. de carga
ELECTRÃO	9.1095×10^{-28}	-1.6022×10^{-19}	-1
PROTÃO	1.67252×10^{-24}	1.6022×10^{-19}	+1
NEUTRÃO	1.67495×10^{-24}	0	0

1.2. NÚMERO ATÓMICO, NÚMERO DE MASSA E ISÓTOPOS

Todos os átomos podem ser identificados pelo número de prótons e de neutrões que os constituem.

O número atómico (Z) é o número de prótons no núcleo de cada átomo de um elemento. Num átomo neutro o número de prótons é igual ao número de electrões, pelo que o número atómico indica também o número de electrões do átomo.

Só o hidrogénio tem 1 protão, só o hélio tem 2 prótons, só o lítio 3 prótons, etc. Facilmente se conclui que o número atómico indica-nos imediatamente de que átomo se trata.

O número de massa (A) é o número total de neutrões e prótons presentes no núcleo de um átomo

Daqui conclui-se de imediato que o número de neutrões é dado por $A-Z$.

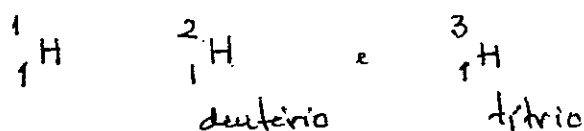
A forma de representar o número atómico e número de massa de um elemento é: ${}^A_Z X$. Exemplos são o ${}^7_3 \text{Li}$, ${}^{23}_{11} \text{Na}$, etc.

Em muitos casos, átomos de um mesmo elemento não têm todos a mesma massa. Isto deve-se a existirem átomos com o mesmo número atómico (número de prótons), mas diferente número de neutrões. Átomos com o mesmo número atómico mas diferente número de massa são chamados isótopos.

Um exemplo são os dois isótopos do urânio:



ou ainda os isótopos do hidrogénio



As propriedades químicas de um elemento são determinadas sobretudo pelo número de prótons e electrões no átomo. Neutrões não entram em reacções químicas, em condições normais, logo isótopos de um mesmo elemento têm propriedades químicas semelhantes.

1.3. ESTRUTURA ELECTRÓNICA DOS ÁTOMOS

1.3.1. RADIAÇÃO ELECTROMAGNÉTICA

Como sabemos, a luz solar é constituída pela adunção de radiações de diferentes cores - desde o vermelho ao violeta - sendo o conjunto dessas radiações designado por espectro visível.

De facto, desde os trabalhos de Newton que se sabia que, embora a luz do sol seja branca, quando uma fiavel dessa luz atravessa certos meios transparentes origina uma série de cores, que vão do vermelho ao violeta. A luz branca é constituída por uma série contínua de radiações que podem ser separadas num prisma, dando origem ao espectro visível.

Existem também outras radiações, para além das visíveis, que se manifestam de outra forma, como as radiações no infravermelho, ultravioleta, ondas de rádio, raios X, etc.

Durante muito tempo discutiram a natureza dessas radiações. Surgiram as teorias corpuscular (Newton) e Ondulatória (Huygens), acabando por vencer a última pois explicava todos os fenómenos até então conhecidos como a reflexão, difracção, interferências, etc.

Em 1864 Maxwell estabeleceu que qualquer radiação visível ou invisível era a propagação de um

campo elétrico e de um campo magnético vibratórios, constantemente normais entre si. Esta propagação dá-se a uma velocidade constante, c , que no vácuo tem o mesmo valor para todas as radiações: $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

As principais características de uma radiação são o seu comprimento de onda, λ , que é a distância entre dois pontos consecutivos na mesma fase de vibração, e a frequência, ν , que é o número de vibrações produzidas na unidade de tempo. A relação entre ambas vem:

$$\lambda = c/\nu$$

O espectro eletromagnético estende-se das ondas rádio (baixa frequência) aos raios γ (alta frequência)

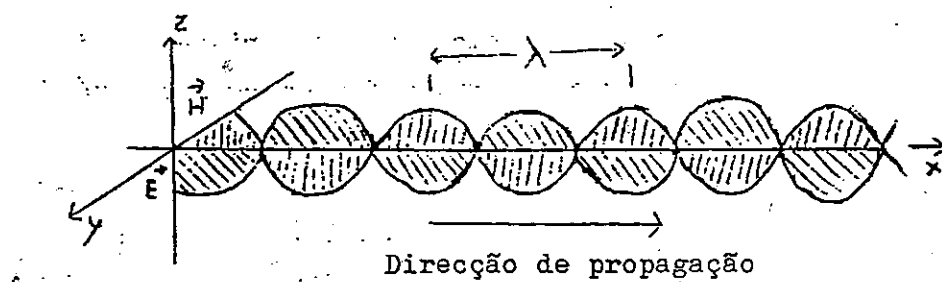


figura 4: raio luminoso polarizado; o campo elétrico \vec{E} vibra num plano perpendicular ao campo magnético \vec{H} .

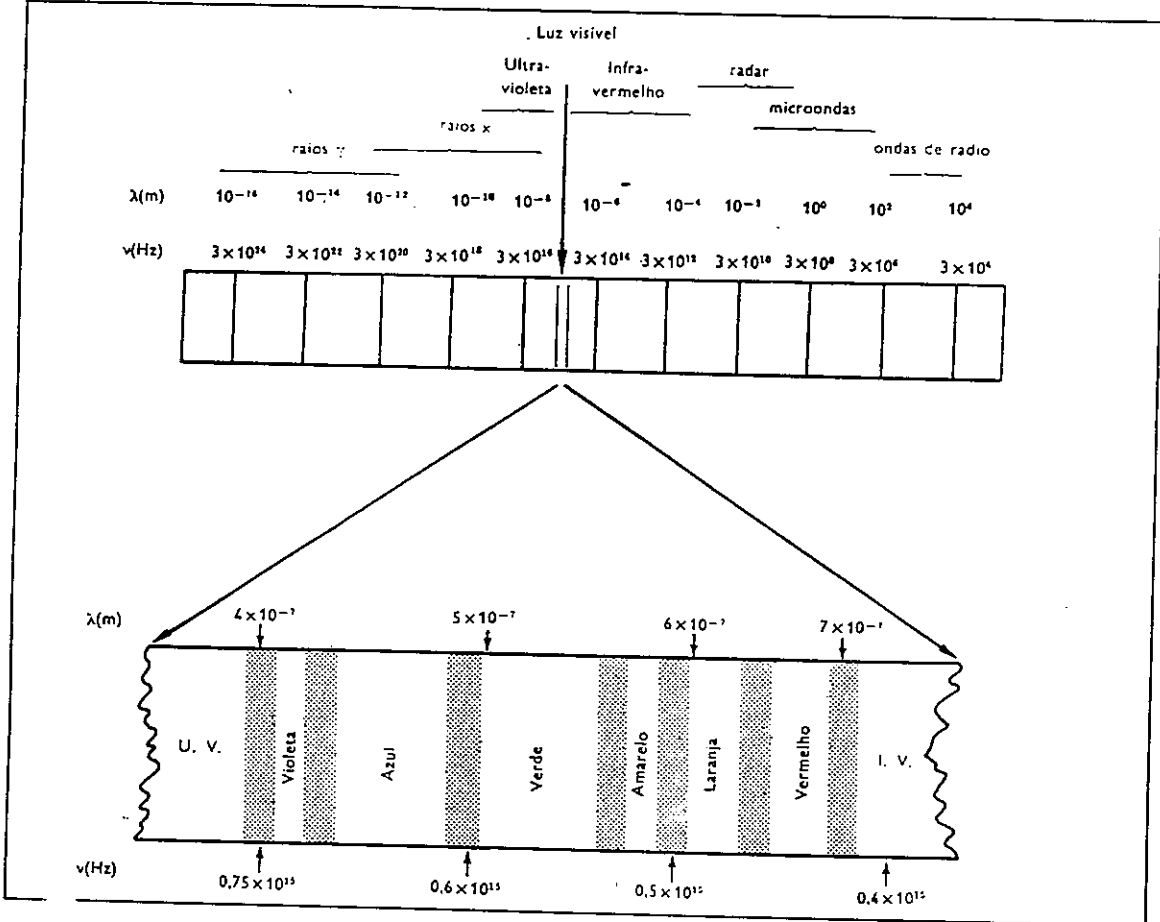


figura 5: espectro das radiações electromagnéticas. A luz visível é apenas uma pequena fracção do espectro, com comprimentos de onda entre os 400 e 700 nm ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$)

1.3.2. RADIAÇÃO COMO FORMA DE ENERGIA (TEORIA DE PLANCK)

Vimos que a radiação electromagnética tem características ondulatorias. Entendo, qualquer radiação transporta energia. Podemos apercebermo-nos disso quando um corpo aquece por acção do luz solar, ou quando esta é utilizada na fotossíntese.

Quando sólidos são aquecidos emitem radiações, em vários comprimentos de onda (por exemplo o fio de tungsténio das lâmpadas).

Em 1900, Planck descobriu que a energia das radiações emitidas pelos átomos e moléculas (ou absorvidas) só poderia assumir quantidades discretas, isto é, um orbital atómico só poderia ter energias dadas pela expressão:

$$E = nh\nu$$

onde ν é a frequência do oscilador, n é um número inteiro e h é uma constante, a constante de Planck, cujo valor é:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s.}$$

Planck deu o nome de quantum à mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida ou absorvida e que é dada por $h\nu$.

De acordo com a teoria de Planck, a energia é sempre emitida ou absorvida em múltiplos de $h\nu$, i.e., $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, etc., mas nunca $1.67h\nu$ ou $3.48h\nu$ por exemplo. Esta teoria rompeu com as ideias clássicas de física e inaugurou a física moderna.

Com base nesta teoria, Einstein explicou o efeito fotoelétrico (emissão de elétrons por metais sob ação de luz incidente), supondo que a luz é constituída por corpúsculos, os fótons, de energia $h\nu$ cada, e que se propagam no espaço como uma 'saraivada de projéteis com a velocidade da luz'. No entanto há propriedades de luz, como as interferências, que só podem ser explicadas supondo que a luz é uma onda! De facto a luz apresenta um comportamento dual de partícula-onda, como veremos adiante.

A interpretação do efeito fotoelétrico e do espectro do hidrogénio (como vemos a seguir) provariam a autenticidade da hipótese revolucionária para a época, de Planck.

1.3.3. ESPECTROS DE EMISSÃO

Os trabalhos de Einstein ajudaram a resolver outro dos mistérios da época: os espectros de emissão das substâncias.

Um efeito, sólidos incandescentes, líquidos e gases a alta pressão emitem radiação dando origem a espectros contínuos. Entendo, quando uma descarga elétrica atravessa uma amostra de gás rarefeito, este emite radiação apenas a comprimentos de onda específicos, dando origem a espectros de linhas.

Por exemplo, se aquecermos um sal de sódio na chama, este emite radiação que corresponde a uma linha amarela, na região do visível.

Cada elemento tem o seu espectro de emissão único, e que é um meio de identificar esse elemento.

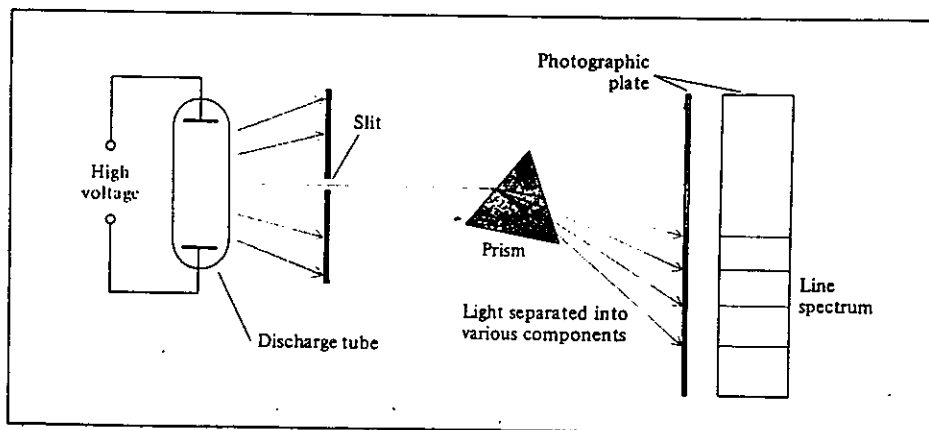


figura 6: montagem experimental para estudar o espectro de emissão de átomos e moléculas.

1.3.4. ESPECTRO DO HIDROGÊNIO E TEORIA DE BOHR

Se introduzermos hidrogênio rarefeito numa ampola de vidro e fixermos passar uma descarga elétrica através da ampola, haverá emissão de luz. Se analisarmos essa luz com um espectroscópio, verificaremos que o espectro é descontínuo, i.e. constituído por diversas linhas.

Em 1885 Balmer mostrou que o número de onda $\bar{\nu}$, igual ao inverso do comprimento de onda, λ , de qualquer banda do espectro visível do hidrogênio podia ser dado pela fórmula empírica:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde R é a constante de Rydberg e $n = 3, 4, 5, \dots$

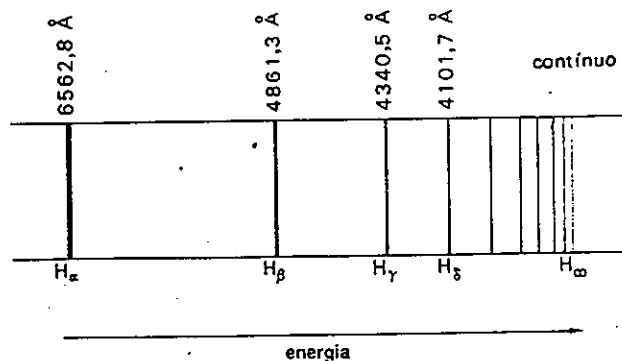


figura 7: espectro do hidrogênio na região de visível (série de Balmer)

No entanto, o hidrogênio não emite apenas na região do visível, mas também na zona do ultravioleta, e do infravermelho.

As séries do espectro do hidrogênio agrupam-se em séries, sendo as principais conhecidas pelo nome dos cientistas que as descobriram: Lyman, Balmer, Paschen, Brackett e Pfund.

Verifica-se que para todas as séries, a expressão de Balmer é válida, na forma genérica:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Na tabela seguinte encontra-se um quadro resumo para o espectro do hidrogênio

Série	região do espectro	n_1 e n_2
Lyman	ultravioleta	$n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	visível/ultravioleta	$n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	infravermelho	$n_1 = 3, n_2 = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	infravermelho	$n_1 = 4, n_2 = 5, 6, 7, \dots$
Pfund	infravermelho	$n_1 = 5, n_2 = 6, 7, 8, \dots$

Os factos acabados de descrever não podiam ser explicados em termos de uma teoria classica. Os trabalhos de Rutherford (que vimos atrás) não deixaram dúvidas de que o átomo era constituído por um núcleo de carga positiva (onde se localizava a massa do átomo) em torno do qual giravam os electrões.

Como o átomo de hidrogénio é constituído por um protão e um electrão, teriamos segundo o modelo de Rutherford o seguinte:

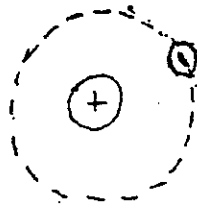


figura 8: modelo de Rutherford para o átomo de hidrogénio

Uma carga eléctrica girando em torno do núcleo tem evidentemente um movimento periódico caracterizado por uma dada frequência, ou seja, o electrão girando em torno do núcleo não é mais do que um oscilador eléctrico. Se admitirmos um comportamento clássico para esse oscilador, haveria então emissão de radiação electromagnética mas, se assim fosse, o electrão aproximaria-se sucessivamente do núcleo, até que colidria com o núcleo, perdendo o átomo a sua individualidade. (ver figura)

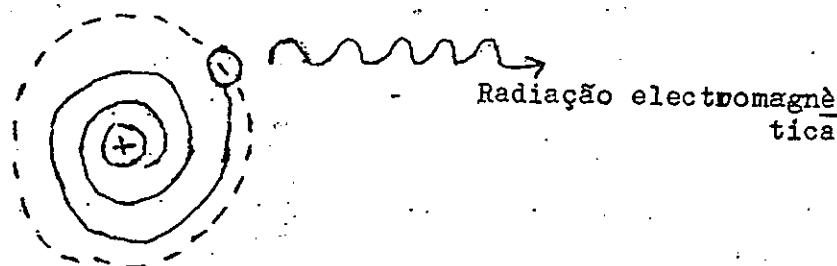


figura 5: emissão de radiação electromagnética pelo átomo de hidrogênio, segundo as ideias clássicas.

Ào aproximar-se do núcleo o electrão percorria uma gama contínua de frequências. Portanto, segundo o modelo de Rutherford, o átomo não era estável, e emitia um espectro contínuo. Tais conclusões são contrárias às evidências experimentais.

Bohr, baseado no modelo de Rutherford, avançou em alguns postulados, revolucionários para a época, e que lhe valeram o prémio Nobel da Física em 1922, justamente por ter explicado o espectro do átomo de hidrogênio.

Bohr imaginava o átomo à semelhança do sistema solar. Os electrões moviam-se em torno do núcleo sendo atraídos por este, através da atracção mútua de partículas carregadas de sinal contrário, e que era balanceado pela aceleração centrífuga, devida ao deslocamento dos electrões a alta velocidade.

Os postulados de Bohr foram os seguintes:

- 1) Os electrões movem-se em torno do núcleo descrevendo órbitas circulares estacionárias (i.e. não variam com o tempo)
- 2) A energia dos electrões numa dada órbita permanece constante, quer dizer, os electrões movem-se numa dada órbita sem emitir ou absorver energia.
- 3) Fornecendo-se energia a um electrão ele poderá 'saltar' para uma órbita mais externa e portanto mais energética. A energia recebida é a diferença entre a energia da orbital inicial e a energia da orbital final.
- 4) Os electrões podem 'saltar' de uma órbita de energia E_f , para outra de menor energia, E_i , sendo a diferença de energia emitida sob a forma de radiação, de frequência ν , dada pela equação:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

- 5) As orbitais permitidas estão relacionadas com um número inteiro n , e são aquelas para as quais o produto da massa m do electrão, pela sua velocidade v é pelo raio r da órbita, r múltiplo de $h/2\pi$, i.e.:

$$mv r = n \frac{h}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Dado o electrão descrever uma órbita sem emitir energia, a cada órbita deve corresponder uma energia constante, que será a soma da energia cinética e a energia potencial eléctrica (fórmula de Coulomb), i.e.:

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}$$

onde e é a carga do electrão.

No entanto, para que o electrão se mantenha na órbita é necessário que a força de Coulomb (atração) seja igual mas de sinal contrário à força centrífuga, logo:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r}$$

Substituindo na expressão para a energia total obtemos:

$$E_{\text{total}} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r}$$

Pelas fórmulas de Bohr, os raios das órbitas permitidas são:

$$r = nh/mv2\pi$$

Elevando ambos os membros ao quadrado, obtemos:

$$r^2 = n^2 h^2 / m^2 v^2 4\pi^2$$

Como $mv^2 = e^2/r$, podemos substituir na equação anterior, e obtemos:

$$r = n^2 h^2 / m e^2 4\pi^2$$

Finalmente, substituindo o valor de r na expressão da E_{total} , obtemos as energias permitidas para o átomo de Hidrogénio:

$$E_{\text{total}} = -2\pi^2 m e^4 / n^2 h^2$$

Para $n=1$, temos a órbita permitida mais próxima do núcleo a que corresponde a energia mais baixa, i.e.; $n=1$ caracteriza o estado fundamental do átomo.

Para $n=2, 3, 4, \dots$, temos estados, de energia mais elevados, i.e.; estados excitados do átomo.

Bohr assumiu então que o átomo emitirá um fóton quando o electrão transitar de uma órbita para outra mais interna. Consideremos a órbita mais interna correspondente a n_1 e a mais externa a n_2 . Quando o electrão transitar de $n_2 \rightarrow n_1$, será emitido um fóton, cuja energia é:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{n_1^2 h^2} - \frac{2\pi^2 me^4}{n_2^2 h^2}$$

ii. a diferença entre as energias de cada uma das órbitas

Uma vez que $\nu = c/\lambda$, então:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Esta expressão é análoga à equação empírica de Balmer, sendo a constante de Rydberg dada por $2\pi^2 me^4/ch^3$.

O valor experimental de R é 109737 cm^{-1} , o que está em boa concordância com o valor teórico de $109677,58 \text{ cm}^{-1}$.

A teoria de Bohr explica pois com sucesso o espectro do átomo de hidrogénio.

As diferentes séries do espectro correspondem a transições electrónicas entre os vários níveis energéticos, que por sua vez correspondem a transições entre as diferentes órbitas do átomo, como se observa na figura seguinte:

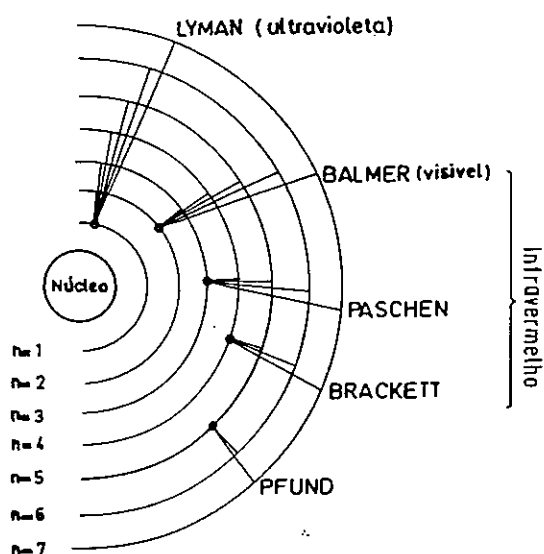
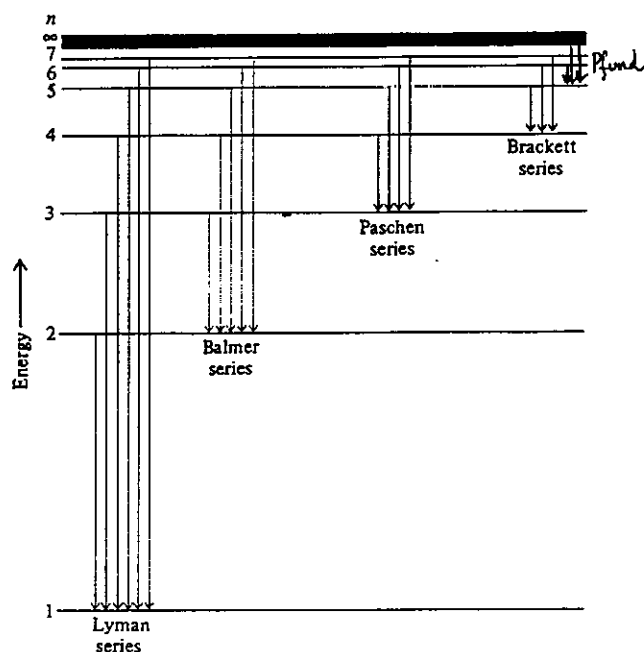


figura 10: níveis de energia no átomo de hidrogênio, e séries de emissão. Cada nível de energia corresponde a energia associada em o movimento do elétron numa órbita, como postulada por Bohr.

Resumindo, a emissão de energia pelo átomo ocorre quando estes passam de estados excitados, para estados de mais baixa energia. A frequência da radiação emitida é proporcional à energia liberada de acordo com a equação de Planck: $\Delta E = h\nu$

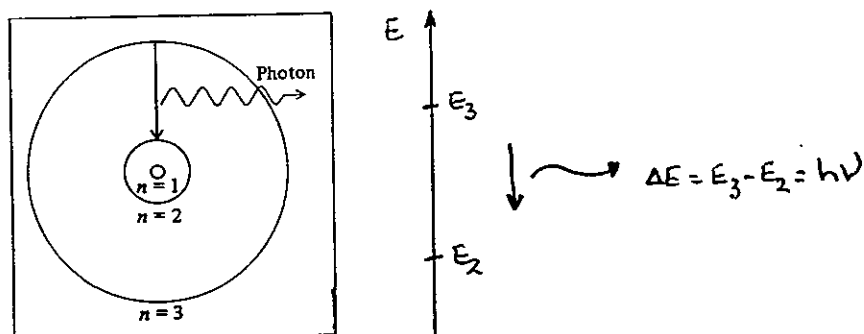


Figura 11: processo de emissão de acordo com a teoria de Bohr; um átomo de hidrogênio originalmente numa órbita para a qual $n=3$ passa para a órbita $n=2$, emitindo um fóton de energia $h\nu$.

Se os átomos só emitem radiações de frequência ν_1, ν_2, \dots , bem definidas, é porque só podem apresentar estados de energia bem determinados.

Podemos comparar esta situação como uma esfera que cai ao longo de alguns degraus. Podemos encontrar a esfera em vários degraus, mas nunca entre eles.

O modelo de Bohr quando aplicado a átomos com mais de 1 electrão já não consegue explicar os dados experimentais. De mesma forma, a teoria de Bohr não consegue explicar a estrutura de moléculas ou a reactividade química. Isto não significa que as suas ideias sejam abandonadas, pois trata-se de um passo fundamental no desenvolvimento da teoria quântica moderna, como veremos de seguida. As ideias básicas, como a existência de estados estacionários e de transição tem sido confirmadas pela experiência e pela moderna Teoria Quântica.

1.3.5. A DUALIDADE PARTÍCULA-ONDA

O passo fundamental para o estabelecimento da teoria quântica moderna foi dado por Louis De Broglie, em 1924.

Vimos que, para interpretar o fenómeno fotoelétrico, Einstein considerou um quantum de energia como um corpúsculo chamado fotão, ou seja, assumiu a equivalência:

$$E_{\text{fotão}} = h\nu$$

Também notamos que fenómenos de interferência e difracção só podem ser explicados admitindo uma natureza ondulatória para a radiação.

Será que os dois aspectos são inconciliáveis? Cerca de 20 anos antes, Einstein através da teoria da relatividade estabeleceu a famosa expressão:

$$E = mc^2$$

onde E é a energia de um corpo de massa m e c é a velocidade da luz. O significado físico desta expressão é que uma dada quantidade de energia E corresponde a uma massa m e vice-versa.

Por outro lado, a energia do fóton é dada por $E_f = h\nu$

Assim, segundo Einstein, a energia correspondente a uma massa m , tal que:

$$mc^2 = h\nu$$

Por outro lado, $\nu = c/\lambda$, de onde se obtém

$$\lambda = h/mc$$

A expressão anterior é a célebre relação de De Broglie, e que relaciona diretamente o aspecto ondulatório e corpuscular da radiação. De Broglie estabeleceu de forma incontestável que as partículas subatômicas apresentam um caráter dual de partícula-onda, tendo por isso recebido o prêmio Nobel de Física em 1929.

O trabalho de De Broglie veio responder a uma questão, que nem o próprio Bohr conseguia responder. Porque estava a energia do electrão num átomo de hidrogénio quantizada? Por outras palavras, porque estava o electrão condicionado a certos orbitais a distâncias fixas do núcleo?

A resposta deu-a De Broglie. Se o electrão se comporta como uma onda estacionária, o perímetro do orbital deve ser um múltiplo do comprimento da onda, caso contrário as ondas cancelar-se-iam em orbitais sucessivos. Isto implica que:

$$2\pi r = n\lambda$$

Logo, com alguns atóis, $\lambda = h/mv$. Substituindo na equação anterior obtemos:

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

que é precisamente a expressão do postulado de Bohr,

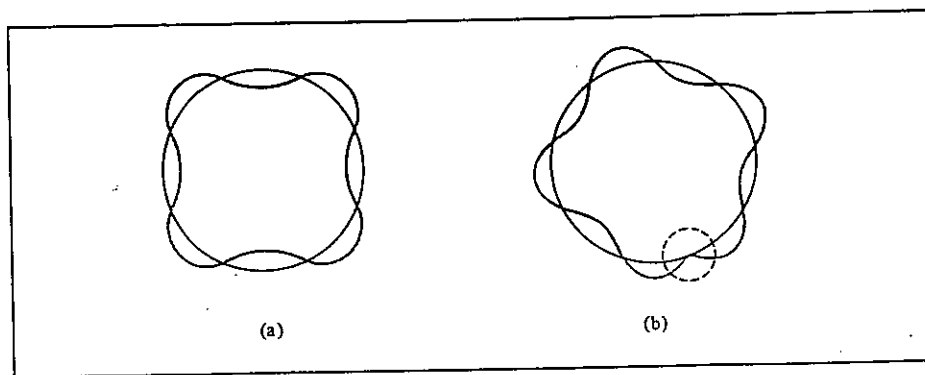


figura 12. (a) o perímetro do orbital deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Este é um orbital permitido. (b) orbital não permitido pois em sucessivos orbitais as ondas cancelam-se-iam.

Assim, também o electrão apresenta um carácter dual de partícula-onda. Dos anos antes da teoria de De Broglie ter sido apresentada, Davisson e Germer do Bell Telephone Laboratory demonstraram a difracção de electrões por um cristal de níquel. Este comportamento é uma característica importante das ondas. Mostra claramente que os electrões têm propriedades ondulatórias! Uma das aplicações são os modernos microscópios electrónicos.

1.3.6. FUNDAMENTOS DA TEORIA QUÁNTICA MODERNA - PRINCÍPIO DA INCERTEZA DE HEISENBERG.

Como os electrões têm comportamento ondulatório quando se movem em dimensões da ordem de grandeza do λ a ele associado ($\sim 10^{-10}$ m), e como esta é a ordem de grandeza dos átomos, é óbvio que o comportamento dos electrões nos átomos é fundamentalmente ondulatório. Isto quer dizer que a mecânica clássica não é adequada para descrever os electrões num átomo. Surgiu assim a moderna Teoria Quântica, por vez designada Mecânica Quântica.

De Broglie sugeriu que se o electrão tem um comportamento ondulatório, tem um comprimento de onda λ associado.

Então, uma onda pura de comprimento de onda λ é infinitamente extensa. Por outro lado a partícula é uma entidade localizada no espaço. Parece não existir qualquer tipo de compatibilidade entre estes dois conceitos!

Uma das mais importantes consequências da dualidade partícula onda é o princípio da incerteza de Heisenberg.

Heisenberg estabeleceu que é impossível determinar simultaneamente o momento linear p ($p = m \cdot v$) e a posição, x , de uma partícula, pois além de uma incerteza dada por

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/4\pi$$

onde Δx é a incerteza na posição e Δp a incerteza no momento linear.

A dedução desta expressão está para além do âmbito deste curso. Heisenberg foi pois um dos fundadores da mecânica quântica, tendo por isso recebido o prémio Nobel de Física em 1932.

A expressão anterior significa que quanto mais a posição da localização do electrão numa a posição se determinar da sua velocidade. Isto rompe com a teoria de Bohr pois não podemos saber simultaneamente a posição e velocidade do electrão.

De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg temos de abandonar a primitiva ideia de que os electrões podem ser encontrados em órbitas. Deixá-se de falar em órbitas, mas sim em orbitais, i.e., zonas em torno do

múcleos onde e^{-} elevada a probabilidade de encontrar em electrões com uma dada energia.

Para os químicos (nós!) a noção de orbital atómico é extremamente importante.

A descrição satisfatória de átomos nestes termos é a equação de Schrödinger. Os movimentos dos electrões passam a ser descritos por uma função de onda, ψ , e a probabilidade de encontrar um electrão num ponto do espaço de coordenadas x, y, z é $\psi^2(x, y, z)$.

1.3.7. A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger é bastante complicada, e de muito difícil resolução. Schrödinger foi um genial físico austriaco, tendo recebido o prémio Nobel de Física em 1933.

Não sendo objectivo deste curso a sua resolução, apresenta-se aqui de forma simples, e apenas ilustrativa, o estabelecimento da equação, bem como depois as soluções que se obtêm, e que é o mais importante para nós.

Para uma onda estacionária (por exemplo uma corda em vibração), de comprimento de onda λ , e cuja amplitude em qualquer ponto ao longo de x pode ser descrita por uma função $f(x)$, demonstra-se que:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$$

Considerando-se o electrão como uma onda, movendo-se a uma dimensão, temos:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

Como o electrão pode mover-se segundo três direcções x , y e z , a expressão acima escreve-se:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

Substituindo as três derivadas parciais pelo símbolo ∇ , obtemos:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi$$

A teoria de De Broglie estabelece que: $\lambda = h/mv$, pelo que, substituindo na equação anterior obtemos:

$$\nabla^2 \psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0$$

A energia total do sistema E é constituída pela energia cinética, dada por $\frac{1}{2}mv^2$ e pela energia potencial, V , logo:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + V \Leftrightarrow \frac{1}{2} m v^2 = E - V$$

ou

$$v^2 = \frac{2}{m} (E - V)$$

Introduzindo este valor de v^2 na equação acima obtemos a equação de Schrödinger:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Advertimos de novo que a resolução desta equação é bastante complicada, mesmo para o átomo mais simples de hidrogênio, e requiere a utilização do cálculo com matrizes, da Álgebra Linear.

Aplicando a equação de Schrödinger ao átomo de hidrogênio, verifica-se que há várias funções de onda que são soluções possíveis da equação, ψ_1, ψ_2 , etc., a que correspondem energias E_1, E_2 , etc.

Essas funções são dadas pela expressão geral:

$$\psi(x, y, z, n, l, m, t) = \phi(x, y, z, n, l, m) e^{-iE(n)t/\hbar}$$

onde ϕ é uma função real, x, y, z são coordenadas espaciais, t é o tempo, E é a energia, \hbar é a constante de Planck reduzida, i.e., $h/2\pi$ e i é o número imaginário.

Os símbolos n, l e m são os chamados números quânticos,

A mecânica quântica diz-nos pois que são necessários 3 números quânticos para descrever a distribuição dos electrões no hidrogénio, e noutros átomos. Estes números são derivados da resolução matemática da equação de Schrödinger, e são chamados de número quântico principal (n), o número quântico de momento angular secundário (l) e o número quântico magnético (m).

1.3.8 NÚMEROS QUÂNTICOS

1.3.8.1. NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL (n)

Pode ter os valores $n=1, 2, 3, \dots, \text{etc.}$, e corresponde ao número n da equação de Bohr. No átomo de hidrogénio determina a energia do electrão (noutros átomos isso não é verdade). Quanto maior n maior a energia e maior a distância do electrão ao núcleo.

1.3.8.2. NÚMERO QUÂNTICO SECUNDÁRIO (l)

A utilização de espectrógrafos potentes (de melhor resolução) na análise de radiações emitidas por átomos polieletrónicos, veio mostrar que dentro de cada nível energético existem sub-níveis de energia bastante próximos. Para caracterizar cada um dos sub-níveis é necessário considerar o número quântico secundário.

Este número indicamos a forma da região do espaço que o elétron ocupa. Os valores possíveis de l são, para cada n , de 0 a $n-1$. Se $n=1$ então só há um valor possível de l . Se $n=2$, existem dois valores de l , 0 e 1. Se $n=3$, existem 3 valores possíveis de l , i.e.; 0, 1 e 2. Os valores de l são designados por letras, como consta no quadro seguinte:

l	0	1	2	3	4	5
NOME DO SUB-NÍVEL	s	p	d	f	g	h

A energia não depende só do valor de n , mas também do sub-nível em que o elétron se encontra.

1.3.8.3. NÚMERO QUÂNTICO MAGNÉTICO (m)

Este número está relacionado com a orientação da orbital no espaço. Os valores de m vão de $-l \dots 0 \dots +l$. Se $l=0$, então $m=0$. Se $l=1$, podem existir 3 valores de m ($-1, 0, +1$). Existem pois 3 eixos do espaço, chamados orbitais atômicos associados ao sub-nível l . São chamados orbitais p_x, p_y e p_z .

1.3.8.4. NÚMERO QUÂNTICO DE SPIN (m_s)

Experiências com espectros de emissão de átomos de hidrogénio e sódio indicavam a necessidade de um

quarto número quântico, o número quântico de spin.
 Estas experiências indicaram que um feixe de átomos de hidrogénio, ao passar por um campo magnético forte, era dividido em dois com iguais intensidades

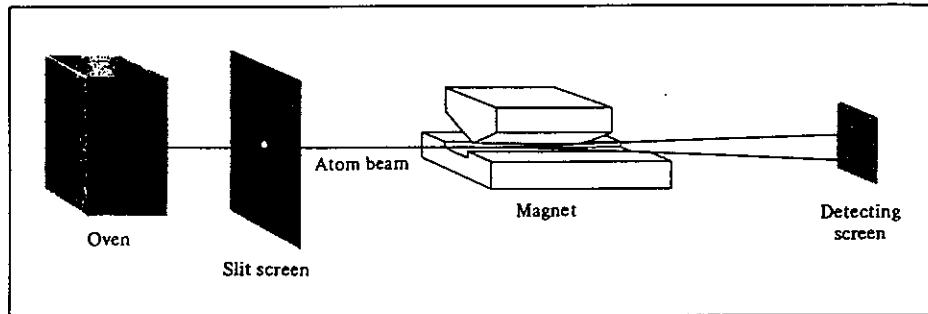


figura 13. dispositivo experimental para estudar o movimento de 'spin' dos electrões.

Isto deve-se aos electrões possuírem movimento de rotação (spin em inglês) em torno de si próprios, e serem carregados electricamente. Os valores possíveis são $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. A diferença está no sentido de rotação do electrão, como mostra a seguinte figura:

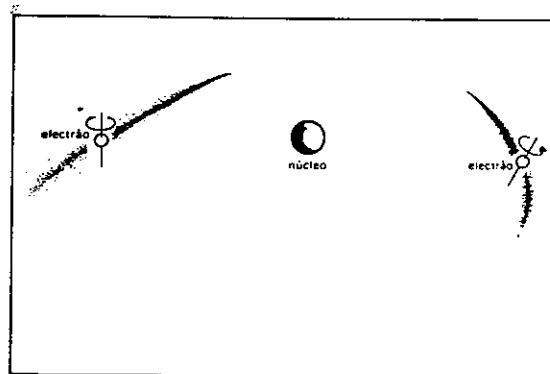


figura 14. dois electrões com spin diferentes, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

1.3.9. ORBITAIS ATÔMICOS

Os números quânticos permitem descrever completamente as orbitais atômicas, em átomos polieletrônicos. Na tabela seguinte mostra-se a relação entre os números quânticos e as orbitais atômicas.

n	l	m	n.º de ORBITAIS	DESIGNAÇÃO
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0, +1	3	2p _x , 2p _y , 2p _z
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0, +1	3	3p _x , 3p _y , 3p _z
⋮	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz}
				3d _{x²-y²} , 3d _{z²}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Um das questões que se colocará agora é qual o aspecto físico de uma orbital. Na verdade, uma orbital não tem uma forma bem definida, pois a função de onda que a caracteriza estende-se até ao infinito. Por outro lado, é importante pensarmos nas orbitais em termos de uma forma específica, nomeadamente para podermos compreender a ligação química (que estudaremos no Cap. II). Este é um aspecto bastante importante para os químicos.

Retornamos as soluções da equação de Schrödinger. As funções de onda $\psi(x, y, z, m, l, n, t)$ descrevem os estados de movimento do eletrão no átomo.

Essas funções de onda não podem ser quaisquer umas, mas somente as que correspondem aos valores possíveis dos números quânticos n, l e m . Que isto diz que os movimentos do electrão não podem ser quaisquer, mas somente estados bem determinados.

A cada função de onda corresponde um valor de energia E , que, para o caso do átomo de hidrogénio é função apenas do número quântico principal n . Isto quer dizer que para cada movimento do electrão corresponde um valor fixo de energia. Por outro lado, e embora o electrão se mova a energia permanece constante, e logo não há emissão de energia. Chamamos aos estados descritos pelas funções de onda, estados estacionários.

Quando o sistema transita de um estado estacionário para outro, há emissão ou absorção de energia, $h\nu$. Repare-se como as ideias de Bohr, nomeadamente as 10^{as} postulas permanecem válidas!

Vimos pelo princípio da incerteza de Heisenberg que a posição e quantidade de movimento do electrão não podem ser definidas simultaneamente ao mesmo instante t . No entanto Max Born demonstrou que $\psi^2 dx dy dz$ dá-nos a probabilidade do electrão se encontrar num elemento de volume dv em torno de (x, y, z)

Podemos então representar ψ^2 graficamente e determinar quais os regimes do espaço em torno do núcleo, onde

a probabilidade de encontrar o electrão é máxima. Tais regiões de probabilidade máxima são chamadas orbitais atômicos.

Não interessa no âmbito deste curso a forma das funções de onda ψ : nos apenas a representação gráfica de ψ^2 , i.e., a forma dos orbitais. Para cada estado de movimento corresponde um orbital atômico, o qual é identificado pelos números quânticos. Assim, para $n=1$, só temos um orbital atômico, designado orbital 1s (ver tabela atas). O orbital 1s, e todos os orbitais s, tem simetria esférica.

Na figura seguinte mostra-se a forma da orbital 1s, bem como a variação da densidade electrónica total, em função da distância ao núcleo.

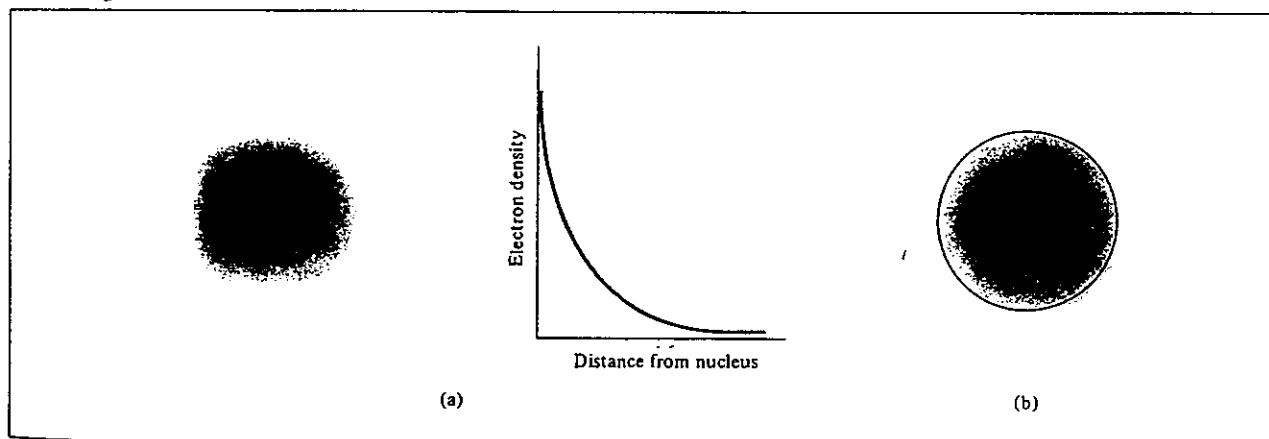


Figura 15. (a) Representação da densidade electrónica no orbital 1s do lítio em função de distância ao núcleo. (b) Diagrama da superfície para o orbital 1s

As representações das orbitais é possível, porque desenhamos a superfície de forma a englobar $\approx 90\%$ da densidade electrónica total da orbital. Significa isto, que o electrão tem 90% de probabilidade de se encontrar nalguma região do espaço.

Na figura seguinte mostra-se a distribuição da densidade electrónica com o raio, para as orbitais $1s$, $2s$ e $3s$.

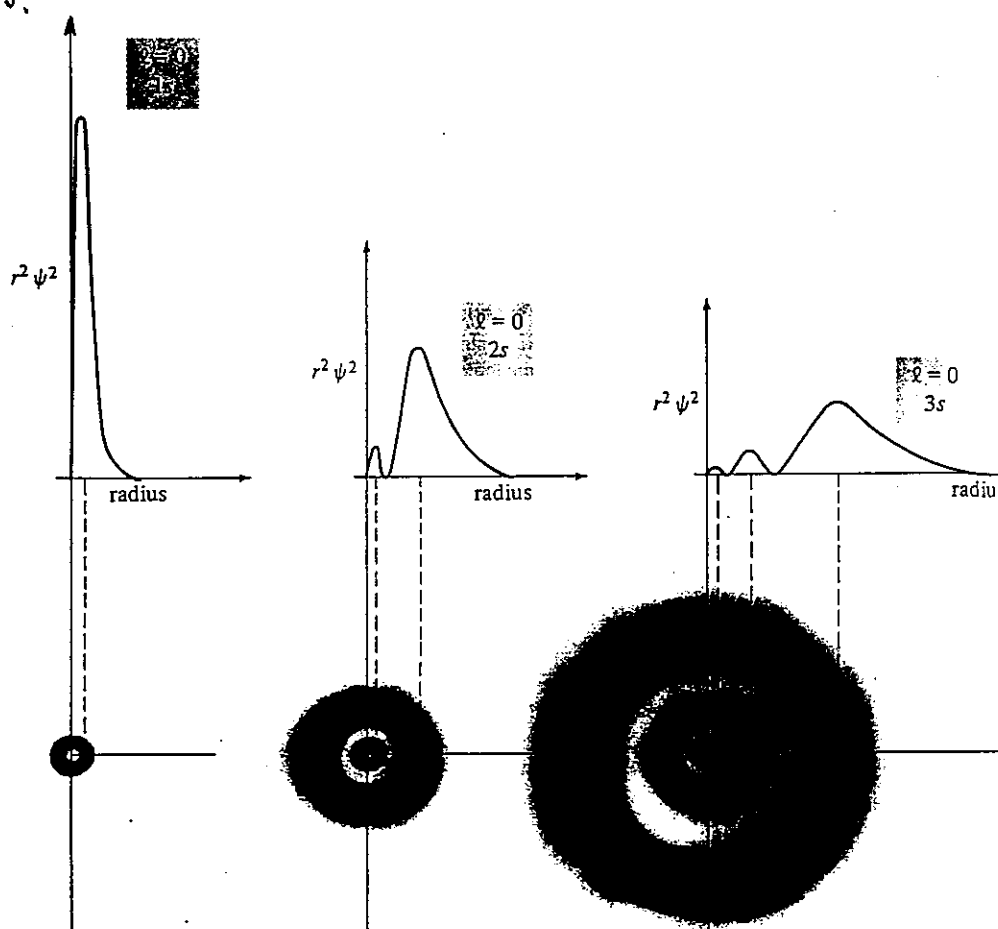


Figura 16. Distribuição da densidade electrónica para as orbitais $1s$, $2s$ e $3s$.

As orbitais p surgem em $n=2$, o número quântico. Existem 3 orbitais $2p$, i.e.: $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Estas 3 orbitais são idênticas em tamanho, forma e energia,

definiendo apenas na orientação espacial, como mostra a figura seguinte:

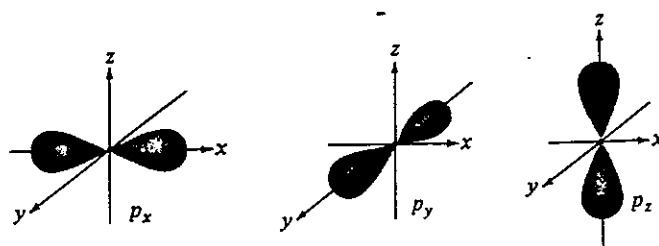


figura 17. orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

Na figura 18 mostram-se as 3 orbitais $2p$ em conjunto:

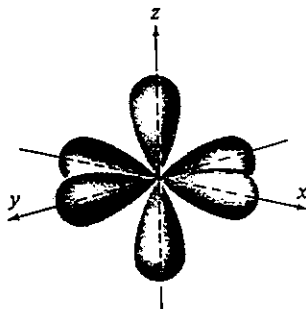


figura 18. conjunto de orbitais $2p$.

Quando $l=2$ existem 5 valores possíveis de m , que correspondem a 5 orbitais d . O valor mais baixo para n e neste caso 3.

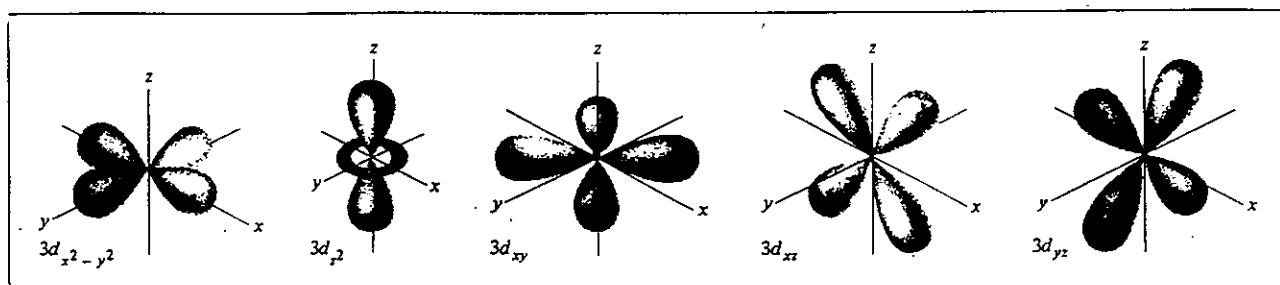


figura 19. orbitais $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$.

A forma dos orbitais f , g e h , de mais alta energia é de difícil representação mas, para os objetivos deste curso, podem por agora ser ignoradas.

1.3.10. CONFIGURAÇÃO ELECTRÓNICA DOS ÁTOMOS

A função de onda para um átomo descreve simultaneamente todos os electrões num átomo. A equação de Schrödinger é muito mais complicada para átomos polielectónicos, que no caso do hidrogénio. No entanto, podemos continuar a pensar em termos de orbitais identificados do mesmo modo de utilizado para o átomo de hidrogénio.

A configuração electrónica de um átomo é assumida como a sobreposição dos vários orbitais para os electrões individuais.

No átomo de hidrogénio a energia é determinada apenas pelo número quântico principal, i.e., a energia dos orbitais aumenta da seguinte forma:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

Então, em átomos polielectónicos, a energia depende não só do número quântico principal, mas também do número quântico secundário. Isto significa que, por exemplo, o orbital $2s$ tem energia diferente dos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Quando os orbitais têm a mesma energia dizem-se orbitais degenerados.

Então, quando temos um átomo com o número atómico Z , como se distribuem os Z electrões pelas diferentes camadas de orbitais? O arranjo electrónico que vamos descrever para cada átomo é chamado a configuração electrónica do estado fundamental. Isto corresponde ao átomo isolado, no seu estado de energia mais baixa, ou não excitado.

Para escrever a configuração electrónica de um átomo, a ideia fundamental é de que a energia total deve ser a mais baixa possível. Para isso vamos usar o princípio de Aufbau: cada átomo é "construído" por (1) adicionando o número apropriado de prótons e neutrões especificado pelos números atómicos e de massa e (2) adicionar o número necessário de electrões, de forma a obter a energia total mínima possível, para o átomo.

A ordem usual de energias dos orbitais num átomo é mostrada no seguinte diagrama de energias:

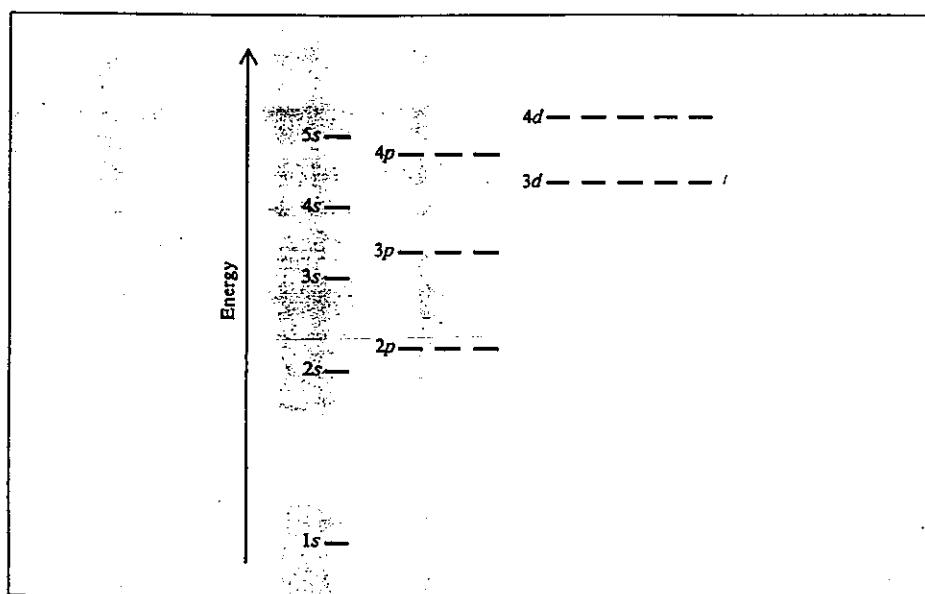


figura 20. Diagrama de níveis de energia para os orbitais de um átomo polieletrónico.

Repare-se que, por exemplo, a orbital $4s$ tem menor energia que as orbitais $3d$.

Para o preenchimento dos orbitais, é bastante útil a mnemônica de *füllre* abaixo, que mostra a ordem de preenchimento, seguindo a ordem de menor energia dos orbitais:

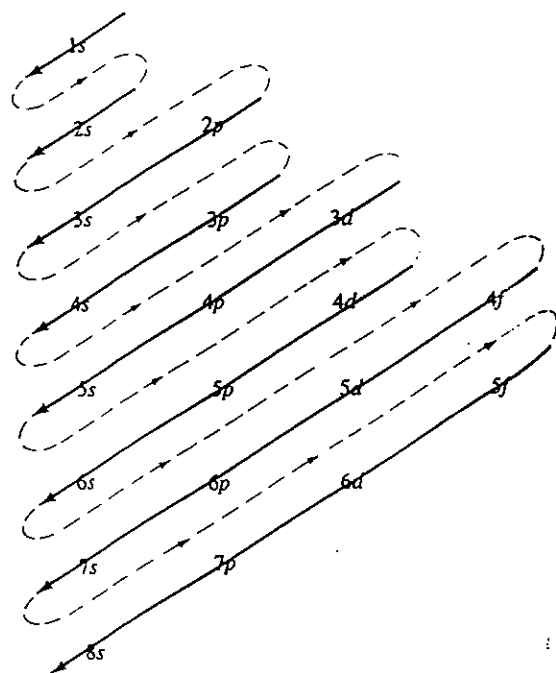
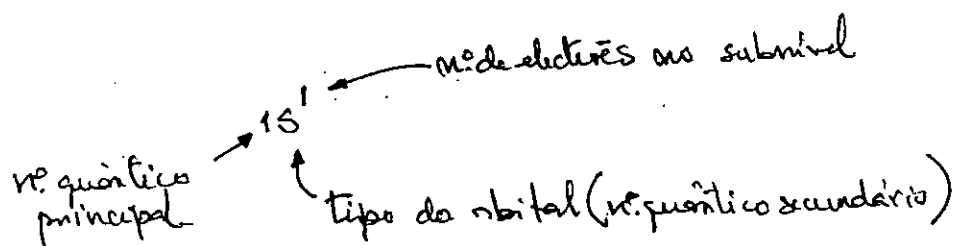


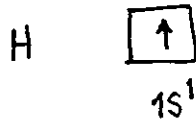
Figura 21. ordem de preenchimento dos orbitais em átomos polieletrônicos.

Assim, os elétrons são distribuídos pelos orbitais em menor energia. No caso do átomo de hidrogênio, se o elétron se encontra na orbital $1s$, diz-se no estado fundamental. Em qualquer outra orbital está num estado excitado.

A configuração eletrônica do hidrogênio, no estado fundamental é pois:



A configuração electrónica pode ainda se mostrar num diagrama de orbitais, mostrando o spin do electrão (a seta indica uma das possibilidades):



1.3.10.1. PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO DE PAULI

E quanto a átomos com mais do que 1 electrão? A estrutura destes átomos é governada pelo Princípio da Exclusão de Pauli, que afirma o seguinte: não podem existir dois electrões num átomo que tenham os mesmos 4 números quânticos. Dito de outra forma, apenas 2 electrões podem existir na mesma orbital atómica, e estes devem ter spin opostos.

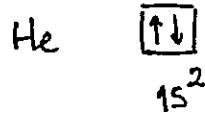
Dois electrões na mesma orbital dizem-se emparelhados

O Princípio da exclusão de Pauli é um dos princípios fundamentais da mecânica quântica. Pauli, um dos fundadores da mecânica quântica recebeu o prémio Nobel de Física em 1945.

1.3.12. DIAMAGNETISMO E PARAMAGNETISMO

O átomo mais simples a seguir ao hidrogénio é o hélio, que tem 2 electrões. A configuração electrónica

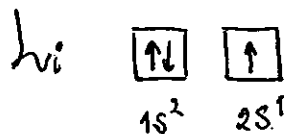
do hélio é:



O princípio da exclusão de Pauli é, como referimos, um dos princípios fundamentais da mecânica quântica, e pode ser testado por simples observação da experiência: se os dois electrões do hélio tivessem o mesmo 4 números quânticos, ou seja, o mesmo spin (o que quer dizer spin paralelo $\boxed{\uparrow\uparrow}$), o campo magnético total era a soma devida a estes dois electrões. Assim, o átomo de hélio seria paramagnético. Substâncias paramagnéticas são aquelas que são atraídas por um ímã. Por outro lado se foram anti-paralelos $\boxed{\uparrow\downarrow}$, os campos magnéticos cancelam-se, e a substância é diamagnética. Substâncias diamagnéticas são levemente repelidas por um ímã.

A experiência mostra que o hélio é diamagnético, o que está de acordo com o princípio de Pauli.

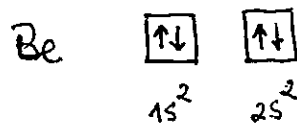
O lítio tem 3 electrões, logo a configuração electrónica será:



O lítio é então paramagnético! Pois, porque é a orbital

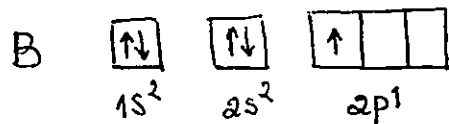
2s de menor energia que a 2p? Isto deve-se ao facto de a 2p ter menor densidade electrónica junto ao núcleo, e a 2s ser portanto mais atraída pelo núcleo, e logo mais estável (ver figuras 16.17). Por outras palavras, a orbital 2s não sofre tanto o efeito de blindagem das electrões da orbital 1s (referimo-nos a este assunto mais adiante no ponto 1.4.4.1).

Continuando a preencher as orbitais, temos seguidamente o Berílio, com 4 electrões, e cuja configuração é:



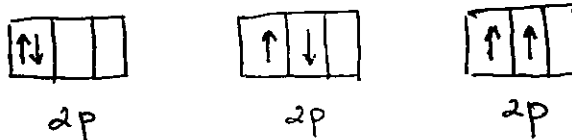
que é diamagnético, como seia de esperar.

O Boro, tem 5 electrões e é paramagnético:

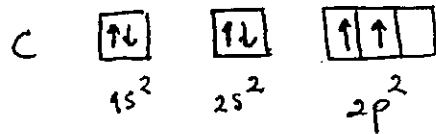


1.3.10.3. A REGRA DE HUND

A configuração electrónica do próximo elemento, o carbono, é $1s^2 2s^2 2p^2$, logo existem as seguintes hipóteses para o subnível 2p

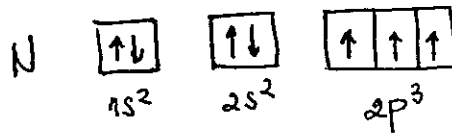


Nenhuma das 3 hipóteses viola o princípio da Exclusão de Pauli. Assim, qual delas é a mais estável? A resposta está na regra de Hund, que diz que o arranjo mais estável é aquele com maior número de spins paralelos. Logo, para o carbono temos:



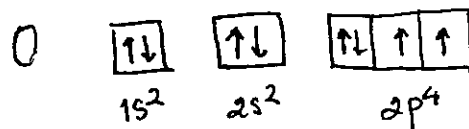
O carbono é de facto paramagnético!

O azoto vem agora:



com 3 eletrões desemparelhados.

O próximo elemento é o oxigénio:



e depois o Flúor:



O Neon, tem as 3 orbitais p completamente preenchidas:



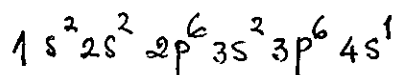
O Neon é de facto um elemento diamagnético.

No este processo, seguindo o princípio de Aufbau, poderíamos ir preenchendo todos os orbitais para os diferentes átomos.

Com base na configuração electrónica dos átomos podemos compreender muitas das suas propriedades. Notamos desde já que os gases nobres, como o Neon, têm a última camada completamente preenchida, o que lhes confere grande estabilidade, e logo uma baixa reactividade química.

Na tabela seguinte encontra-se a configuração electrónica de todos os elementos conhecidos.

A configuração electrónica do potássio é:



Como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ é a configuração do gás nobre Argon, podemos simplificar a configuração electrónica do potássio para:



Exemplos semelhantes encontram-se na tabela.

1.4. CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS: A TABELA PERIÓDICA.

No último item aplicamos o Princípio de Aufbau, para escrever as configurações eletrónicas do estado fundamental dos elementos. Como veremos adiante, elementos com configurações eletrónicas da última camada semelhantes, têm um comportamento químico semelhante.

Em 1869, o químico russo Mendeleev propôs a primeira classificação dos elementos de forma regular, tendo inclusive previsto a existência de alguns elementos, a data ainda não descobertos.

As primeiras propostas, em que os elementos eram dispostos de acordo com a massa atómica tinham inconsistências óbvias. A massa atómica do Argon (39.95 u.m.a.) é maior do que a do potássio (39.10 u.m.a.). Se os elementos fossem ordenados de acordo com a massa atómica, o Argon aparece no lugar do potássio, na tabela periódica actual. No entanto, nenhum químico colocará o Argon, um gás inerte, no mesmo grupo que o lítio e sódio, dois metais bastante reactivos.

De facto, as propriedades dos elementos são funções periódicas do seu número atómico.

1.4.1. CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA

Na figura seguinte encontra-se um esquema da tabela periódica, mostrando a classificação dos elementos de acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida com elétrons.

1s			1s
2s			2p
3s			3p
4s		3d	4p
5s		4d	5p
6s		5d	6p
7s	6d		
		7f	
		5f	

Figura 22. Classificação dos elementos de acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida.

De acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida, os elementos podem ser divididos em várias categorias: os elementos representativos, com subcamadas s ou p incompletas, os gases nobres, que têm a última camada preenchida, e os elementos de transição, que têm subcamadas d incompletas.

Existem ainda os lantânidos e actínidos, ou elementos de transição interna, que têm subcamadas f a ser preenchidas.

A tabela periódica actual é a seguinte:

IUPAC convention																		18
I.A. European convention																		0
I.A. U.S. convention																		8A
1 H	2 He											13 3B	14 4B	15 5B	16 6B	17 7B	18 8A	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	3 3A	4 4A	5 5A	6 6A	7 7A	8 8B	9 8A	10 1B	11 2B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une										

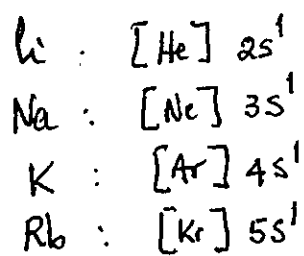
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

figura 23. Tabela periódica actual, com as diferentes notações utilizadas para designar os grupos.

As linhas horizontais são chamadas períodos ou séries. Ao longo de cada período o número atómico vai aumentando uma unidade.

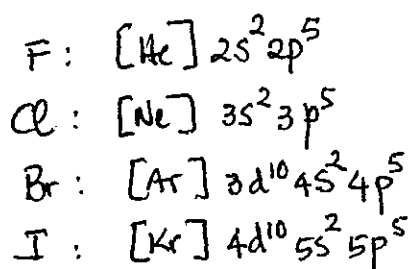
As linhas verticais são designadas grupos, onde os elementos têm propriedades químicas semelhantes. Isto deve-se à configuração electrónica ser semelhante, i.e., são os electrões mais 'externos' que exercem influência sob as propriedades dos elementos.

Por exemplo, consideremos o grupo 1A, ou grupo dos metais alcalinos:



Todos os elementos deste grupo têm a configuração electrónica do gás nobre anterior mais ns^1 .

Tomemos também como exemplo, o grupo 7B, ou dos halogénios:



A todos falta um electrão para completar a última camada, ou seja a última orbital p.

Os electrões da última camada de um átomo, são chamados electrões de valência. A semelhança de configurações da última camada é responsável pelas similaridades nas propriedades dos elementos.

Ao longo de um período a variação das propriedades é bastante acentuada. No entanto essa variação é mais entre os elementos representativos do que os elementos de transição.

Em um grupo, os gases nobres têm todos um comportamento muito idêntico. São bastante inertes e não-reativos. Isto deve-se à sua configuração electrónica, com a última camada preenchida, condição que representa grande estabilidade.

1.4.2. UTILIZAÇÃO DA TABELA

A classificação dos elementos, na forma actual, tem menos de 1 século. De entre as tabelas actuais a mais popularizada em Portugal será a Sargent-Welch. Na figura seguinte mostram-se os dados que constam de dois lados desta tabela periódica:

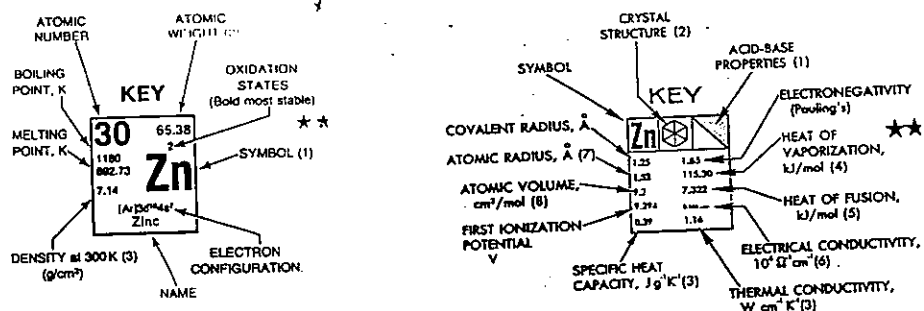


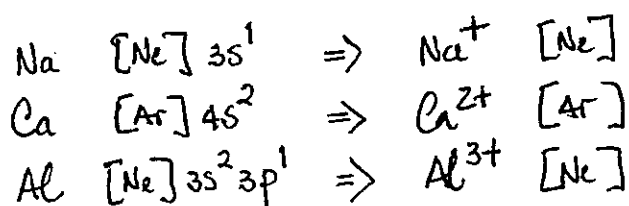
figura 24. dados que constam numa tabela periódica; Sargent-Welch.

Em base na tabela periódica, e conhecendo as propriedades de um elemento de um grupo, é possível fazer as propriedades aproximadas de outros elementos desse grupo, ou de grupos vizinhos.

1.4.3. CONFIGURAÇÃO ELECTRÓNICA DE ANIÕES E CATIONES.

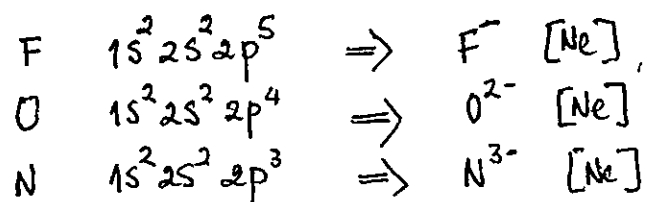
Muitos compostos iónicos são derivados de anions ou cationes monoatômicos. É pois também importante conhecer a configuração electrónica destes ions.

Na formação de um cation a partir de um átomo neutro, um n mais electrões são removidos da última camada, dando origem a uma configuração mais estável. Por exemplo:



Repare-se que todos os cationes têm a configuração de um gás nobre!

Para a formação de anions a partir de um átomo neutro, um n mais electrões são adicionados à última camada:



Em relação aos metais de transição, estes formam sempre cationes, podendo ser de mais do que um tipo, e não têm a configuração de um gás nobre!

1.4.4. PROPRIÉDADES PERIÓDICAS.

Vejamos o que acontece com três elementos com números atômicos consecutivos, como por exemplo o cloro, argônio e potássio. Na tabela seguinte mencionaremos algumas características destes elementos

Elemento	Z	A (u.m.a.)	estado físico
Cloro	17	35.45	gás
argônio	18	39.95	gás
potássio	19	39.10	sólido

A diferença entre os átomos é aparentemente pequena, no que se refere ao número de prótons e de elétrons. No entanto as suas propriedades são muito diferentes. O cloro é um gás, e tem tendência a captar elétrons, sendo muito reactivo. O argônio é um gás nobre, monoatômico, e muito pouco reactivo. O potássio é um sólido com propriedades metálicas e com tendência para ceder um electrão, ficando K^+ .

Vamos em seguida analisar a variação de algumas propriedades dos elementos, em função da sua localização na tabela periódica.

1.4.4.1. RAIO ATÔMICO E RAIO IÔNICO.

O raio atômico de um elemento pode definir-se como metade da distância entre os núcleos de dois átomos numa molécula particular, ou, para os metais, metade da distância entre os núcleos de dois átomos adjacentes. Na figura seguinte, mostra-se o cálculo do raio atômico para o cloro, a partir da distância entre os núcleos na molécula de Cl_2 :

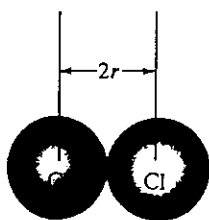


figura 25. cálculo do raio atômico r , para um átomo de cloro.

Na figura seguinte mostra-se a variação do raio de alguns átomos dos elementos representativos, com o seu número atômico. A periodicidade é evidente!

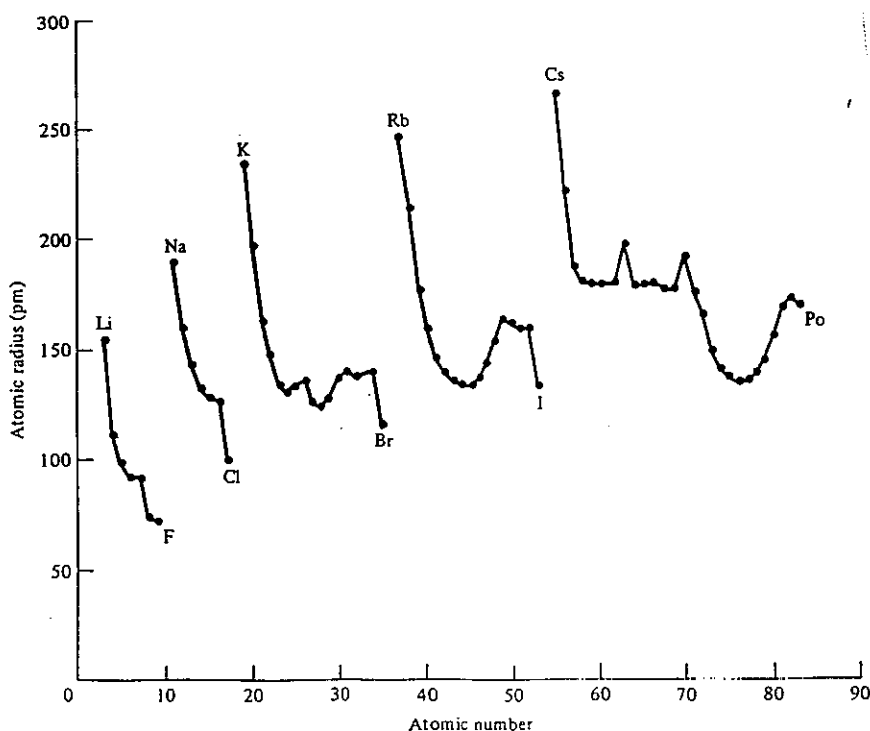


figura 26. variação do raio atômico com o número atômico, ao longo de vários períodos.

Na figura abaixo encontra-se o tamanho relativo de alguns átomos dos elementos representativos:

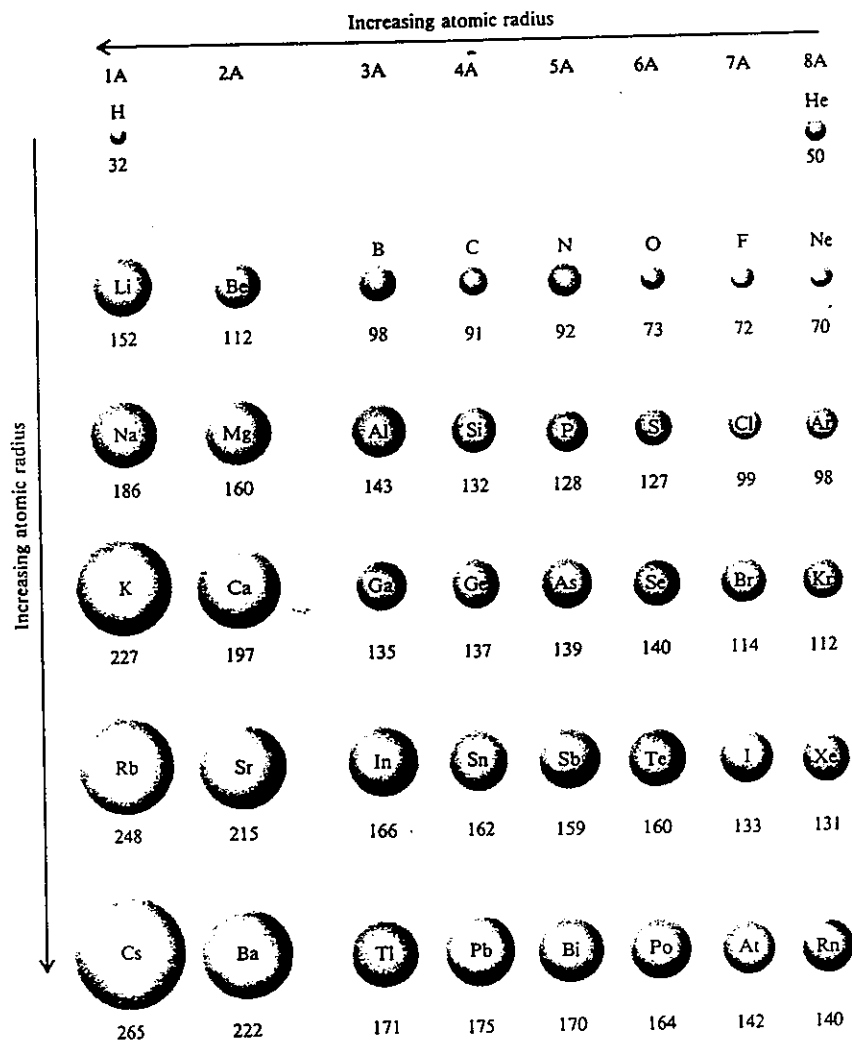


Figura 27. Variações do raio dos átomos ao longo dos grupos e períodos; raio em picômetros, pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$)

Vejamos como podemos explicar esta variação. Já referimos atrás no ponto 1.3.10.2., o efeito de blindagem que os elétrons mais internos do átomo exercem em relação aos mais externos. Isso conduz a que os elétrons mais externos veem "sentirem" o efeito de toda a carga Z do núcleo, mas sim uma carga nuclear efetiva Z^* , dada por

$$Z^* = Z - S$$

onde S é a constante de blindagem.

Slater propôs umas regras empíricas para calcular essa constante de blindagem, que, embora aproximadas, nos ajudam a entender a variação do tamanho dos átomos. Essas regras são as seguintes:

Para calcular S para um electrão numa orbital np ou ns , temos:

i) escreva-se a configuração electrónica na ordem seguinte, e fazendo os agrupamentos indicados: $(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)$ etc.

ii) os electrões em qualquer grupo à direita do grupo para o qual queremos calcular o efeito de blindagem não contribuem para a constante de blindagem.

iii) todos os electrões no grupo (ns, np) contribuem com 0.35 cada para a constante (excepto para a orbital $1s$ onde este valor é 0.30)

iv) todos os electrões na camada $(n-1)$ contribuem com 0.85 cada para a constante de blindagem

v) todos os electrões na camada $(n-2)$ ou inferior exercem um efeito de blindagem completo, i.e., contribuem com 1.0 cada.

Para calcular S para um electrão numa orbital nd ou nf aplicam-se as regras i) ii) e iii) e em vez da iv) e v) aplicase:

vi) todos os electrões para a esquerda de nd ou nf contribuem com 1.0 cada.

Por exemplo, o efeito de blindagem, é consequente a carga nuclear efectiva que se exerce no electrão 3s do sódio, cuja configuração electrónica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, é:

$$S = 8 \times 0.85 + 2 \times 1.0 = 8.8$$

$$Z^* = 11 - 8.8 = 2.2.$$

Para um electrão 3d do Ferro, cuja configuração electrónica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, temos:

$$S = 4 \times 0.35 + 18 \times 1.0 = 19.4$$

$$Z^* = 26 - 19.4 = 6.6$$

Assim pode explicar-se porque os átomos aumentam de tamanho quando se desce num grupo da tabela periódica, porque Z^* aumenta muito pouco e n varia bastante.

	H	Li	Na	K	Rb
Z^*	1.0	1.3	2.2	2.2	2.2

Dentro do mesmo período, no entanto, o número quântico principal não varia, e a carga nuclear efectiva aumenta, visto que os electrões que se adicionam à mesma camada exercem um fraco efeito de blindagem uns nos outros. Temos por exemplo:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z^*	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.20	5.85

Neste caso verifica-se que há contração no tamanho dos átomos de esquerda para a direita.

Resumindo, o raio atómico é determinado pela força com que os electrões externos são atraídos pelo núcleo. Consideremos a variação num período, do lítio até ao flúor. Ao longo deste período os átomos vão ter uma carga nuclear cada vez maior. A este aumento de carga nuclear corresponde um aumento da força atractiva entre o núcleo e os electrões, com consequente aproximação destes e diminuição do tamanho das partículas. O aumento de repulsão entre os electrões não compensa as atrações nucleares, ou seja, o efeito da carga nuclear é dominante.

Ao longo de um grupo (por exemplo do lítio ao célio) o raio atómico aumenta, pois as sucessivas camadas (níveis quânticos n mais elevado) estão mais afastadas do núcleo.

Genericamente, a variação dos raios atómicos ao longo da tabela periódica é a da figura abaixo:

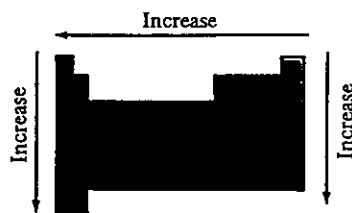


figura 2.8. variação genérica do raio atómico ao longo da tabela periódica

No elementos de transição ocorrem irregularidades nesta variação. Nos primeiros elementos de um período predomina o efeito de carga nuclear, e o raio atômico diminui com Z . Quando o número de elétrons é elevado, e devido ao efeito de blindagem, o raio aumenta com Z .

O raio iônico é o raio do cátion ou de um ânion. Num cristal iônico a distância entre os núcleos dos íons de carga diferente, é igual a soma do raio do cátion e do ânion.

Um ânion é sempre maior que o átomo respectivo e em cátion é sempre menor. Na figura seguinte encontra-se a relação entre o raio atômico e raio iônico para os metais alcalinos e os halogênios.

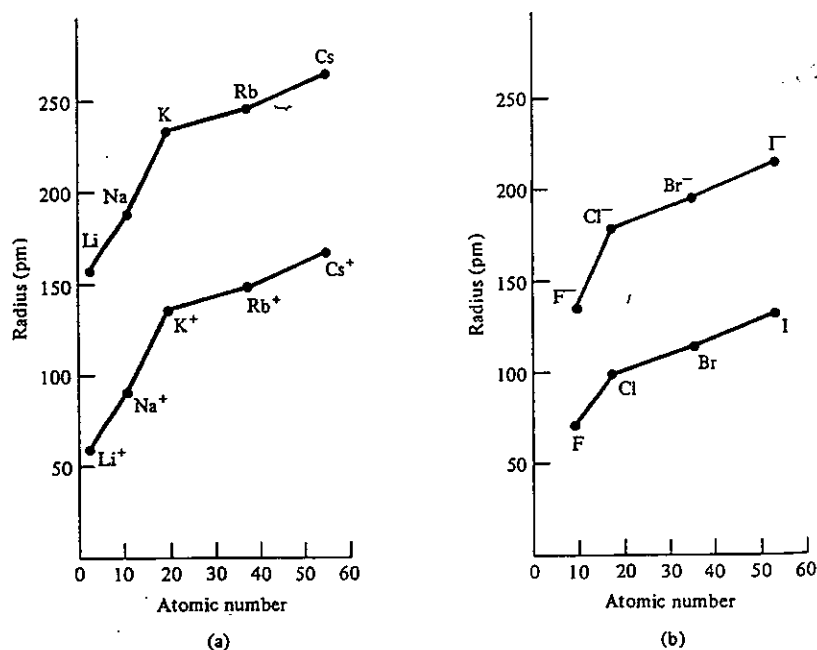
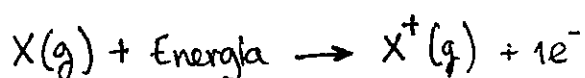


Figura 29. comparação do raio iônico com o raio atômico para (a) metais alcalinos e (b) halogênios.

1.4.4.2. ENERGIA DE IONIZAÇÃO

A energia de ionização, é a energia necessária para remover um electrão de um átomo isolado, no estado gasoso, desse elemento.



Esta propriedade mede a maior ou menor facilidade com que um átomo perde electrões.

A energia necessária para retirar o 1º electrão, que se encontra na camada mais externa, chamamos 1ª energia de ionização. Para o 2º electrão, 2ª energia de ionização e assim sucessivamente. A relação é:

$$E_1 < E_2 < E_3, \text{ etc.}$$

A medida que vão 'saíndo' electrões do átomo, a atracção exercida pelo núcleo é obviamente maior. Por exemplo para o lítio temos:



Na tabela seguinte encontram-se as energias de ionização para os primeiros 20 elementos (em kJ/mol)

Z	Element	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth
1	H	1312					
2	He	2373	5248				
3	Li	520	7300	11808			
4	Be	899	1757	14850	20992		
5	B	801	2430	3660	25000	32800	
6	C	1086	2350	4620	6220	38000	47232
7	N	1400	2860	4580	7500	9400	53000
8	O	1314	3390	5300	7470	11000	13000
9	F	1680	3370	6050	8400	11000	15200
10	Ne	2080	3950	6120	9370	12200	15000
11	Na	495.9	4560	6900	9540	13400	16600
12	Mg	738.1	1450	7730	10500	13600	18000
13	Al	577.9	1820	2750	11600	14800	18400
14	Si	786.3	1580	3230	4360	16000	20000
15	P	1012	1904	2910	4960	6240	21000
16	S	999.5	2250	3360	4660	6990	8500
17	Cl	1251	2297	3820	5160	6540	9300
18	Ar	1521	2666	3900	5770	7240	8800
19	K	418.7	3052	4410	5900	8000	9600
20	Ca	589.5	1145	4900	6500	8100	11000

Na figura seguinte mostra-se a variação da 1ª energia de ionização com o número atómico.

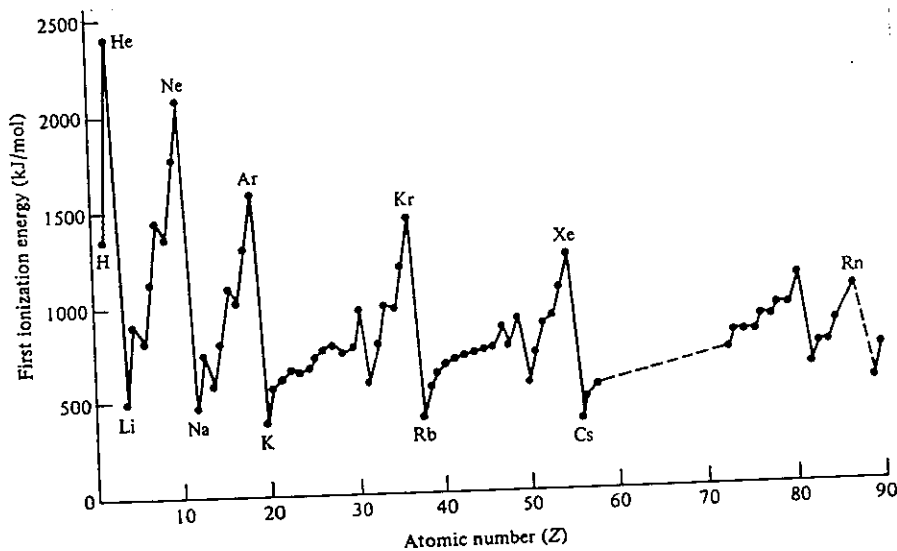
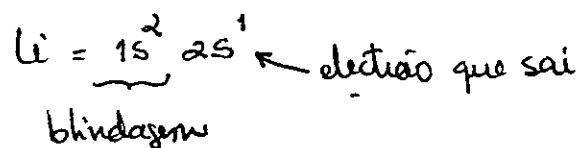


Fig. 30. variação da 1ª energia de ionização com o número atómico.

Note-se que, apesar de pequenas irregularidades, as energias de ionização num período aumentam com o número atómico atingindo um máximo para os gases nobres.

As energias de ionização mais baixas são as dos metais alcalinos de onde é fácil retirar um electrão, pois este encontra-se isolado na última camada eletrónica. Por

exemplo para o lítio vem:



Resumindo, a energia de ionização é tanto maior quanto maior for a carga nuclear, quanto menor for o tamanho do átomo (electrões externos mais próximos do núcleo) e quanto menor a protecção nuclear ou blindagem. Assim, a variação na tabela periódica vem genericamente:

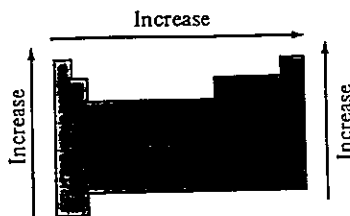
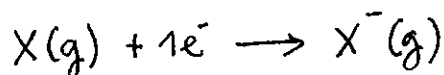


figura 31. variação genérica da 1.ª energia de ionização ao longo da tabela periódica.

1.4.4.3. AFINIDADE ELECTRÓNICA

A afinidade electrónica é a energia posta em jogo quando um átomo X isolado no estado gasoso capta um electrão:



De acordo com a convenção utilizada em termodinâmica, atribui-se um valor negativo à energia quando esta é libertada. Muitos livros de texto operam a convenção inversa, nomeadamente livros do ensino secundário.

Assim, quanto mais negativo a afinidade electrónica, maior a tendência de um átomo para aceitar um electrão.

Na tabela seguinte mostram-se alguns valores para a afinidade electrónica dos elementos representativos (em kJ/mol)

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H -77							He (21)
Li -58	Be (241)	B -23	C -123	N 0	O -142	F -333	Ne (29)
Na -53	Mg (230)	Al -44	Si -120	P -74	S -200	Cl -348	Ar (35)
K -48	Ca (154)	Ga (-35)	Ge -118	As -77	Se -195	Br -324	Kr (39)
Rb -47	Sr (120)	In -34	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe (40)
Cs -45	Ba (52)	Tl -48	Pb -101	Bi -100	Po ?	At ?	Rn ?

*The values in parentheses are estimates.

Repare-se nos valores práticos para os metais alcalino-terrosos, o que indica ser necessário fornecer energia para que estes aceitem 1 electrão.

Os halogénios têm elevadas afinidades electrónicas, pois ao captarem um electrão adquirem a configuração de um gás nobre, sendo por isso bastante estáveis.

Genéricamente, a afinidade eletrônica varia de acordo com a figura abaixo.

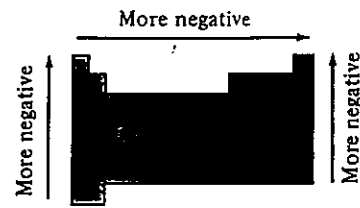


Fig. 32. variação genérica da afinidade eletrônica ao longo da tabela periódica.

1.4.4.4. ELECTRONEGATIVIDADE

A electronegatividade de um elemento é uma medida da tendência relativa de um átomo para atrair elétrons para si, quando está ligado quimicamente a outro átomo.

A electronegatividade dos elementos é expressa através de uma escala arbitrária, estabelecida por Pauling. Linus Pauling foi prêmio Nobel da Química em 1954 e prêmio Nobel da Paz em 1962.

Na figura seguinte mostra-se a ^{variação da} electronegatividade, em o número atômico:

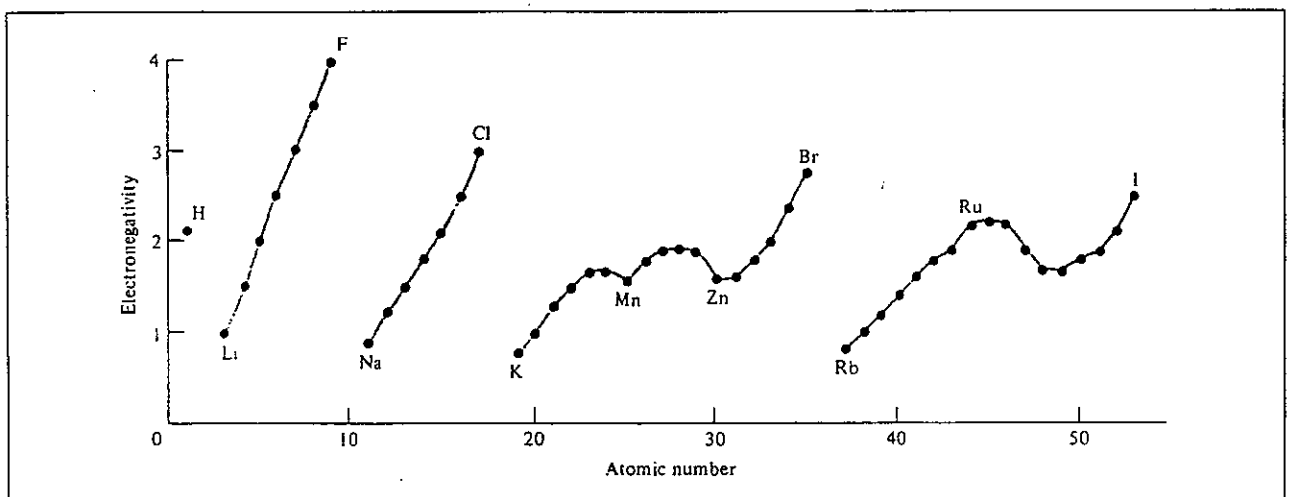


Figura 33. variação da electronegatividade com o número atômico ao longo da tabela periódica.

O flúor possui o valor mais elevado de electronegatividade, 4.0. Isto diz-nos que, quando o flúor está ligado a outros elementos, tem uma grande tendência para atrair a si a densidade electrónica da ligação. O oxigénio é o segundo elemento mais electronegativo.

Na figura seguinte mostra-se a variação gráfica da electronegatividade ao longo da tabela periódica.

Increasing electronegativity →

Increasing electronegativity ↑																	
1A												3A					8A
H	2A											B	4A	5A	6A	7A	
2.1												2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	
1.0	1.5											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Ga	Ge	As	Se	Br	
0.9	1.2											1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
0.7	0.9	1.0-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9						
Fr	Ra																
0.7	0.9																

figura 34. a electronegatividade dos elementos.

Embora a escala de electronegatividades tenha sido estabelecida de uma forma arbitrária, podemos utilizá-la para prever o tipo de ligação química. Dois elementos com grande diferença de electronegatividades tendem a formar compostos iónicos. Dois elementos com electronegatividades semelhantes, tendem a formar ligações covalentes. Expliquemos isto em detalhe no Capítulo II.

CAPÍTULO II. LIGAÇÃO QUÍMICA E FORÇAS INTERMOLECULARES

2.1. REPRESENTAÇÕES DE LEWIS

O estudo da ligação química permite-nos entender as forças que mantêm juntos os átomos nas moléculas. Com os enfeixamentos já adquiridos sobre a configuração electrónica dos átomos, vamos aqui examinar os principais tipos de ligação química: ligação iónica, ligação covalente e ligação metálica.

Quando estudamos a ligação química, estudamos sobretudo os electrões de valência, pois são estes que intervêm na ligação. Para mostrar os electrões de valência de um átomo usamos as representações de Lewis. Estas consistem no símbolo do elemento, e um ponto para cada electrão de valência. Tendo em conta as configurações electrónicas dos elementos (CpI), podemos escrever as seguintes representações:

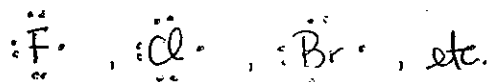
i) metais alcalinos : têm 1 electrão de valência, logo,



ii) Carbono : tem 4 electrões de valência, $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$

iii) oxigénio : tem 6 electrões de valência, $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot$

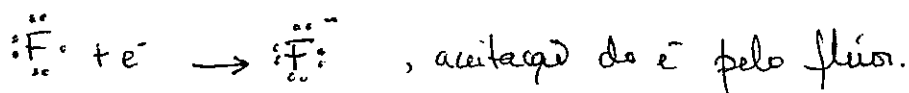
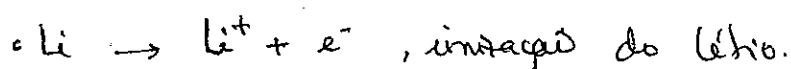
iv) halogénios : têm 7 electrões de valência, logo:



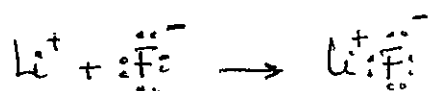
2.2. PRINCIPAIS TIPOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA

Os átomos com baixas energias de ionização tendem a formar cátions, enquanto com alta (e negativa) afinidade electrónica tendem a formar ânions. Assim, está agora qual dir-nos que os elementos que formam compostos iónicos são os metais alcalinos e alcalino-terrosos, os halogéneos e o oxigénio.

Considere-se a formação de um composto iónico, o fluoreto de lítio, LiF. A configuração electrónica do lítio é $1s^2 2s^1$ e a do flúor é $1s^2 2s^2 2p^5$. Quando os dois átomos entram em contacto, o electrão de valência do lítio é transferido para o flúor. Podemos, por conveniência, considerar os seguintes processos:



e finalmente,

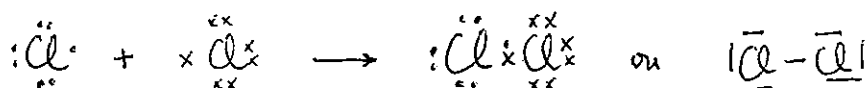


Este composto iónico resulta da interacção electrostática entre o lítio, carregado positivamente, e o flúor carregado negativamente. É o exemplo de uma ligação iónica.

Por outro lado, sabe-se que os átomos de cloro se combinam para formar cloro molecular, Cl_2 , que é mais estável que o cloro atômico. Se a molécula de Cl_2 é formada por dois átomos com igual tendência para aceitar electrões, não é de admirar que a ligação seja igual à anterior.

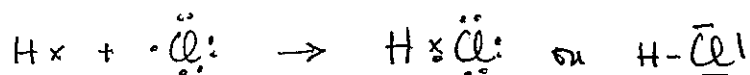
Em 1916 G. Lewis, importante químico norte-americano, sugeriu que os átomos de cloro compartilham dois electrões, adquirindo cada um deles a configuração electrónica de um gás nobre (que como sabemos é bastante estável). A esta ligação química, por partilha de electrões, chamamos ligação covalente.

Segundo Lewis, podemos escrever:

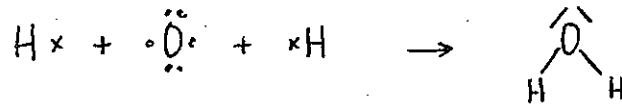


representando cada duplete electrónico por um traço. Ter em atenção que o facto de representarmos os electrões de cada átomo de cloro de maneira diferente e apenas para facilidade de interpretação da ligação covalente. Os electrões são de facto indistinguíveis!

Para o HCl , temos:

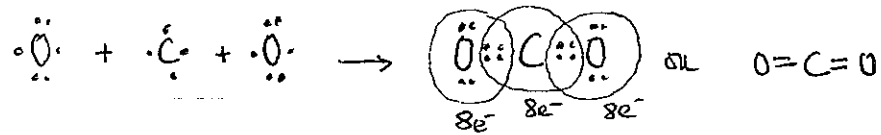


De notar que alguns electrões não estão envolvidos na ligação, pelo que são chamados pares isolados. Para a água, temos:

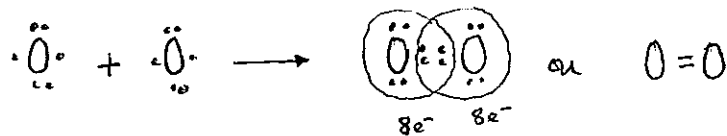


Em todos os casos, os átomos tendem a compartilhar os eletrões e adquirir a configuração eletrónica de um gás nobre. Esta tendência é conhecida como a regra do octeto: um átomo qualquer (excluindo por motivos óbvios o hidrogénio) tende a formar ligações até estar rodeado por 8 eletrões de valência (existem contudo exceções!)

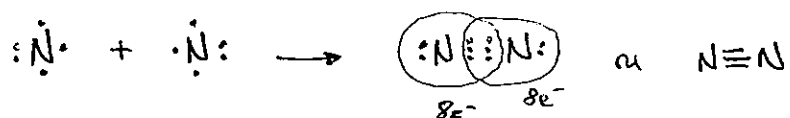
No caso anterior vimos exemplos de ligações simples. Em muitos compostos existem ligações múltiplas, ou seja, ligações formadas entre dois átomos que compartilham dois ou mais pares de eletrões. Por exemplo no dióxido de carbono, CO_2 , temos:



No oxigénio, O_2 , temos:



Estes são exemplos de ligações duplas. No azoto existe uma ligação tripla:



Os compostos que apresentam ligações covalentes são designados compostos covalentes.

A ligação metálica ocorre entre os metais, elementos com baixa afinidade electrónica e baixa energia de ionização. Podemos imaginar a ligação metálica como um conjunto de iões positivos numa rede cristalina, rodeados por um "mar" de electrões.

Vamos seguidamente analisar cada um dos tipos de ligação em pormenor.

2.3. LIGAÇÃO COVALENTE

Quando dois átomos de hidrogénio formam uma ligação covalente, os seus núcleos electrónicos sobrepõem-se e passa a existir uma nova orbital, designada orbital molecular. Isto corresponde a uma grande densidade electrónica na zona internuclear.

Na figura seguinte mostra-se a variação da energia potencial de dois átomos de H, em função da sua distância de separação.

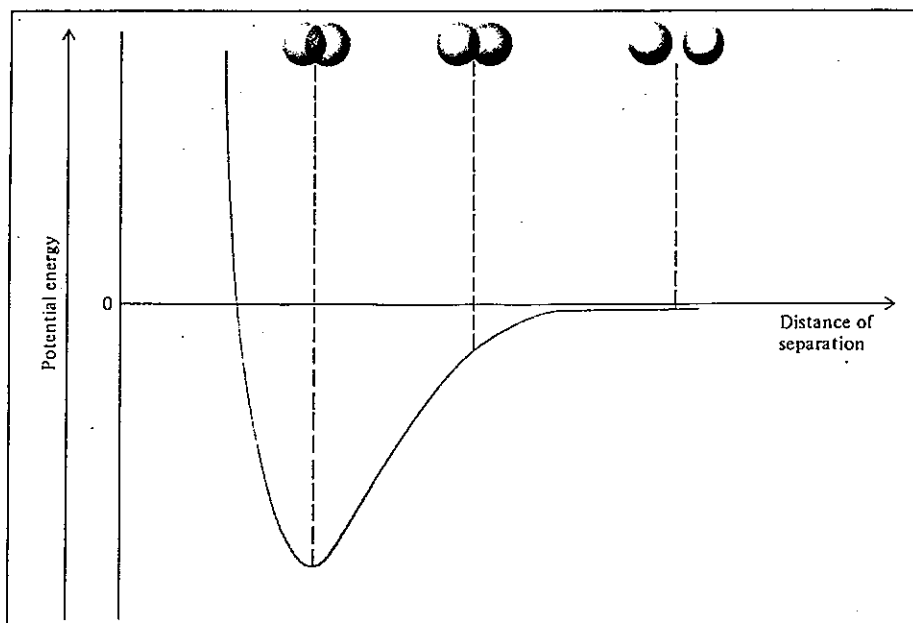


Figura 35. variação da energia potencial em função da distância de separação de dois átomos de H. No ponto de energia mínima a molécula de H_2 está em sua forma mais estável.

No ponto de energia potencial mínima, a molécula de H_2 está no seu estado mais estável.

A ligação covalente deve-se a atrações entre os núcleos, e as repulsões elétricas entre eles.

2.3.1. ENERGIA DE LIGAÇÃO

De acordo com a lei de conservação da energia, o decréscimo de energia potencial, como resultado da formação de H_2 , deve ser acompanhado pela liberação de energia. Pela experiência, sabemos que quando a molécula de H_2 é formada a partir de dois átomos de H, é liberado calor. O contrário também é válido; para quebrar uma ligação H-H é necessário fornecer energia à molécula.

Tomemos pois como exemplo o hidrogênio. A diferença de energia entre os dois átomos separados e a energia de molécula de H_2 chama-se energia de dissociação da ligação $H-H$, e representa a energia mínima a fornecer às moléculas de 1 mole de H_2 gasoso, para separar os seus átomos. Representa-se pela letra D , e neste caso $D(H-H) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A energia libertada quando dois átomos no estado gasoso se aproximam e formam uma ligação chama-se energia de ligação.

Na figura abaixo, mostra-se a relação entre estas duas quantidades.

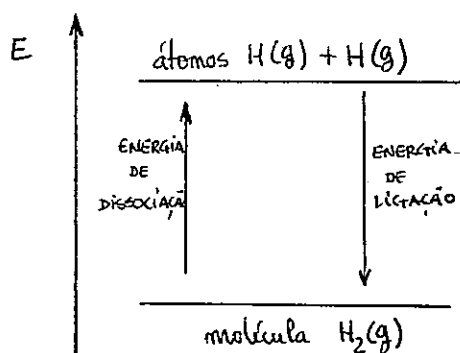


figura 36. relação entre a energia de dissociação do H_2 e a energia de ligação.

Para moléculas poliatómicas encontram-se geralmente tabelados valores médios para essas ligações em várias moléculas.

Na tabela seguinte encontram-se as energias de dissociação para moléculas diatómicas, e médias de energia de ligação, para moléculas poliatómicas.

Bond	Bond energy (kJ/mol)	Bond	Bond energy (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C—Se	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N—P	209
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O=O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	150.6
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C=O†	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

Para moléculas diatômicas a ligação simples, dupla ou tripla só existe para esse molécula, tendo um valor único, que é a energia de dissociação da ligação.

No entanto, para a ligação OH por exemplo, a energia de ligação é diferente dependendo da estrutura da molécula. Assim, para moléculas poliatômicas apenas podemos falar de energias de ligação médias, de uma dada ligação.

Podemos por exemplo medir a energia de uma ligação, O—H, em várias moléculas, como a H_2O , o metanol, CH_3-O-H , etc., e no fim retirar o valor médio para a energia desta ligação nos vários moléculas.

2.3.2. COMPRIMENTO DA LIGAÇÃO

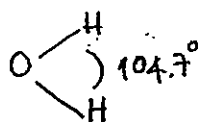
Numa dada ligação existe uma distância média entre os núcleos dos dois átomos a qual se chama comprimento da ligação. Estes valores são determinados por técnicas laboratoriais como o raio-X ou a espectroscopia molecular.

Por exemplo, a distância internuclear no H-H é de 0.74 \AA ($0.74 \times 10^{-10} \text{ m}$). Na água, a distância O-H é de 0.96 \AA . Na tabela seguinte encontram-se alguns comprimentos de ligação médios, para várias ligações.

Bond type	Bond length (pm)
C-H	107
C-O	143
C=O	121
C-C	154
C=C	133
C≡C	120
C-N	143
C=N	138
C≡N	116
N-O	136
N=O	122
O-H	96

2.3.3. ÂNGULOS DE LIGAÇÃO

Chama-se ângulo de ligação ao ângulo interno formado pelo dois segmentos de recta dirigidos do núcleo do átomo central para os núcleos de outros dois átomos a este ligados. Por exemplo, na água, temos:



Estes são valores médios, pois as ligações encontram-se permanentemente a vibrar.

2.3.4. LIGAÇÃO COVALENTE APOLAR

Quando a ligação covalente se efectua entre dois átomos iguais, como no caso dos moléculas de H_2 e Cl_2 , a ligação diz-se apolar, ou covalente pura, pois os electrões encontram-se igualmente associados a ambos os núcleos.

Na figura seguinte mostra-se a formação de uma molécula de H_2 , e respectiva distribuição electrónica.

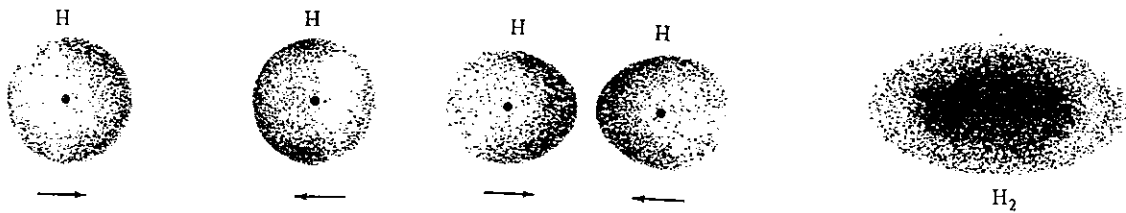


figura 37. representação de formação de uma ligação covalente apolar

2.3.5. LIGAÇÃO COVALENTE POLAR

Nas ligações entre dois átomos diferentes, os dois electrões da ligação vão estar deslocados no sentido do átomo mais electronegativo. Este tipo de ligação diz-se covalente polar.

Na figura seguinte encontra-se a distribuição electrónica na molécula de HF, verificando-se que a nuvem electrónica se encontra deslocada no sentido do flúor.

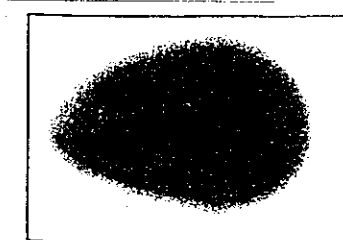


figura 38. ligação covalente polar na molécula de HF.

Esta molécula possui um momento dipolar nas nués.
 O momento dipolar é expresso geralmente em Debye, D, e
 é dado pelo produto de carga Q , pela distância d , se
 seja:

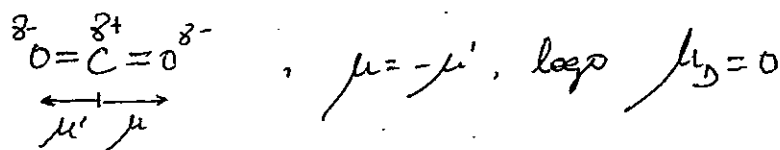
$$\mu = Q \times d$$

Um Debye = 1.33×10^{-30} C.m. Para termos uma ideia do
 valor de 1D, digamos que duas cargas e^- e e^+ separadas
 de 1\AA , têm um momento dipolar de 4.8D. Se a molécula
 de HCl, cujo momento dipolar é $\mu = 1.03\text{D}$, fosse iônica e a
 distância entre núcleos se mantivesse, teríamos:

$$\mu = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1.27 \times 10^{-10} \text{ m} = 6.10 \text{ D}$$

Isto prova que o HCl é um composto covalente.

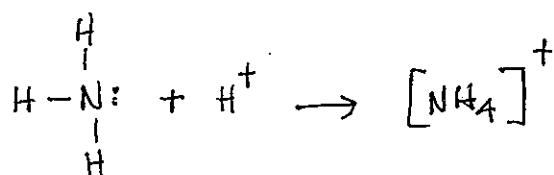
Podem existir ligações polares, que dão origem a moléculas
 apolares. Por exemplo no CO_2 , temos:



As moléculas de água também são polares, pelo que o
 fio de água de uma torneira é atraído por uma vareta
 eletrizada.

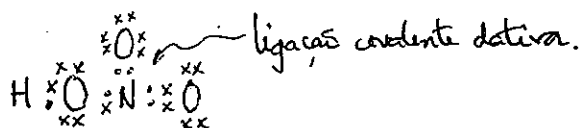
2.3.6. LIGAÇÃO COVALENTE DATIVA

Existem ainda exemplos de ligações covalentes em que o par electrónico compartilhado é formado apenas por um dos átomos ligados. Como exemplo temos o NH_4^+



Houve uma subtração de uma orbital não-ligante do azoto, completamente preenchida, com uma orbital 1s vazia do hidrogénio. A esta ligação chama-se ligação covalente dativa.

Outro exemplo é o ácido nítrico:


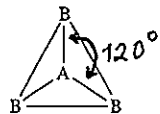
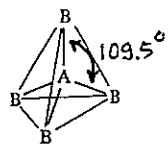
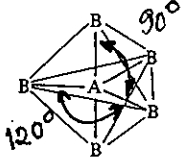
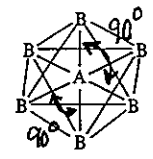


2.3.7. GEOMETRIA MOLECULAR (modelo VSEPR)

A geometria molecular, ou 'forma' das moléculas é o modo como se dispõem no espaço os núcleos dos átomos dessas moléculas.

Um dos modelos mais simples para prever a geometria de um composto covalente é o modelo VSEPR (de valence shell electron-pair repulsion). Segundo este modelo, a geometria em torno do átomo de uma molécula é determinada sobretudo pelas repulsões entre os pares de electrões da camada de valência, de modo a torná-las mínimas.

Quando um átomo central não tem pares de electrões isolados, as geometrias previstas são as seguintes:

Molecule	Geometry*	180°	Examples
AB_2	Linear		$BeCl_2, HgCl_2$
AB_3	Trigonal planar		BF_3
AB_4	Tetrahedral		CH_4, NH_4^+
AB_5	Trigonal bipyramidal		PCl_5
AB_6	Octahedral		SF_6

Vejamos alguns exemplos (figuras 39a-39e)

O $BeCl_2$, ducto de berílio é linear:

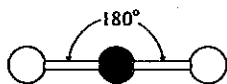


figura 39a.

O trifluoreto de boro, BF_3 é triangular planar:

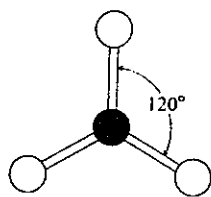


figura 39.b.

O metano, CH_4 , é tetraédrico (em forma de tetraedro)

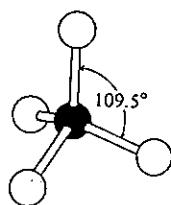


figura 39.c.

O pentacloreto de fósforo, PCl_5 tem a forma de uma bipirâmide trigonal

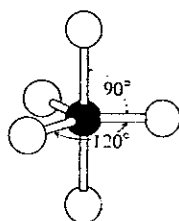


figura 39.d.

Finalmente, o hexafluoreto de enxofre é octaédrico.

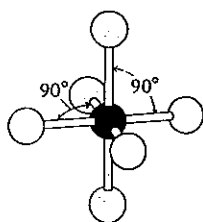


figura 39.e

No caso do átomo central possuir um ou mais pares de electrões isolados, estes vão também exercer forças de repulsão sobre os outros, o que vai alterar a geometria das moléculas. Por exemplo, na água, os 2 pares de electrões isolados vão exercer repulsão sobre os 2 pares ligantes, 'encurtando' a distância entre os átomos de hidrogénio, no arranjo tetraédrico.



Na figura seguinte, podemos observar a relação entre a estrutura da água, do metano, CH_4 e do amoníaco, NH_3

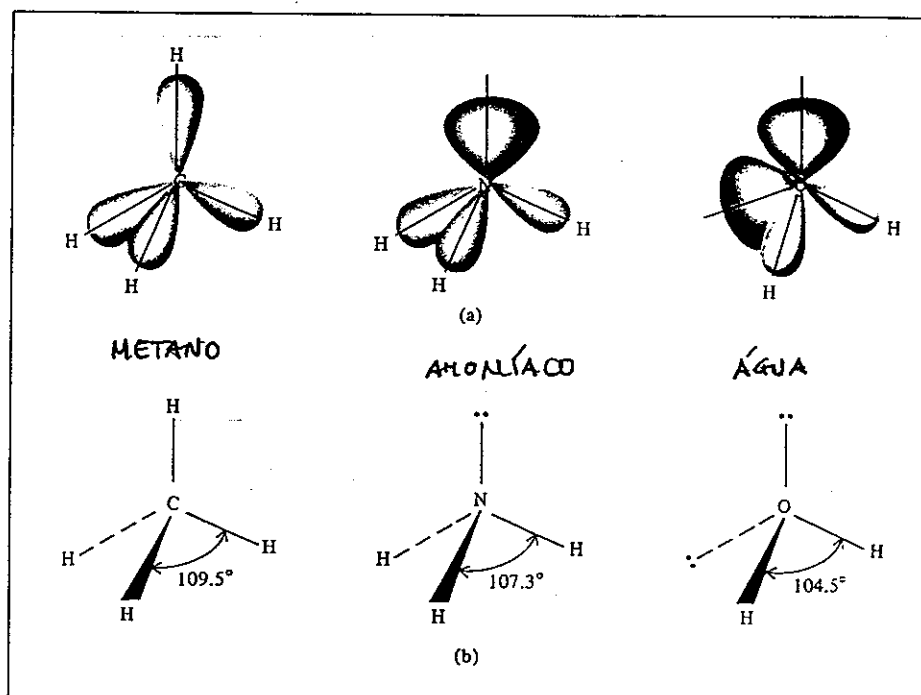


figura 40. ângulos de ligação nas estruturas "tetraédricas" do metano, amoníaco e água.

2.4. MODERNAS TEORIAS QUÂNTICAS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

O modelo VSEPR, baseado nas estruturas de Lewis para as moléculas é um modelo simples para prever a geometria das moléculas. No entanto a teoria de Lewis não explica porque existem ligações químicas. Necessitamos assim de um melhor conhecimento acerca das ligações químicas, para poder compreender as propriedades das moléculas.

As duas teorias actuais para descrever a ligação covalente são a teoria da ligação de valência (TLV) e a teoria das orbitais moleculares. Vamos aqui analisar cada uma delas separadamente.

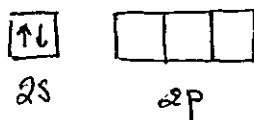
2.4.1. TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV)

Como vimos atrás, a ligação covalente resulta da partilha de electrões, o que por sua vez se deve à sobreposição das orbitais de dois átomos. Esta é a ideia básica da teoria da ligação de valência,

Outro conceito básico de teoria da ligação de valência é o de hibridização. A hibridização é a mistura de orbitais atômicos de um átomo (geralmente o átomo central) para gerar um novo conjunto de orbitais atômicos, designados orbitais híbridos.

Consideremos a molécula de BeCl_2 . Pela VSEPR foi previsto que a molécula seria linear.

O diagrama de orbitais de valência para o Be, é:



Os elétrons na orbital 1s não participam da ligação química. Como é que os átomos de Cl se vão ligar ao Be? O Be deve poder ocupar duas orbitais, uma em cada Cl.

No ambiente da ligação química, outra configuração eletrónica para o Be poderá ser mais estável. Suponhamos que um elétron é 'promovido' a uma orbital p. A configuração eletrónica será então:



Agora existem duas orbitais do Be disponíveis para a ligação química. No entanto, estas duas orbitais são diferentes, e logo não se sobrepõem da mesma forma com a orbital 3p do Cl. Isto levaria a que as duas ligações Be-Cl não seriam equivalentes, o que não está de acordo com as observações experimentais.

Então, as duas orbitais do Be devem 'misturar-se' de forma a gerar duas orbitais híbridas sp. De acordo com a regra de Hund (Cap I) cada um dos elétrons vai ocupar uma das orbitais.

Na figura seguinte mostra-se a forma de uma orbital sp. O ângulo entre as duas orbitais é de 180° .

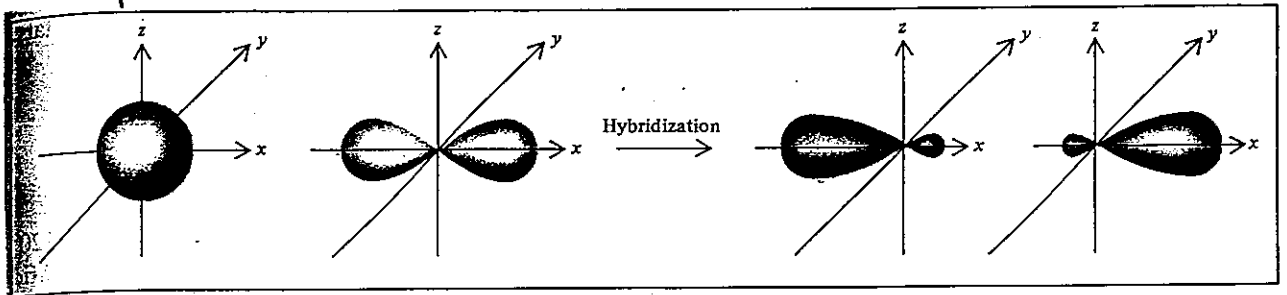


figura 41. formação de 2 orbitais híbridas sp

A molécula de BeCl_2 é agora formada pela sobreposição entre as duas orbitais híbridas sp do Be com as orbitais p do Cl, de acordo com a figura seguinte:

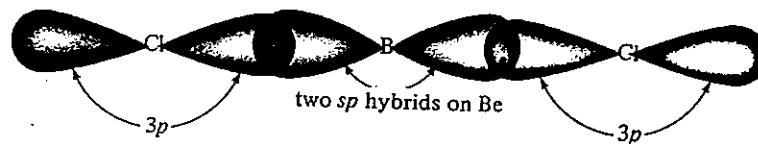
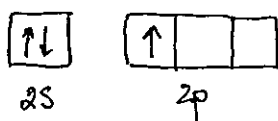


figura 42. molécula de BeCl_2 de acordo com a teoria de ligação de valência

Como regra geral, como veremos já adiante, o número de orbitais híbridos é sempre igual ao número de orbitais a partir dos quais são formados.

Consideremos agora a molécula de BF_3 . Pelo modelo USEPR a molécula é triangular planar. A teoria de ligação de valência deverá explicar 3 ligações B-F equivalentes.

A configuração de valência do B é:



Agora, a orbital $2s$ e duas das orbitais p hibridizam e formam 3 orbitais sp^2 , cada uma com um electrão, como mostra a figura seguinte:

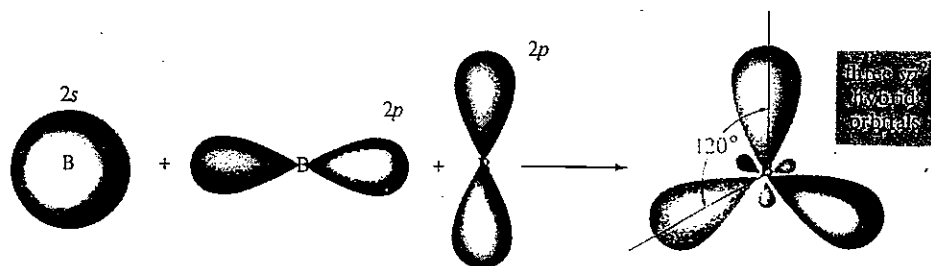


figura 43. formação de 3 orbitais híbridos sp^2

As três orbitais encontram-se num plano, com 120° entre si. A molécula de BF_3 resulta da sobreposição entre estas orbitais sp^2 e 3 orbitais $2p$ do Fluor:

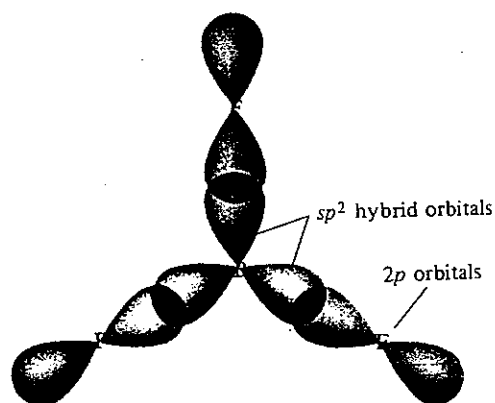
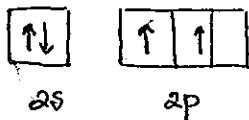


figura 44. geometria de molécula de BF_3 de acordo com a teoria de ligação de valência.

Consideremos agora o hidrocarboneto mais simples, o CH_4 , metano. A configuração electrónica do carbono é (só os electros de valência):



Para explicar as 4 ligações C-H, mais uma vez ocorre a hibridização de uma orbital s com 3 orbitais p, formando 4 orbitais híbridos sp^3 , como mostra a figura seguinte:

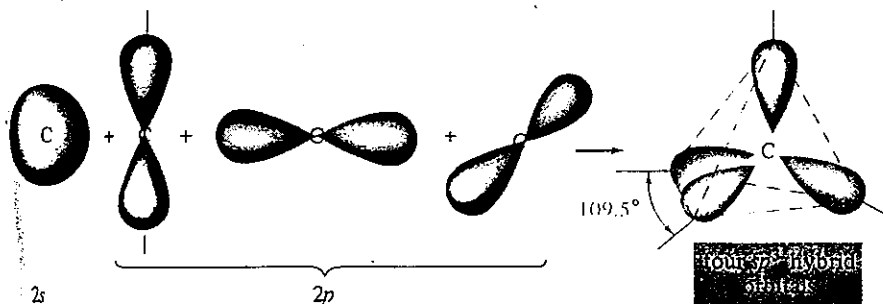


figura 45. formação de 4 orbitais híbridos sp^3

A molécula de CH_4 resulta da sobreposição destes orbitais sp^3 com as orbitais 1s do Hidrogénio, de acordo com a figura seguinte.

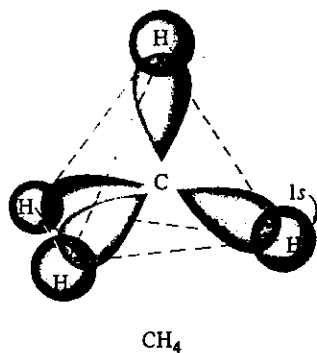


figura 46. molécula do metano de acordo com a teoria da ligação de valência

A molécula de CH_4 é de facto tetraédrica, com todos os ligam. formando ângulos de $109,5^\circ$.

A descrição efectuada para o metano é também útil para a hibridação do átomo central em iões poliatómicos. No NH_4^+ e SO_4^{2-} os átomos de N e S formam orbitais hibridas sp^3 , dirigidas para os vértices de um tetraedro regular. Cada uma destas orbitais sobrepõem-se a orbitais dos átomos de H e O respectivamente, formando uma ligação covalente. Estes dois iões poliatómicos encontram-se na figura abaixo:

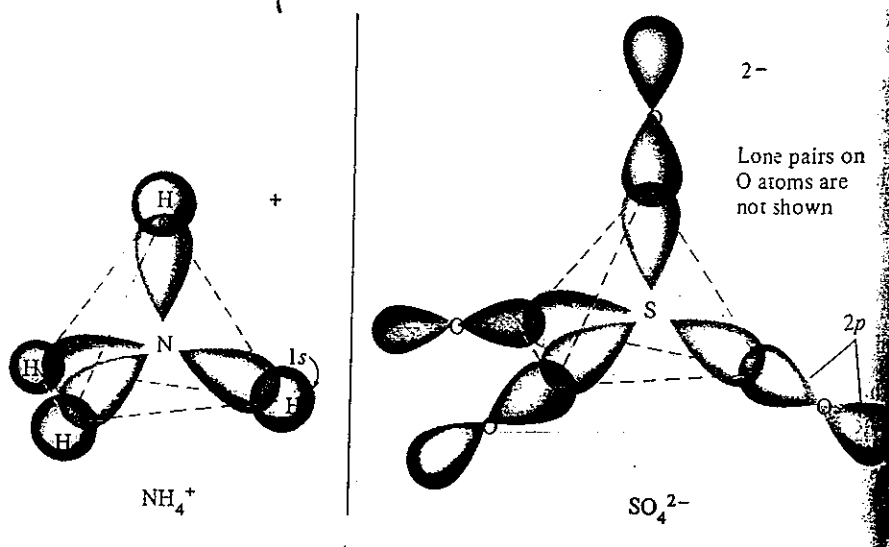
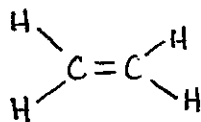


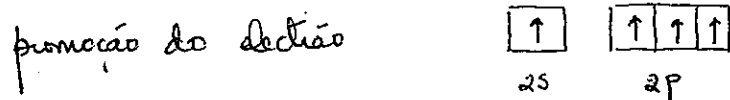
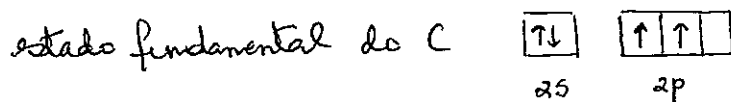
Figura 47. arranjo tetraédrico dos iões NH_4^+ e SO_4^{2-} .

Podem ainda ocorrer hibridações sp^3d e sp^3d^2 . O uso de orbitais d na formação de ligações covalentes explica as excepções à regra do octeto enunciada atrás. Como os elementos do 2.º período da tabela periódica não têm orbitais d preenchidas, cumprem sempre a regra do octeto.

O conceito de hibridação é também bastante útil para descrever moléculas com ligações duplas e triplas. Consideremos a molécula de etileno, C_2H_4 , cuja estrutura é:



Esta molécula tem uma ligação dupla carbono-carbono, e uma geometria plana. Ambos estes dados podem ser explicados, assumindo uma hibridação sp^2 para o átomo de carbono. Os diagramas de orbitais seguintes mostram o processo de hibridação:



Assumindo que só os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ hibridam, resta a orbital $2p_z$ não alterada. Esta orbital faz um ângulo de 90° com as orbitais sp^2 , que formam um plano com 120° entre cada orbital, como mostra a figura:

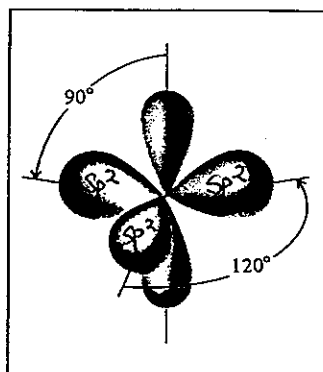


figura 48. conjunto de 3 orbitais hibridas sp^2 e uma orbital p não hibridada.

Os dois átomos de C ligam-se agora por sobreposição directa de uma das orbitais sp^2 , formando uma ligação σ , e por sobreposição lateral da orbital p , formando uma ligação π , como mostra o esquema seguinte:

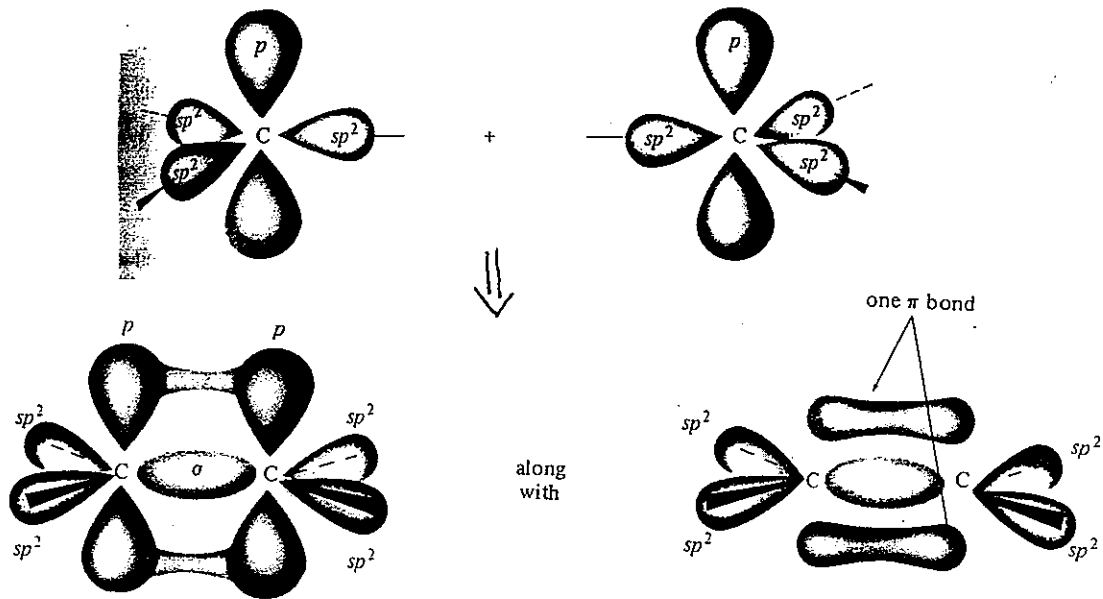


figura 49. representações esquemáticas de formação de uma ligação dupla carbono-carbono

Uma ligação σ é uma ligação que resulta da sobreposição directa de orbitais atômicos. A região de partilha electrónica é cilíndrica em torno de uma linha imaginária unindo os dois núcleos. Todos os ligações simples são ligações σ .

Uma ligação π é o resultado de sobreposição lateral de orbitais atômicos. A densidade electrónica está concentrada acima e abaixo de um plano unindo os dois átomos ligados (ver figura acima)

Uma ligação π só pode formar-se se existir também uma ligação σ entre os dois átomos. Uma ligação σ e π em conjunto formam uma ligação dupla.

As orbitais s do H sobrepõem-se então com as 4 restantes orbitais sp^2 , para formar 4 ligações σ C-H. A estrutura da molécula de C_2H_4 mostra-se na figura seguinte:

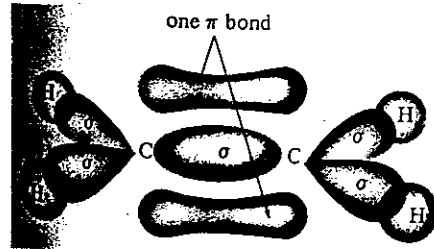


figura 50. estrutura da molécula de etileno, C_2H_4 .

Na molécula de acetileno, C_2H_2 , existe uma ligação tripla, $H-C\equiv C-H$. Uma ligação tripla consiste numa ligação σ e 2 ligações π . Na figura abaixo mostra-se a estrutura da molécula de acetileno:

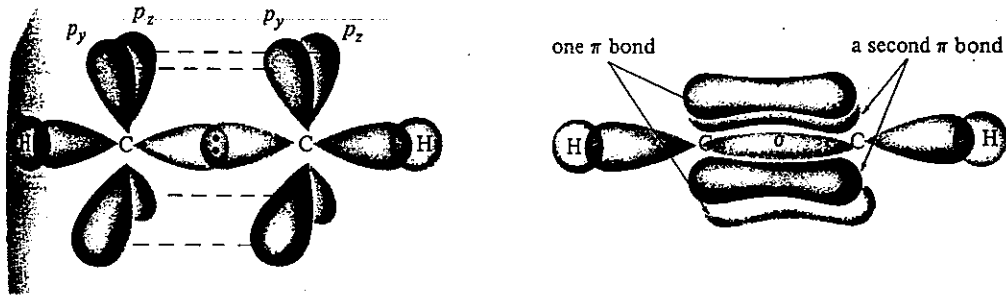


figura 51. mostra a formação de uma ligação σ C-C e duas ligações π C-C, na molécula de acetileno.

É fácil, utilizando a TLV, explicar esta ligação, pelo que o deixamos ao cuidado do aluno.

Resumindo, a TLV baseia-se nos seguintes pontos:

i) O conceito de hibridação não é aplicável a átomos isolados. É usado apenas para explicar as ligações covalentes numa molécula.

ii) A hibridação é a mistura de pelo menos 2 orbitais atômicos não equivalentes, por exemplo s e p. A sua forma é bastante diferente dos orbitais atômicos puros.

iii) O número de orbitais híbridos gerados é igual ao número de orbitais atômicos que participam no processo.

iv) A hibridação exige a excitação de um elétron, mas isso é favorável energeticamente pois é compensado pela formação da ligação química.

v) As ligações covalentes em moléculas poliatómicas são formadas pela sobreposição de orbitais híbridos, ou de orbitais híbridos com não híbridos. Os elétrons na molécula ocupam as orbitais híbridos dos átomos individuais.

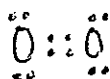
2.4.2. TEORIA DAS ORBITAIS MOLECULARES (TOM)

Até agora descrevemos a ligação química e geometria molecular em termos da TLV. Descrevemos os electrões como estando localizados em orbitais atômicos, híbridos ou não, resultando a ligação de sobreposição destes orbitais.

Na teoria dos orbitais moleculares é postulado que a combinação de orbitais atômicos de diferentes átomos forma orbitais moleculares (OM), em que as orbitais pertencem à molécula como um todo.

A teoria dos orbitais moleculares dá-nos melhores descrições da distribuição dos nuvens electrónicas, energias de ligação e propriedades magnéticas, mas não é tão fácil de visualizar.

A teoria da ligação de valência para a molécula de O_2 estipula uma ligação dupla, e todos os electrões emparelhados:



Assim, a molécula de O_2 seria diamagnética. No entanto a experiência mostra que o O_2 é paramagnético! Deste modo, a TLV é inconsistente com a experiência. A TOM pode provar que o O_2 tem 2 electrões desemparelhados, tendo sido a razão do sucesso desta teoria, sendo hoje a principal teoria da ligação covalente.

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, a sobreposição de dois orbitais atômicos de mesma fase dá formação de dois orbitais moleculares: uma orbital molecular ligante, e uma orbital molecular anti-ligante.

Uma orbital molecular ligante tem menor energia, e logo maior estabilidade, do que os orbitais atômicos de que foi formada. A orbital molecular anti-ligante tem maior energia, e logo menor estabilidade, do que os orbitais atômicos de que foi formada.

Os nomes ligante e anti-ligante sugerem que, colocando electrões em orbitais ligantes isso dá origem a ligações covalentes estáveis, enquanto colocando electrões em orbitais anti-ligantes se obtêm ligações covalentes instáveis.

Consideremos a ligação covalente na molécula de H_2 . Suponhamos que designamos um H pelo átomo 1, e o outro H o átomo 2. As funções de onda $\psi(1)$ e $\psi(2)$ descrevem os orbitais atômicos dos dois átomos.

As duas combinações de funções de onda possíveis são

$$\psi(g) = N \{ \psi(1) + \psi(2) \}$$

e

$$\psi(u) = N \{ \psi(1) - \psi(2) \}$$

onde N é uma constante de normalização.

Quando duas orbitais atômicas $\psi(1)$ e $\psi(2)$ se combinam formam-se então duas orbitais moleculares, descritas pelas funções de onda $\psi(g)$ e $\psi(u)$

A função $\psi(g)$ descreve uma orbital molecular ligante, designada orbital σ_{1s} , e a função $\psi(u)$ descreve uma orbital antiligante designada σ_{1s}^* .

Na figura seguinte mostra-se o aspecto destes duas OM_{1s} . A orbital ligante possui uma simetria cilíndrica em torno da linha que une os dois núcleos, enquanto na orbital antiligante os núcleos eletrónicos estão afastados da linha que une os dois núcleos. Todos os orbitais σ^* (anti-ligantes) possuem nodos ou planos nodais, i.e., regiões onde a probabilidade de encontrar o electrão é nula.

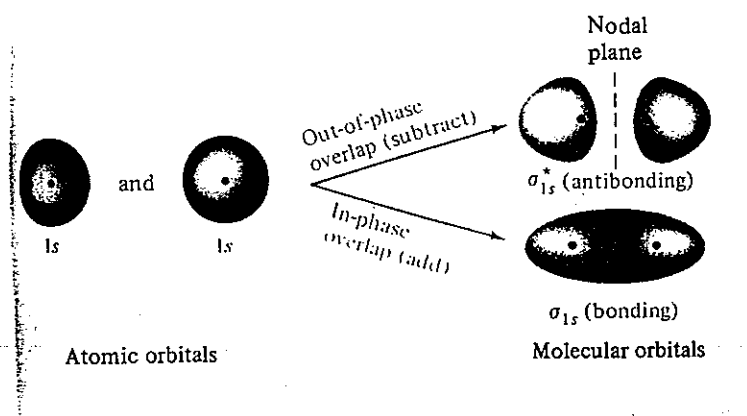


figura 52. combinação de 2 orbitais 1s formando uma orbital ligante σ_{1s} e uma orbital antiligante σ_{1s}^*

O facto de uma orbital ser ligante ou antiligante, pode ser demonstrado pelo seguinte esquema simples:

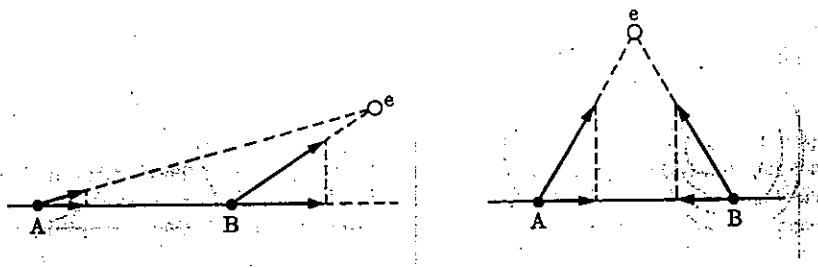


figura 53. forças exercidas por um electrão em núcleos A e B de uma molécula diatómica.

No primeiro caso o electrão exerce uma força que tende a separar os núcleos (electrão anti-ligante) enquanto que no outro, orientando-se na região entre os núcleos, e tende a uni-los (electrão ligante).

Na figura seguinte mostra-se um diagrama de orbitais moleculares, para a molécula de H_2 :

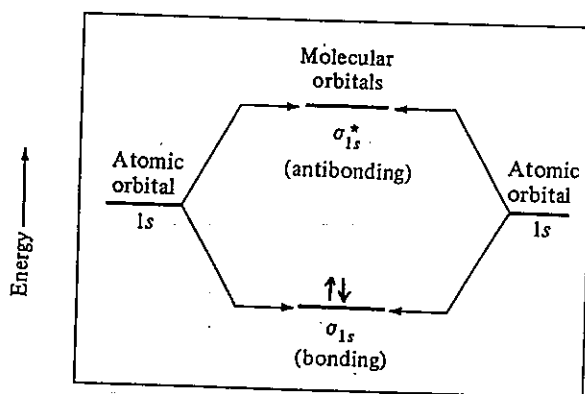


figura 54. diagrama de orbitais moleculares para a combinação de orbitais atómicos 1s de dois átomos idênticos, por exemplo no H_2 .

Da mesma forma, a combinação de orbitais p_x dá origem a orbitais moleculares ligantes σ_p e orbitais moleculares antiligantes σ_p^* . As restantes orbitais, p_y e p_z dão origem a orbitais moleculares π_{py} e π_{pz} e orbitais moleculares antiligantes π_{py}^* e π_{pz}^* . Na figura abaixo encontram-se os formatos destas orbitais e respectivos diagramas de orbitais moleculares.

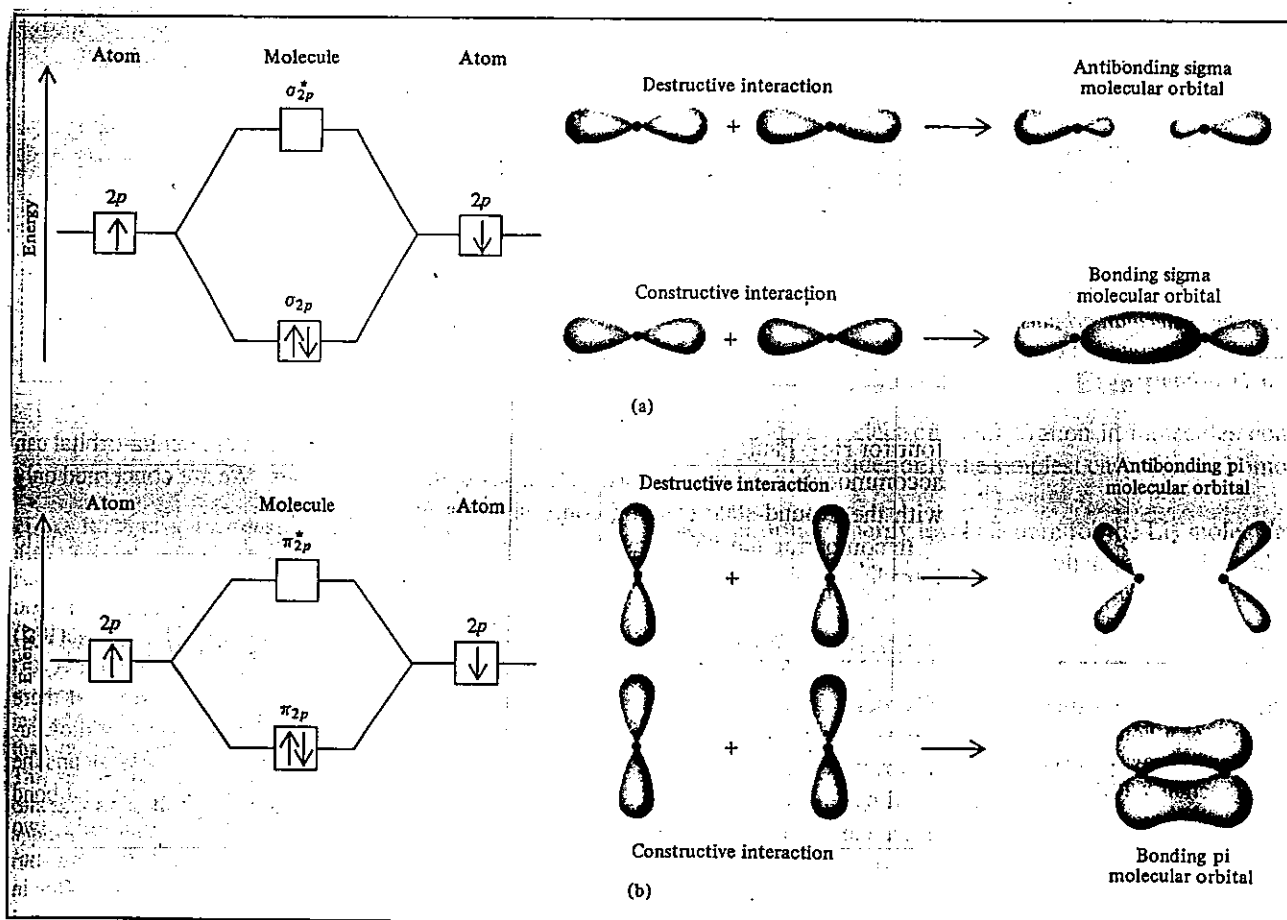


figura 55. duas interações possíveis entre orbitais p equivalentes

- (a) formação de orbitais ligantes e antiligantes σ e σ^*
 (b) formação de dois orbitais ligantes e antiligantes π e π^*

De forma a escrever a configuração electrónica de qualquer molécula, devemos dispor as orbitais moleculares de acordo com uma ordem crescente de energia.

Da mesma maneira que as orbitais atómicas podem ser dispostas num diagrama de energias, podemos desenhar diagramas de orbitais moleculares, como o de figura seguinte:

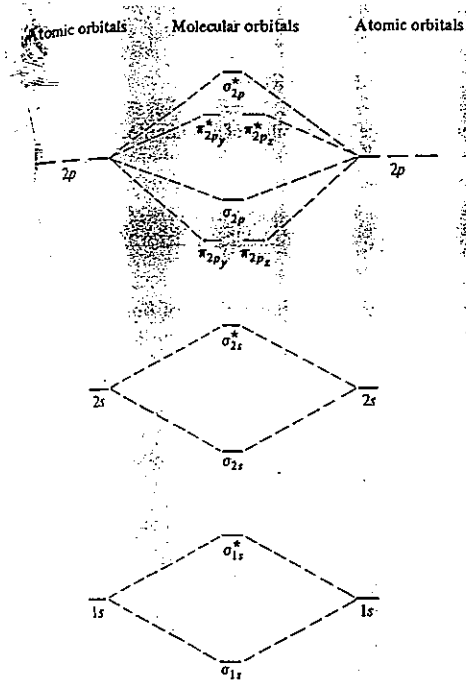


figura 56. diagrama de orbitais moleculares para o 1º e 2º períodos de moléculas diatómicas homonucleares.

Este diagrama refere-se a todas as moléculas diatómicas homonucleares do 2º período.

Diagramas como este são bastante úteis para descrever a ligação química numa molécula. Para escrever a configuração electrónica seguimos os seguintes passos:

- i) escolher o diagrama de orbitais adequado
- ii) contar o nº total de electrões na molécula (ao aplicar a TOM contamos em todos os electrões e não apenas os de valência)

iii) adicionar os electrões ao diagrama de orbitais moleculares colocando os electrões nos níveis de menor energia acessíveis e tendo em conta o Princípio da Exclusão de Pauli (cap I) e a regra de Hund (cap I).

Para verificar se uma molécula é ou não estável, calculamos a ordem de ligação, que é dada por:

$$\text{ordem de ligação} = \left(\text{n.º de electrões ligantes} - \text{n.º de electrões antiligantes} \right) / 2$$

Geralmente a ordem de ligação corresponde ao número de ligações dado pela TLV.

Quanto maior a ordem de ligação, mais estável a molécula. Se a ordem de ligação for zero, a esta molécula é instável ou hipotética, pois pode não existir.

De referir que a ordem de ligação não diz nada acerca da força de ligação, mas sim a energia de dissociação dessa ligação (ver item 2.3.1.)

Vejam agora alguns exemplos. Para o H_2 , o diagrama de orbitais moleculares é o da página 54, logo a ordem de ligação é $(2-0)/2 = 1$, como se esperaria.

Para o He_2 (molécula hipotética), o diagrama de orbitais moleculares seria o da figura abaixo:

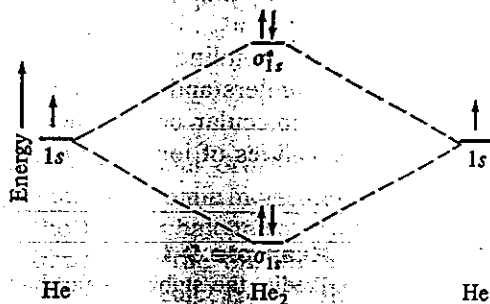


Figura 57. Diagrama de orbitais moleculares para a molécula hipotética de He_2

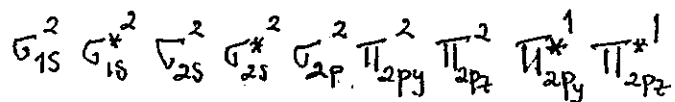
Como se pode observar, a ordem de ligação é $(2-2)/2 = 0$, e de facto a molécula de He_2 não existe na natureza.

Para a molécula de N_2 , temos; a seguinte configuração electrónica $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2 \sigma_{2pz}^2$, logo a ordem de ligação é:

$$\text{ordem de ligação} = \frac{10-4}{2} = 3$$

De facto, existe uma ligação tripla na molécula de N_2 , como já vimos atrás.

A configuração electrónica da molécula de O_2 é:



Repara-se que existem dois eletrões desemparelhados, e a molécula é paramagnética. Deixa-se ao aluno o cálculo da ordem de ligação.

Para as moléculas heteronucleares, envolvendo dois elementos diferentes, o diagrama de figura 56 não é adequado. Isto deve-se a que os dois núcleos têm diferente carga, e logo os electros numa mesma orbital atômica são diferentemente atraídos por esses núcleos.

As orbitais atômicas dos elementos mais electro negativos têm menor energia que as correspondentes orbitais de elementos menos electro negativos. Como resultado, o diagrama de orbitais da figura deve ser ligeiramente modificado.

Se os dois elementos são similares, como na molécula de monóxido de carbono, CO, podemos desenhar diagramas semelhantes ao da figura 58, precisamente o correspondente ao CO.

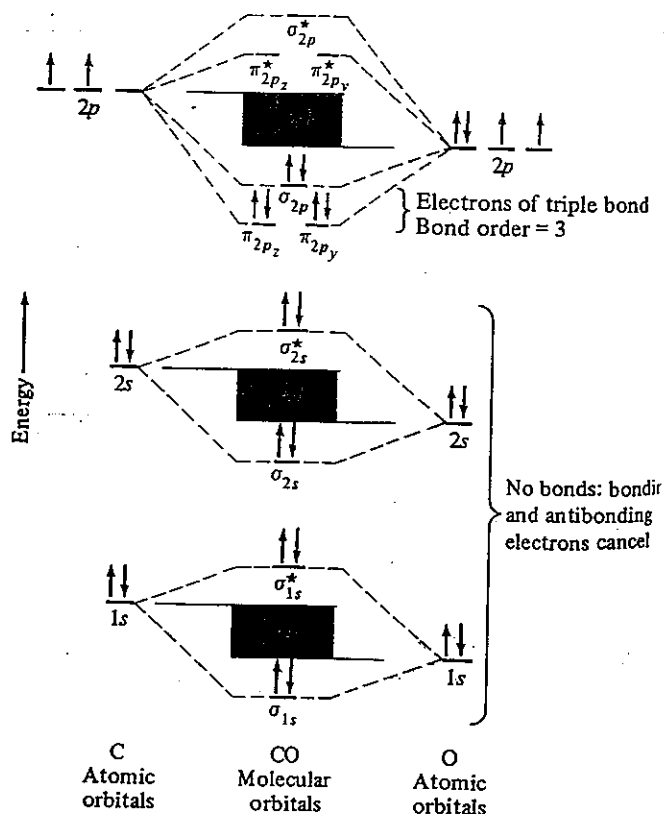


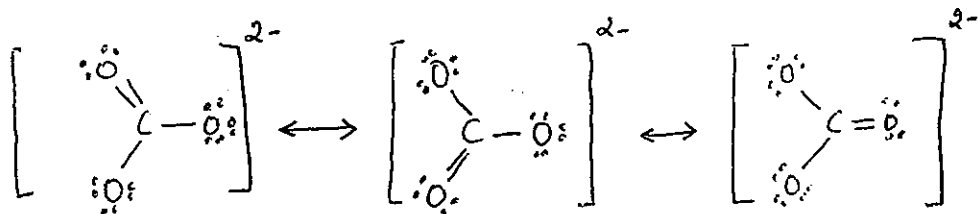
Figura 58. Diagrama de orbitais moleculares para o monóxido de carbono, CO. (também aplicável a NO e CN)

Em qual as diferenças de energia ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 da figura anterior dependem de diferença de electronegatividade entre o dois átomos.

Quanto menores estas diferenças maior o carácter covalente da ligação, e maior o grau de sobreposição entre orbitais.

No caso do CO existem 14 electões, distribuídos pelas orbitais moleculares, dando origem a uma molécula bastante estável, sendo a energia de dissociação do ligação C-O de 1071 kJ/mol.

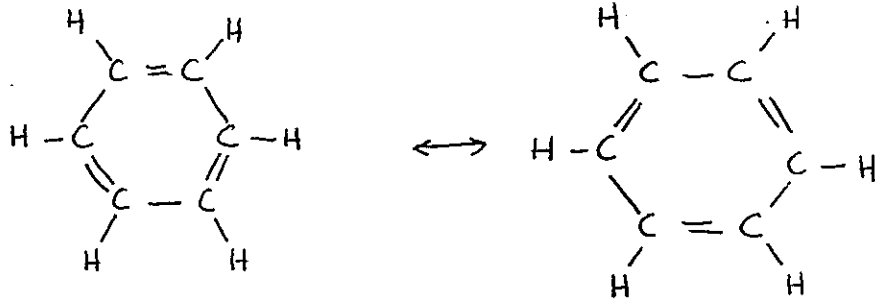
Outro conceito importante é o de orbitais moleculares deslocalizadas. Consideremos, por exemplo, a representação de Lewis para o ião carbonato, CO_3^{2-} . Para esta espécie é possível escrever três representações, nomeadamente:



Estão são chamados estruturas de ressonância, uma vez que uma só estrutura de Lewis não pode descrever a molécula.

Na TOM assume-se as ligações π envolvem a sobreposição simultânea de todos os orbitais $2p_z$ do C e $2p_z$ do oxigénio, formando uma orbital molecular deslocalizada, que ocupa toda a molécula, como mostra a figura 59.

Um outro exemplo é a molécula de benzeno. As duas formas de ressonância possíveis são:



O Benzeno, C_6H_6 , é uma molécula planar, hexagonal, com todas as ligações C-C equivalentes! Isto não é evidente a partir das fórmulas de ressonância, mas de facto o comprimento da ligação C-C é 1.54 \AA enquanto o comprimento da ligação C=C é de 1.34 \AA . No benzeno, todas as ligações têm o mesmo comprimento de 1.39 \AA , isto é, o dos valores anteriores.

Isto é bem explicado pela TOM que prevê que as 6 orbitais sp^2 do C se misturam para formar 3 orbitais π e 3 orbitais π^* . Os 6 electrões ocupam as 3 orbitais π que estão deslocalizadas, ao longo de toda a molécula, como mostra a figura:

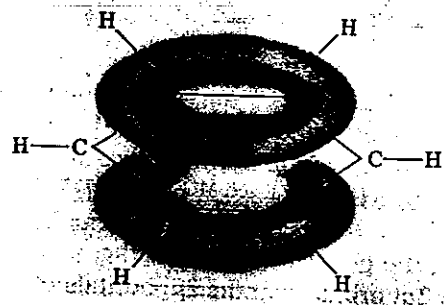
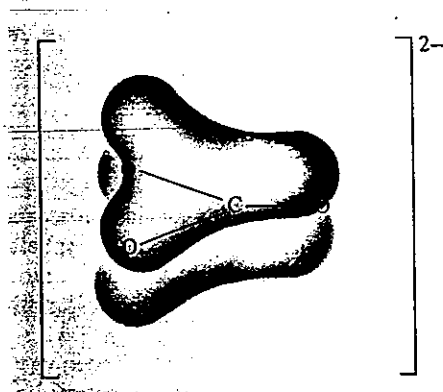


figura 59. representação dos orbitais moleculares deslocalizados para o ião carbonato e para o benzeno.

2.5. LIGAÇÃO IÓNICA

Vimos na ligação covalente que quanto maior a diferença de electronegatividades entre os átomos de uma molécula diatómica, maior será o momento dipolar. Pode acontecer que a diferença de electronegatividade seja tal, que os eletrões se desloquem por completo para o átomo mais electronegativo, dando origem a uma ligação iónica.

Na figura seguinte mostra-se a relação entre moléculas covalentes, e um composto iónico:

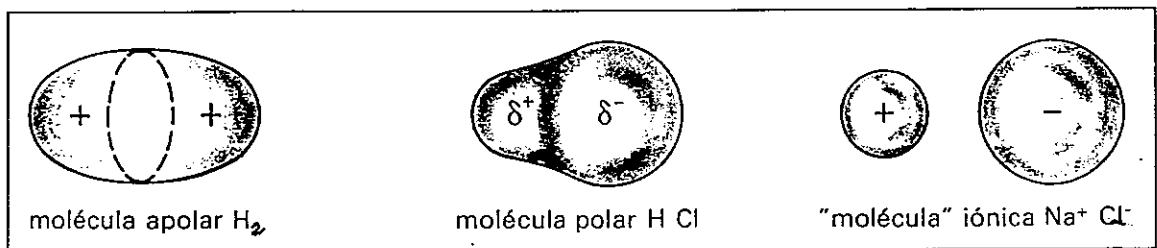


figura 60. relação entre uma molécula apolar (H_2), polar (HCl) e um composto iónico ($NaCl$)

De um modo geral, podemos dizer que diferenças de electronegatividade (ver item 1.4.4.4.) da ordem de 1.7 correspondem a 50% de carácter iónico, e para diferenças superiores os compostos são predominantemente iónicos.

Refrira-se que não existem compostos com 100% de carácter iónico. Um composto covalente apolar tem 0% de carácter iónico.

Num cristal iónico, cada ião positivo tende a rodear-se de um determinado número de iões negativos e vice-versa, formando uma rede iónica, como a da figura seguinte:

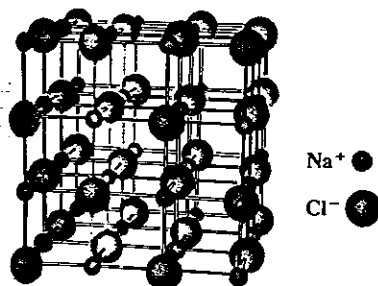
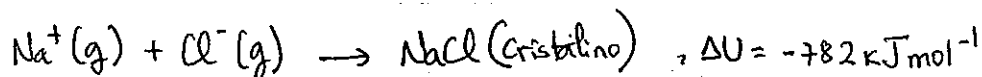


Figura 61. estrutura cristalina do NaCl.
Cada Cl^- está rodeado por 6 Na^+
e cada Na^+ está rodeado por
6 Cl^- .

Um cristal iónico é eletricamente neutro. O facto de os cristais iónicos terem estruturas estáveis, deve-se à energia de rede, U , que é libertada quando se forma o cristal.

Assim, a energia de rede de um cristal pode ser definida como a energia libertada quando se forma 1 mole de cristal, a partir dos iões no estado gasoso. Para o NaCl temos:



2.5.1. CICLO DE BORN-HABER

A energia de rede não pode ser medida directamente, mas pode ser medida indirectamente, assumindo que o sólido iónico é formado num conjunto de processos designado ciclo de Born-Haber. O ciclo de Born-Haber relaciona as energias de rede de compostos iónicos, com energias de ionização, afinidade electrónica e outras propriedades moleculares.

Para o NaCl temos o seguinte ciclo de Born-Haber:

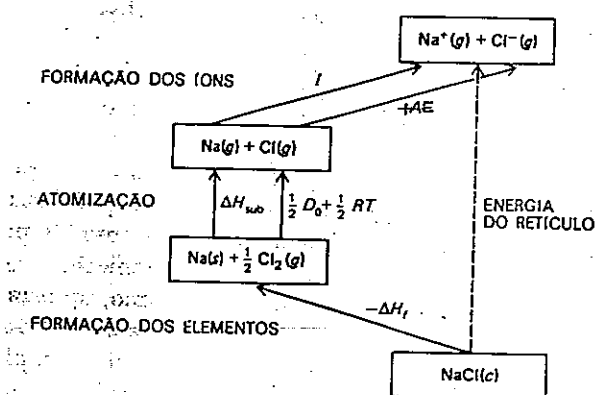


Figura 62. Ciclo de Born-Haber para o NaCl

Dequi podemos concluir que:

$$U_{rede} = -\Delta H_f^\circ + \Delta H_{subl} + \frac{1}{2} D(Cl_2) + I + AE$$

onde: ΔH_f° - entalpia (em calor) de fusão do NaCl a partir dos seus elementos

ΔH_{subl} - calor de sublimação do sódio

$D(Cl_2)$ - energia de dissociação da ligação Cl-Cl

I - energia de ionização do sódio

AE - afinidade electrónica do Cl.

Na tabela seguinte encontram-se algumas energias de rede e pontos de fusão de compostos iónicos comuns.

Compound	Lattice energy (kJ/mol)	Melting point (°C)
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	Sub*
MgO	3890	2800

*Na₂O sublimes at 1275°C.

2.5.2. EQUACÃO DE BORN-LANDÉ

A energia de rede pode ainda ser calculada de forma teórica a partir da equação de Born-Landé. Como já referimos atrás, a ligação iónica resulta da atracção electrostática entre íons carregados de sinal contrário.

Assim, a energia de atracção é dada pela fórmula de Coulomb. Emidando dois íons em carga z^+ e z^- , temos

$$E_{\text{atracción}} = \int_{\infty}^r F \cdot dr = \int_{\infty}^r \frac{z^+ z^- e^2}{r^2} dr$$

logo,

$$E_{\text{atração}} = \left[-\frac{z^+ z^- e^2}{r} \right]_{\infty}^r = -\frac{z^+ z^- e^2}{r}$$

Born sugeriu que, quando dois iões se aproximam existe também uma interacção repulsiva, devida à sobreposição de nuvens electrónicas, e definida por:

$$E_{\text{repul.}} = B/r^n$$

Para a ligação iónica existir, temos de ter um equilíbrio entre estas energias, i.e., a forma total correspondente a um mínimo de energia total, e assim temos:

$$(E_{\text{atração}} + E_{\text{repulsão}})_{\text{mínimo}} \Rightarrow \left. \frac{d(E_{\text{atração}} + E_{\text{repulsão}})}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(-z^+ z^- e^2 \right) \left(-\frac{1}{r_0^2} \right) - nB r_0^{-(n+1)} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{z^+ z^- e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}} \Leftrightarrow B = \frac{z^+ z^- e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

Então, a energia do par iónico vem:

$$E_{\text{par}} = E_{\text{repuls}} + E_{\text{atração}} = -\frac{z^+ z^- e^2}{r_0} + \frac{z^+ z^- e^2 r_0^{n-1}}{n r_0^n}$$

$$E_{\text{par}} = -\frac{z^+ z^- e^2}{r_0} + \frac{z^+ z^- e^2}{n r_0}$$

$$E_{\text{par}} = -\frac{z^+ z^- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Por mole tentamos:

$$E_{\text{par}} = -\frac{z^+ z^- e^2 N_A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

onde: z^+ e z^- são os cargas dos iões

e - carga da electião

N_A - número de Avogadro

r_0 - distância de equilíbrio entre os cations

n - expoente de Born

Para um agregado cristalino iónico, a expressão de Born-Landé vem:

$$U = -\frac{z^+ z^- e^2 N_A \cdot A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

onde A é a chamada constante de Madelung, que depende da estrutura iónica do retículo cristalino.

O valor experimental e teórico de todos os halogenetos alcalinos difere de apenas 3% no máximo. É possível obter melhores concordâncias usando expressões mais complexas, como a equação de Born-Layer ou de Kapustinski, mas que não vamos abordar neste curso.

Na tabela seguinte encontram-se tabelada a constante de Madelung para todos os estruturas cristalinas comuns.

Constantes de Madelung.	
Tipo de estrutura	A
Blenda, ZnS	1,63806
Wurtzita, ZnS	1,64132
Cloreto de Sódio, NaCl	1,74756
Cloreto de Césio, CsCl	1,76267
Rutilo, TiO ₂	2,408
Fluorita, CaF ₂	2,51939
Coríndon, Al ₂ O ₃	4,17186

Os sólidos mais puramente iônicos são os compostos binários de halogênios (I, Cl, Br e F) ou óxidos de metais alcalinos alcalino-terrosos ou alumínio. As estruturas cristalinas mais comuns são a do NaCl (halite) e a do CsCl, que se encontram na figura seguinte:

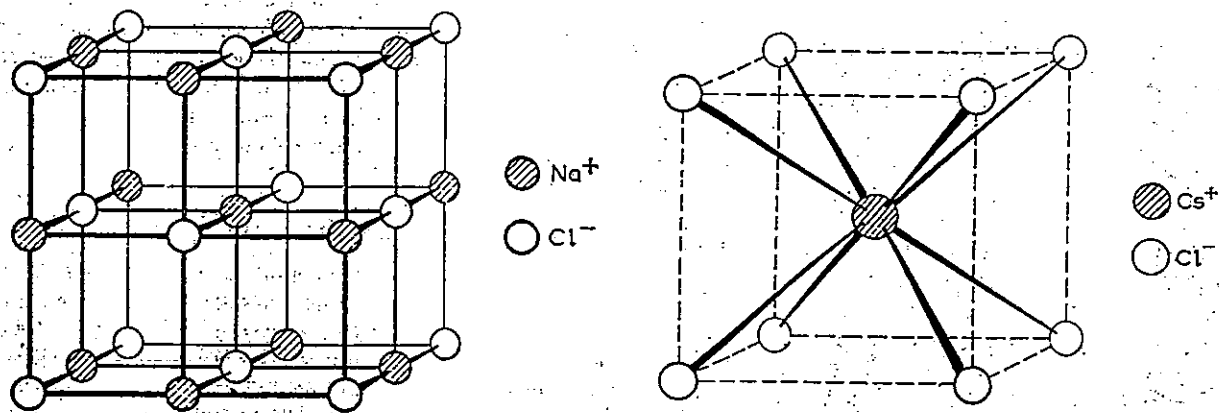


figura 63. estruturas cristalinas do NaCl e do CsCl.

Apenas 3 compostos se reconhecem na estrutura do CsCl que são o CsCl, CsBr e CsI. As restantes combinações entre halogênios e metais alcalinos preferem a estrutura do NaCl. Assim, para estes compostos a constante de Madelung é $A_{NaCl} = 1,74756$ e $A_{CsCl} = 1,76267$.

O expoente de Born, n , pode ser calculado a partir de medidas de compressibilidade. Os valores usados com mais frequência são apresentados na tabela seguinte.

Estrutura eletrônica do íon	n	Exemplos
He	5	Li ⁺ , Be ²⁺
Ne	7	Na ⁺ , Mg ²⁺ , O ²⁻ , F ⁻
Ar	9	K ⁺ , Ca ²⁺ , S ²⁻ , Cl ⁻ , Cu ⁺
Kr	10	Rb ⁺ , Br ⁻ , Ag ⁺
Xe	12	Cs ⁺ , I ⁻ , Au ⁺

No caso de compostos iônicos com íons de configuração eletrônica distinta, usamos valores médios. Por exemplo, para o Li⁺, $n=5$, para o Cl⁻, $n=9$, logo para o LiCl, $n=7$.

Voltamos a estudar mais em pormenor as estruturas cristalinas no Capítulo III, mais adiante.

2.6. LIGAÇÃO METÁLICA

As ligações nos metais devem-se à existência de orbitais vazias na última camada, e baixas energias de ionização.

Enquanto na ligação covalente os eletrões da ligação têm

um certo carácter direccional, tendendo a encontrar-se na região entre os núcleos dos átomos, mas metais os electrões deslocam-se livremente, formando uma espécie de "ligações covalentes deslocadas".

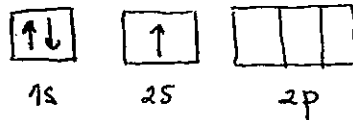
Este tipo de ligação confere aos metais propriedades físicas peculiares, como elevada condutibilidade eléctrica e térmica, brilho metálico, e elevada malleabilidade e ductibilidade, i.e., podem ser forjados e laminados em folhas finas e estirados em fios.

Como já foi referido, uma forma de descrever a ligação química típica dos metais é admitir que há uma partilha de electrões ao longo de todas as dimensões macroscópicas do metal, envolvendo todos os átomos. Desta forma, o metal é constituído por um conjunto de iões positivos rodeados por um "mar" de electrões.

Todas as propriedades dos metais podem ser explicadas com base neste modelo. Nomeadamente a malleabilidade e ductibilidade podem ser explicadas, pois quando o metal é laminado ou estirado, altera-se a forma física do metal, mas não se destrói a ligação química, que mantém os átomos unidos.

O modelo descrito, devido a Drude e Lorentz é bastante simples e pouco elaborado.

Um modelo mais complexo e actual é a teoria de bandas. Imaginemos por exemplo o lítio, cuja configuração electrónica é:



No nível de valência existem três orbitais 2p vazias, sendo a existência de orbitais atômicos vazios um pré-requisito para a existência de propriedades metálicas.

A descrição do Li_2 segundo a TOM (ver atrás) seria a seguinte:

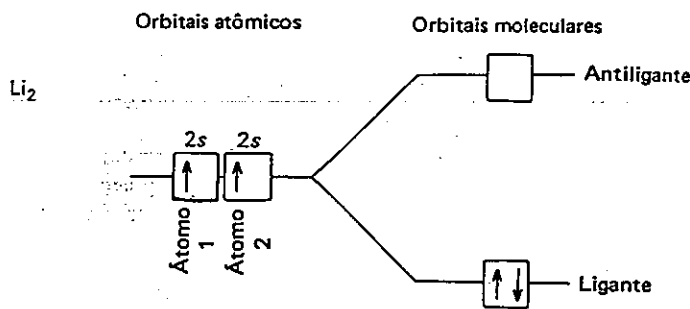
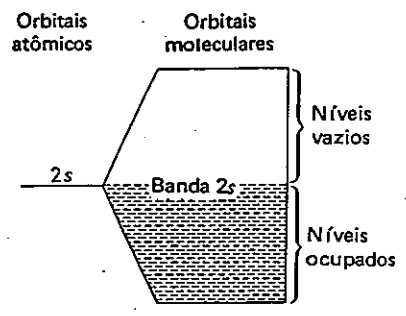
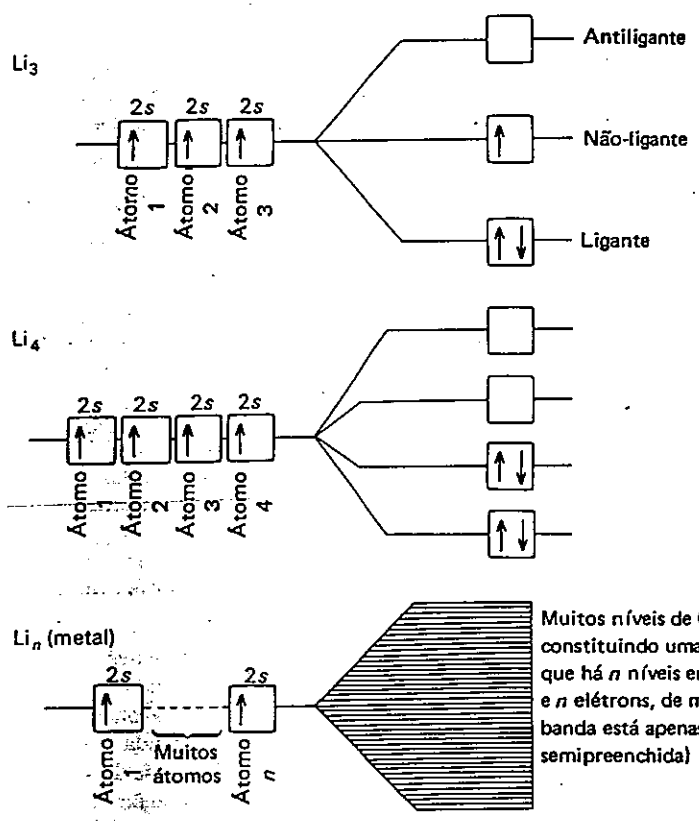


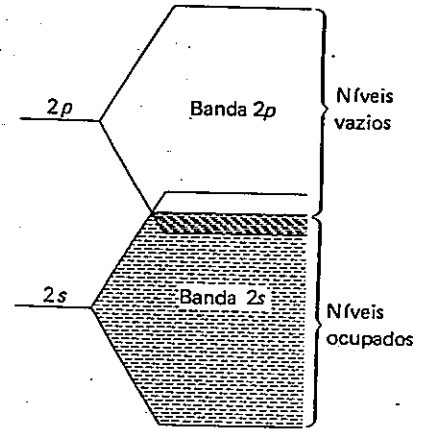
figura 64. diagrama de orbitais moleculares para o Li_2

Superponham agora a união de três átomos de lítio, 4 átomos etc.

A descrição, segundo a TOM seria a da figura seguinte:



(a) Orbitais moleculares metálicos para o lítio, mostrando uma banda semipreenchida



(b) Orbitais moleculares metálicos para o berílio, mostrando interação entre as bandas

figura 65. aumento de bandas a partir de orbitais moleculares em metais.

A medida que o número de átomos aumenta, decresce a diferença entre níveis energéticos dos vários orbitais, até que eles virtualmente formam uma banda contínua.

A condução elétrica e térmica nos metais deve-se aos orbitais moleculares se estendendo a todos os átomos do metal e haver sobreposição entre os bandas ocupadas (chamada banda de valência) e bandas não ocupadas, ou banda de condução.

Na figura 65, acima, mostra-se ^{igualmente} o modelo para o berílio; mostrando a sobreposição de bandas de valência e de condução.

A diferença entre metais e semicondutores é que nos metais há sobreposição entre as bandas de valência e de condução, enquanto nos semicondutores existe um "salto energético" entre as duas bandas, chamada banda proibida.

Para um semicondutor apresentar condução elétrica tem de haver uma excitação térmica ou fotônica, ou ainda dopagem com outros elementos (uma aplicação são os modernos transistores).

Voltaremos ao estudo dos metais no capítulo IV deste curso.

2.7. FORÇAS INTERMOLECULARES

As forças intermoleculares são responsáveis pela existência dos estados condensados da matéria, como os líquidos e sólidos.

Consideremos uma dada fração de gelo (água no estado sólido) que é aquecida. À temperatura de 0°C o gelo vai fundir, a temperatura constante, até toda a água passar ao estado líquido. Se continuarmos a aquecer a água, a temperatura vai elevar-se continuamente até atingir os 100°C , temperatura à qual ocorre a evaporação da água.

Quando toda a água passar ao estado de vapor, as moléculas encontrar-se-ão separadas umas das outras.

Em todo este processo, apenas ocorreram transformações físicas, pois a quantidade das moléculas não foi alterada, i.e., não se quebraram ligações químicas intramoleculares (do tipo das descritas até aqui)

O tipo de ligações quebradas foram ligações intermoleculares, que são devidas às forças intermoleculares existentes entre as moléculas.

Diz-se destes sólidos, que são sólidos moleculares, como por exemplo a H_2O , N_2 , H_2S , $SnBr_4$, etc

Em suma, as ligações químicas intramoleculares ou primárias são as ligações covalentes, iônicas ou metálicas, enquanto as ligações intermoleculares ou secundárias são de menor energia que as anteriores, e são ligações físicas.

A este tipo de ligações chamamos também ligações de van der Waals, notável físico e químico holandês, prémio Nobel de física em 1910. Vamos agora referir em pormenor os vários tipos de ligações de van der Waals.

2.7.2. FORÇAS DE DISPERSÃO DE LONDON

Podemos agora colocar a seguinte questão. Que tipo de ligações existem entre moléculas apolares. De facto, o metano CH_4 , e o azoto, N_2 , por exemplo, podem ser liquefeitos! O tipo de ligações existentes nestes casos são as ligações de London.

Estas ligações são mais fracas que as anteriores e têm origem em assimetrias momentâneas nos nuvens electrónicas das moléculas, que actuam como dipolos fracos instantâneos. Este tipo de ligação ocorre em todas as moléculas.

2.7.3. LIGAÇÕES DE PONTES DE HIDROGÉNIO

A ligação por ponte de hidrogénio é um tipo especial de interacção dipolo-dipolo entre o átomo de hidrogénio e átomos electronegativos, como o O, N ou F.



↳ ligação por ponte de hidrogénio, $\text{X} = \text{F}, \text{N} \text{ ou } \text{O}$, etc.

Este é o tipo de ligações existente entre as moléculas de água unidas entre si no estado líquido ou sólido.

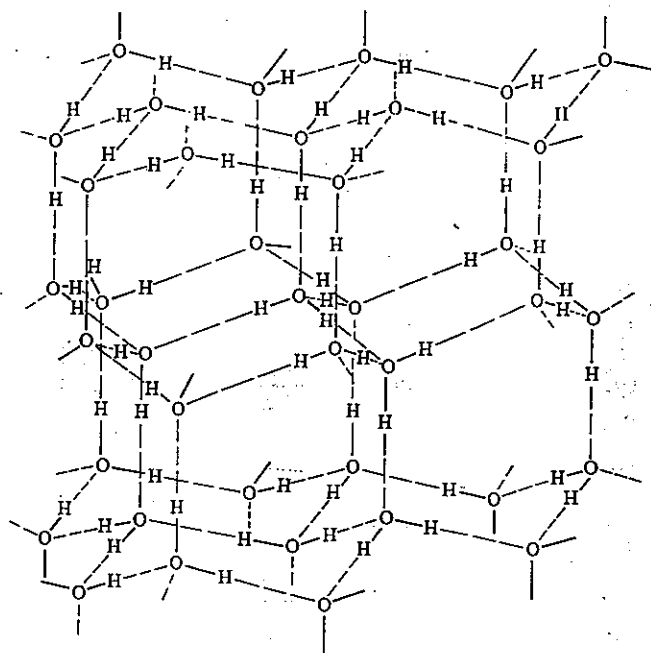


figura 66. estrutura da água. Cada molécula mantém-se ligada por pontes de hidrogênio a 4 outras moléculas.

É a mais forte de todas as interações intermoleculares. Os compostos com ligações deste tipo apresentam pontos de fusão e ebulição mais elevados do que seria de esperar.

A água, particularmente, apresenta propriedades muito especiais. As ligações de hidrogênio conferem à água uma estrutura aberta, e propriedades como elevada capacidade calórica, elevada entalpia de vaporização, etc.

Na figura seguinte mostra-se a variação da densidade da água com a temperatura. Repare-se que ao contrário dos outros líquidos, a densidade do sólido é mais baixa que a do líquido (ou se quisermos o volume molar é maior).

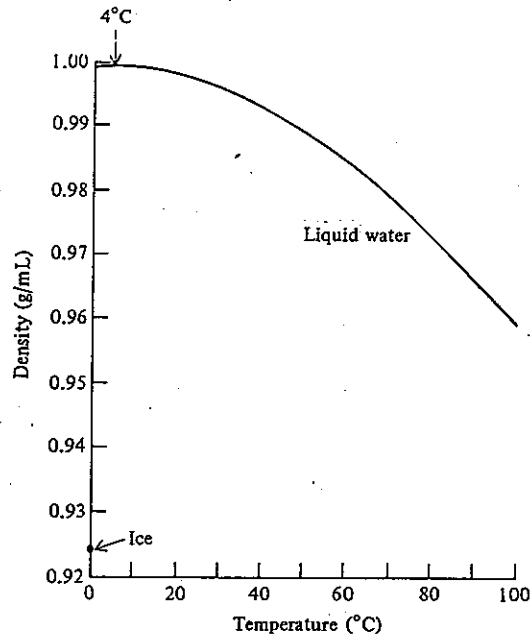


Figura 67. variações da densidade da água em a temperatura

Outra característica interessante é a elevada tensão superficial da água, quando comparada com outros solventes.

Na figura seguinte encontra-se uma gota de água sobre uma superfície, e uma gota de benzeno, um líquido apolar. No caso da água a atração entre as moléculas é grande e esta tende a formar gotas. No caso do benzeno, a tensão superficial é baixa e este tende a espalhar-se ao longo da superfície.

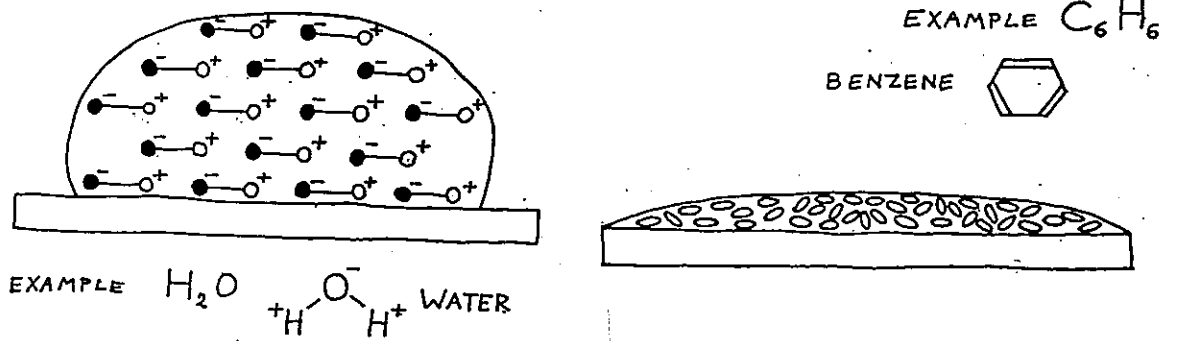
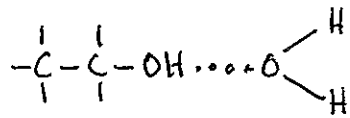


Figura 68. efeito da diferença de tensão superficial na água e no benzeno.

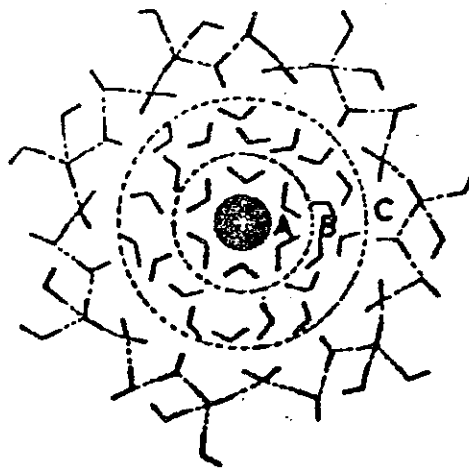
A água é importante na manutenção do clima temperado da Terra (através dos oceanos), na regulação metabólica dos organismos vivos etc.

A água é igualmente um excelente solvente para vários tipos de solutos iônicos e polares.

A hidratação de não eletrólitos faz-se sobretudo através da formação de ligações de hidrogénio entre o soluto e a água. Para o etanol, ou álcool etílico, temos:



A hidratação iónica é a que envolve forças mais fortes. O ião tende a atrair a água para o seu redor formando-se uma estrutura própria. Na figura seguinte, mostra-se a estrutura de um cation hidratado em solução.



- ⊕ cation
- < moléculas de água
- A - zona 'organizada'
- B - " 'desorganizada'
- C - estrutura própria da água.

Fig. 69 - Estrutura de um ião em solução

Para comparação mostra-se nas tabelas abaixo o ponto de fusão e de vaporização de algumas substâncias referidas até aqui. Repare-se no elevado ponto de fusão e vaporização de água, quando comparado por exemplo com uma molécula semelhante, o H_2S .

Substância	T_{fus}/K	T_{vap}/K
He	1	4
N_2	63	77
H_2S	187	213
PCl_3	178	348
H_2O	273	373
$SnBr_4$	303	480
Hg	234	630
NaCl	1074	1734
Cu	1360	2870
Si	1685	3540
SiC	2700	?
ZrC	3540	?

Voltamos a este assunto mais adiante, no capítulo

III.

CAPÍTULO III. ESTRUTURAS DE SÓLIDOS

3.1. INTRODUÇÃO - REDES DE BRAVAIS

Os sólidos podem ser divididos em duas categorias: sólidos cristalinos e sólidos amorfos. Um sólido cristalino, como o gelo ou o NaCl (Cap II), possui uma ordenação regular no espaço.

Um cristal pode ser definido como um sólido compacto de átomos ordenado de forma periódica numa estrutura tridimensional.

A unidade de célula é a unidade fundamental, a partir da qual podemos construir todo o cristal, mediante apenas operações de simetria, como translação, rotação ou inversão.

Na figura abaixo encontra-se uma rede cristalina e respectiva unidade de célula, ou célula unitária. Esta é descrita em termos dos comprimentos dos eixes, a , b e c e dos ângulos entre si, α , β e γ .

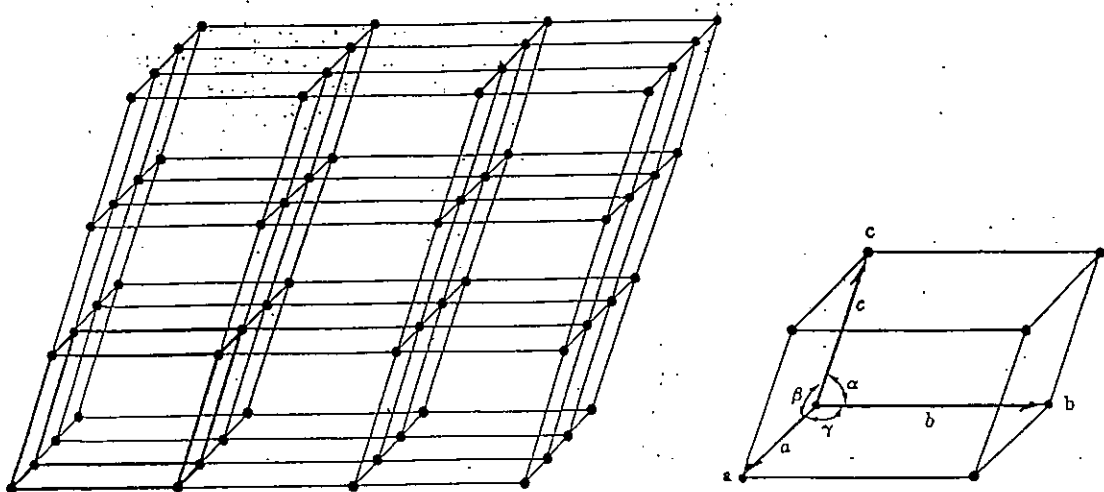


figura 70. rede cristalina e respectiva célula unitária.

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Por exemplo, se $a=b=c$, e $\alpha=\beta=\tau \neq 90^\circ$, a célula unitária é cúbica. Para diferentes valores destes parâmetros de célula podemos obter outras estruturas diferentes.

Existem apenas 7 tipos diferentes de redes, correspondentes aos sete sistemas cristalinos. No entanto existem outros arranjos que preenchem o requerimento de uma rede cristalina, que é de que todos os pontos tenham uma vizinhança igual. Em 1848 Bravais demonstrou que só existem 14 redes cristalinas possíveis, designadas por redes de Bravais.

Na figura 71 encontram-se as 14 redes de Bravais, e na tabela abaixo os respectivos parâmetros de célula.

Sistema	parâmetros de célula	rede de Bravais	símbolo
Cúbico	$a=b=c; \alpha=\beta=\tau=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		faces centradas	F
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\tau=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\tau=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		base centrada	C
		faces centradas	F
Romboédrico	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\tau \neq 90^\circ$	simples	R
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \tau=120^\circ$	simples	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha=\tau=90^\circ \neq \beta$	simples	P
		base centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \tau \neq 90^\circ$	simples	P

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

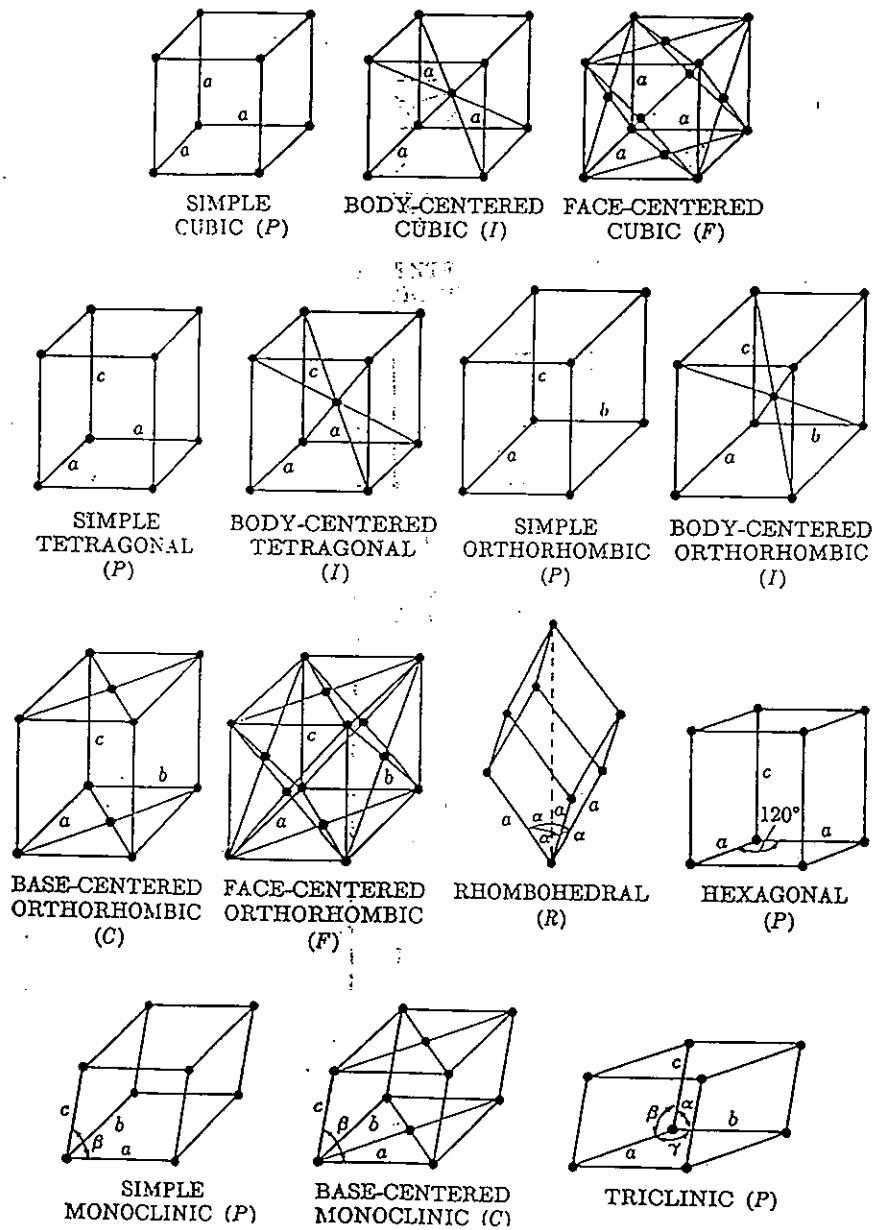


figura 71. As 14 redes de Bravais

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Os símbolos P,R,I,C e F representam o seguinte: distinguimos primeiro células primitivas ou simples (R,P) e não primitivas (outros símbolos). Células primitivas têm apenas um ponto de rede por célula , enquanto as não primitivas têm mais do que um.

A orientação de planos numa rede pode ser representada simbolicamente através dos índices de Miller (hkl). Uma vez que os três eixos formam uma referência conveniente , podemos descrever a orientação de um plano medindo as distâncias a partir da origem , a que o referido plano intercepta estes eixos. Expressando estas distâncias em termos de fracções dos comprimentos dos eixos , podemos obter números que são independentes do tamanho desses eixos. No entanto para planos paralelos aos eixos cristalográficos a intercepção ocorre no infinito. Para não incluir o infinito na descrição de um dado plano , tomamos o recíproco dessas intercepções , sendo este valor zero quando o plano e um dado eixo são paralelos.

Os índices de Miller são pois definidos como o recíproco das fracções correspondentes à intercepção que o plano faz com os eixos cristalográficos. Paralelos a qualquer plano , existem um conjunto de planos equidistantes , com os mesmos índices de Miller.

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Consideremos o exemplo da figura 72, representando uma célula unitária com $a = 4\text{Å}$, $b = 8\text{Å}$ e $c = 3\text{Å}$. O plano a sombreado intercepta o eixo a à distância de 1Å da origem, o b a 4Å e o c a 3Å . Assim, as fracções de comprimento a que ocorrem as intercepções são $1/4$, $1/2$ e 1 , e logo os índices de Miller são o 4 , 2 e 1 . Trata-se do plano (421) .

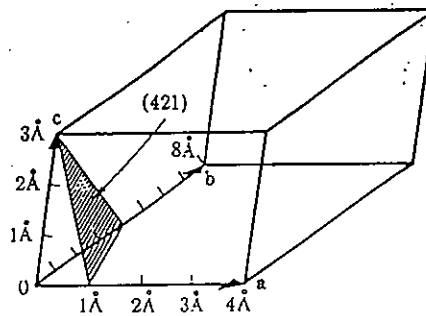


figura 72. designação de um plano pelo índice de Miller

Se o plano corta o eixo negativo, então é representado o respectivo valor com uma barra por cima.

Na figura seguinte encontram-se alguns exemplos de planos e respectivos índices de Miller.

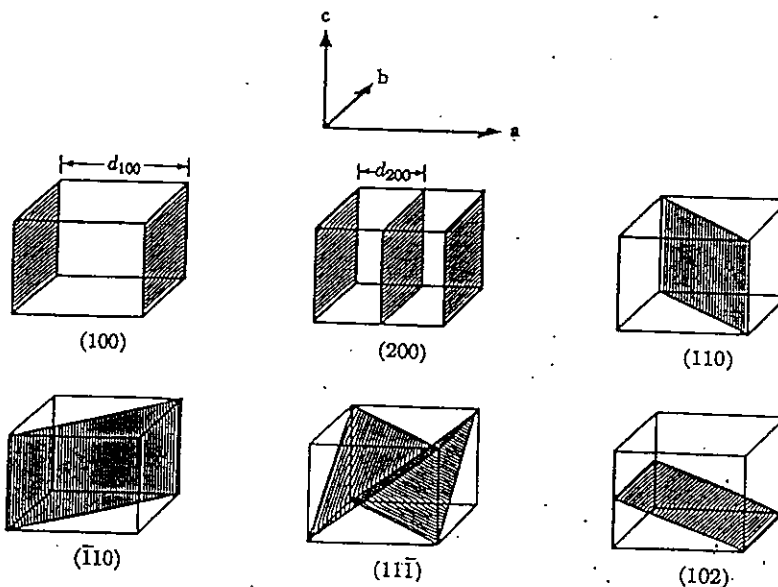


figura 73. alguns planos e respectivos índices de Miller.

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Os índices de Miller são bastante úteis para expressar a separação de planos. A separação de planos $(h,k,0)$, numa rede quadrada plana, como mostra a fig 74, é dada por:

$$1/d^2_{hko} = 1/a^2 \cdot (h^2 + k^2)$$

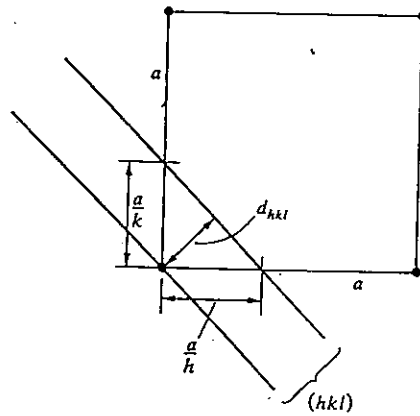


figura 74. Separação de planos d_{hkl} numa rede quadrada.

Por extensão a uma rede cúbica, a separação entre dois planos (hkl) é dada por:

$$1/d^2_{hkl} = 1/a^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

ou,

$$d_{hkl} = a/\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

A expressão para uma rede ortorrômbica, com tamanhos arbitrários a , b e c é:

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

$$1/d^2_{hkl} = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Existem expressões similares para o cálculo das distâncias interplanares para todos os sistemas cristalinos, em função dos índices de Miller, e dos parâmetros de célula a , b , c , α , β e γ .

Para descrever a estrutura de cristais basta 'colocar' os átomos respectivos nos pontos de uma rede de Bravais, ou em alguma outra posição fixa relativa a esses pontos. Num cristal perfeito os átomos que o constituem vão estar dispostos de forma regular e periódica numa estrutura tridimensional.

Alguns metais apresentam estruturas cúbicas de corpo centrado, BCC, como o α -Fe, Cr, Mo, V, e de face centrada, FCC, como o γ -Fe, Cu, Pb, Ni. Na figura seguinte mostram-se as estruturas compactas destes metais.

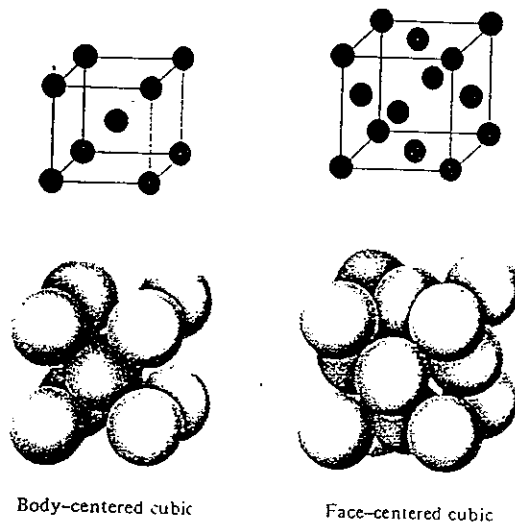


figura 75. estruturas compactas
BCC e FCC.

BCC: body-centered cubic
FCC: Face-centered cubic

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Outro tipo de estrutura, mais complexa, é a 'hexagonal close packed', HCP, comum a muitos metais, e em que dois ou mais átomos iguais se encontram associados a cada ponto da rede de Bravais. *do tipo hexagonal simples.* As estruturas HCP e FCC são aquelas em que os átomos se podem empacotar de forma a terem máxima densidade, e continuam a possuir uma disposição periódica no espaço. *volvemos a este assunto mais adiante.*

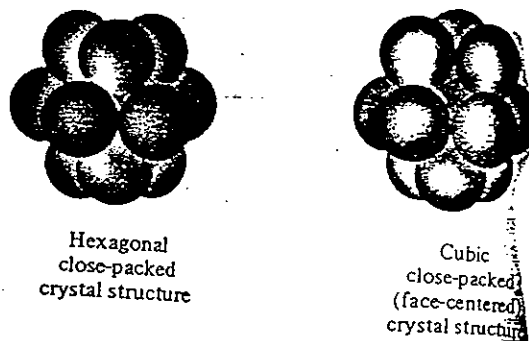


figura 76. comparação entre as estruturas FCC e HCP.

A estrutura cristalina de compostos (contendo mais do que um tipo de átomos ou iões), é também construída a partir das redes de Bravais. Num cristal genérico A_xB_y , os átomos de A e de B separados devem ter os mesmos elementos de simetria que o cristal num todo. Na figura 63 (Cap II) encontra-se a estrutura de dois compostos iónicos o CsCl e o NaCl. O CsCl é uma rede cúbica simples, uma vez que o átomo centrado no interior não é do mesmo

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

tipo que os centrados nas arestas do cubo . A rede de Bravais do NaCl é cúbica de face centrada.

→ incluído neste parágrafo: O encaixe de tipo de rede de Bravais associada a cada cristal é determinante na forma como esse cristal difrata a radiação X.

3.2. Lei de Bragg da Difracção de Raios X CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CRISTALINOS

Após uma breve discussão sobre estruturas cristalinas , podemos então referir a aplicação da difracção de raios X. Esta técnica é o auxiliar mais poderoso na caracterização deste tipo de materiais.

Como já referimos atrás , o comprimento de onda da radiação X é da ordem do espaçamento entre os átomos nas células unitárias , pelo que estes podem difractar a radiação X. Esta difracção ocorre quando a Lei de Bragg é cumprida . i.é , quando se verifica (ver figuras 77-78):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Os raios difractados por todos os átomos num dado plano estão em fase e são reforçados (interferência construtiva). Em todas as restantes direcções , que não estão de acordo com a Lei de Bragg , os raios difractados estão fora de fase , dando origem a interferências destrutivas.

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

A radiação X foi descoberta em 1895 por Wilhelm Rontgen ao observar que , quando raios catódicos atingiam metais e vidros era emitida uma radiação não usual. Esta radiação era altamente energética e podia penetrar na matéria , como em metais , madeira ou no corpo humano. Também podia escurecer placas fotográficas como a luz , e produzir fluorescência em várias substâncias. Uma vez que não era deflectida por um magnete , não continha partículas carregadas , contrariamente aos raios catódicos. Rontgen chamou-lhes raios X.

Em 1912 , o físico alemão Max von Laue sugeriu correctamente que , sendo o comprimento de onda da radiação X de dimensões comparáveis à distância entre átomos e iões nas redes cristalinas , estas poderiam difractar os raios X.

Na figura 77. mostra-se , num esquema bastante simplificado , a difracção de raios X por um cristal. Para compreender como se origina a difracção de raios X por um cristal , consideremos a difracção por átomos em planos paralelos de uma rede cristalina (fig 78).

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

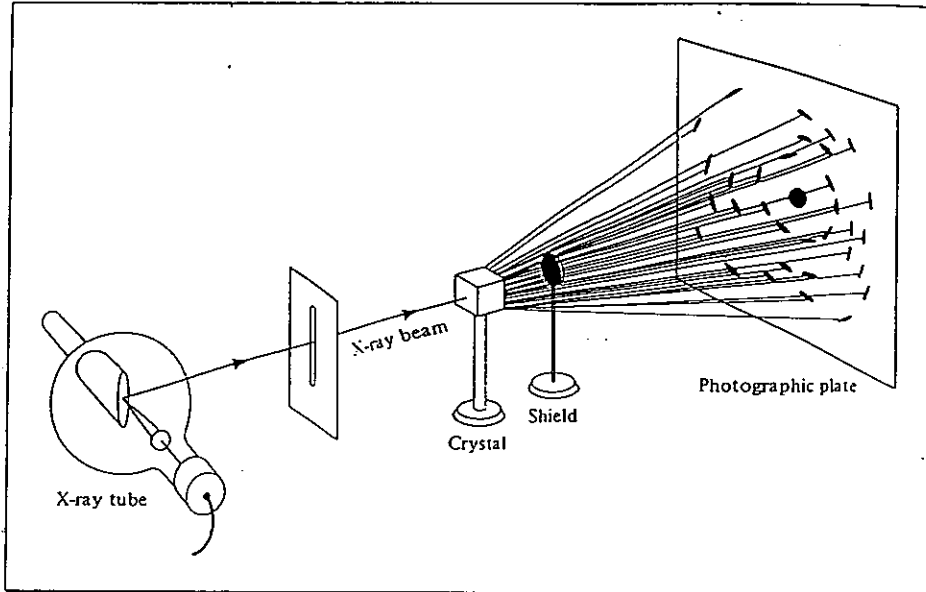


figura 77 dispositivo para difracção de raios X por um cristal

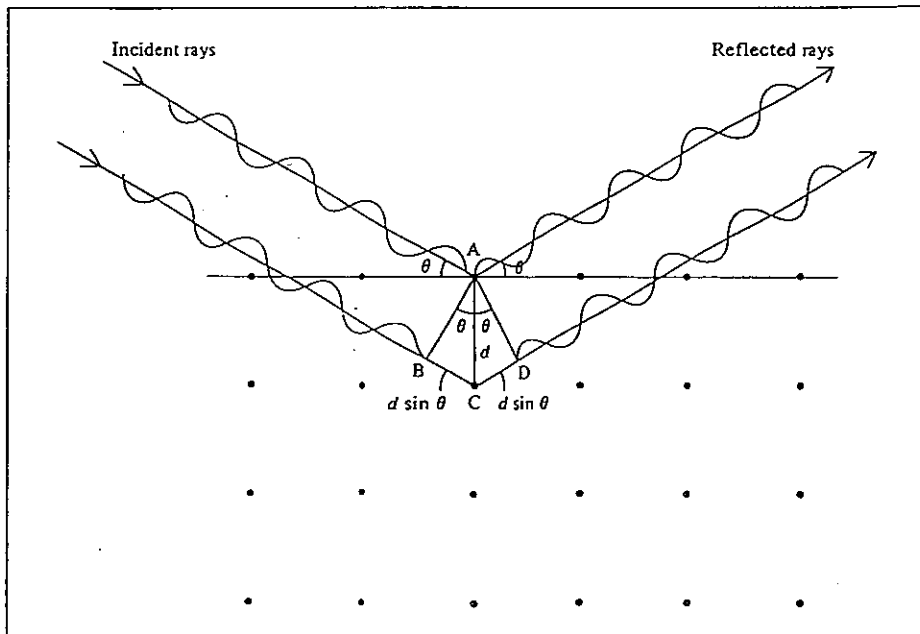


figura 78 difracção de raios X por duas camadas de átomos paralelas

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Inicialmente os raios incidentes estão em fase . A onda acima é difractada por um átomo da primeira camada , enquanto a outra onda é difractada por um átomo da segunda camada. De modo a ficarem de novo em fase , a distância extra que a segunda onda tem de percorrer deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ da radiação X , i.é.,

$$BC + CD = 2 d \sin\theta = n \lambda \quad , n=1,2,3,..$$

onde θ é o ângulo entre a radiação X e o plano do cristal e d é a distância entre planos sucessivos. Esta é a equação fundamental da difracção de raios X , e é conhecida como equação de Bragg.

A difracção de raios X oferece assim a forma mais poderosa de determinar comprimentos de ligação e ângulos de ligação entre átomos , no estado sólido. Pode ser aplicada quer a materiais cristalinos , quer a materiais não cristalinos , i.é., sólidos amorfos. Voltaremos a este aspecto mais adiante.

RADIAÇÃO X NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

A aplicação da difracção de raios X na caracterização destes materiais é imediata: combinando a Lei de Bragg, e as equações para o espaçamento entre os planos (hkl) nos cristais, podemos obter todos os ângulos θ de Bragg possíveis, para os quais ocorre difracção.

Para um sistema cúbico, temos:

$$\lambda = 2 d \sin\theta \quad \text{e} \quad 1/d^2 = 1/a^2 (h^2+k^2+l^2)$$

Combinando as duas equações obtem-se:

$$\sin^2\theta = \lambda^2/4a^2 (h^2+k^2+l^2)$$

Por exemplo, para o plano (110), temos:

$$\sin^2\theta_{110} = \lambda^2/2a^2$$

Equações similares podem ser obtidas para outros sistemas cristalinos.

É importante notar que as direcções de difracção são determinadas apenas pelo tamanho (parâmetro \underline{a}) e pelo tipo de célula unitária.

3.3. ESTRUTURAS COMPACTAS

Vamos agora repararmo-nos mais em pormenor das estruturas compactas dos materiais sólidos. O grau de compactidade encontra-se associado à fracção de espaço ocupado pela matéria.

Para além das estruturas tipicamente iónicas (estruturas do cloreto de sódio e cloreto de cério) existem dois tipos de estrutura compacta, já referidas atrás: a estrutura de empacotamento hexagonal denso (HCP: de 'hexagonal close packed'), e a estrutura de empacotamento cúbico denso ou cúbica de faces centradas (FCC: de 'face centered cubic').

Estas estruturas surgem nos sólidos correspondentes aos gases inertes e nos elementos metálicos. Vejamos agora como se caracterizam estes dois empacotamentos densos. A disposição de uma camada de átomos no plano horizontal mostra a posição dos vários átomos; cada átomo está em contacto com 6 outros átomos vizinhos:

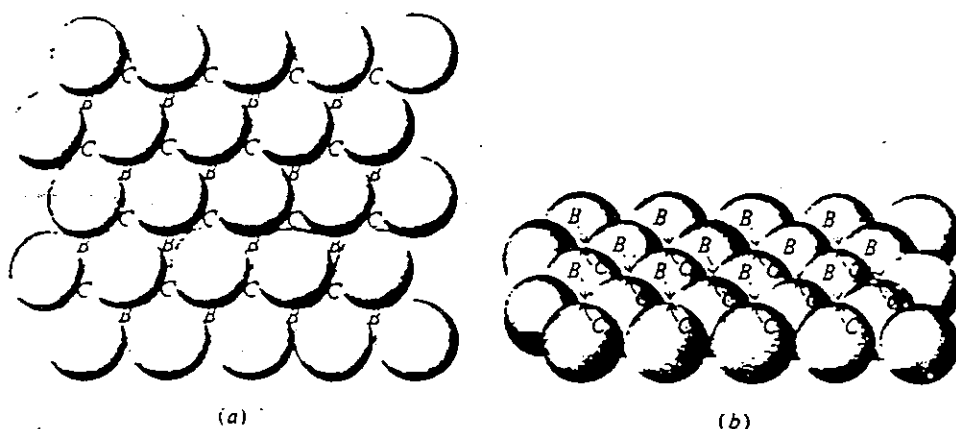


Figura 9. Esferas com arranjo de empacotamento denso: uma camada (A). (a) Vista de cima. (b) Vista oblíqua.

Pode-se prosseguir o empacotamento com uma segunda camada de átomos. Para ser estável, a posição dos átomos na segunda camada deve corresponder a uma das posições intersticiais.

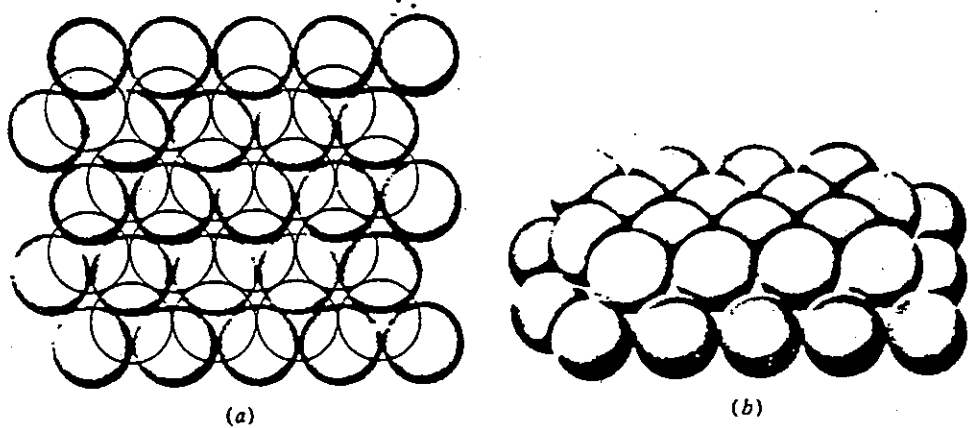


Figura 80. Esferas com arranjo de empacotamento denso: duas camadas (AB). (a) Vista de cima. (b) Vista oblíqua.

O ordenamento da 3.^a camada pode ser realizado de duas formas possíveis. Os átomos podem preencher as posições intersticiais da 2.^a camada, ficando assim diretamente sobre as posições da 1.^a camada, dando origem à estrutura hexagonal densa (HCP). Em alternativa, podem preencher as posições intersticiais de modo a ficarem sobre as posições intersticiais da 1.^a camada, dando origem à estrutura cúbica densa, ou de faces centradas. (FCC)

Chamando A, B e C às três camadas, a estrutura HCP tem a sequência de camadas A, B, A, B, A, ..., e a FCC tem a sequência A, B, C, A, B, C, A, ...

Isto é mostrado nas figuras seguintes:

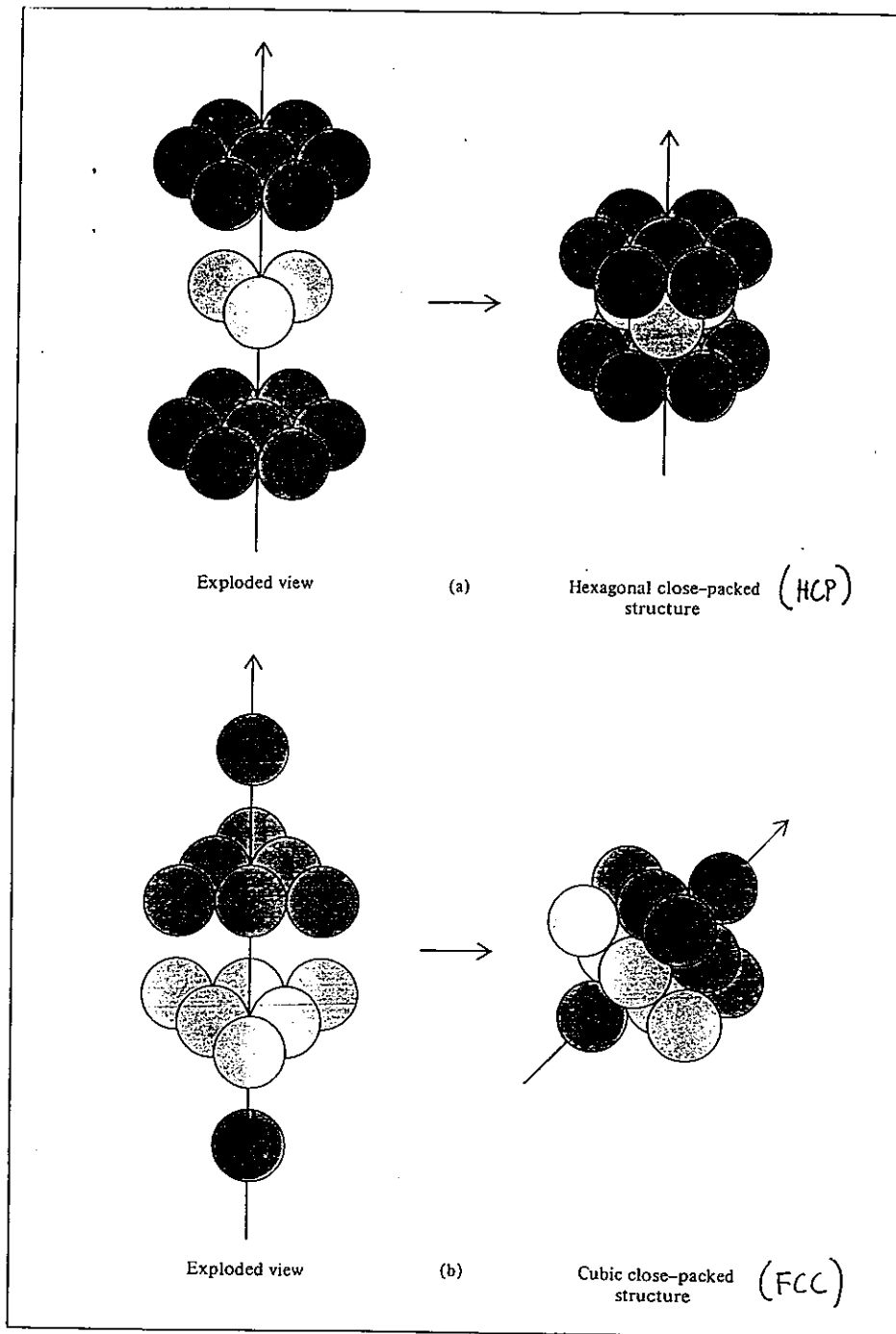


figura 81. empacotamento de átomos nos estruturas HCP e FCC.

Em qualquer destas estruturas densas, a coordenação é 12, isto é, cada átomo no interior do cristal está rodeado por 12 outros átomos.

Na figura abaixo mostra-se a relação entre o raio atômico, r , e o comprimento da face da célula unitária, a , para as estruturas cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas.

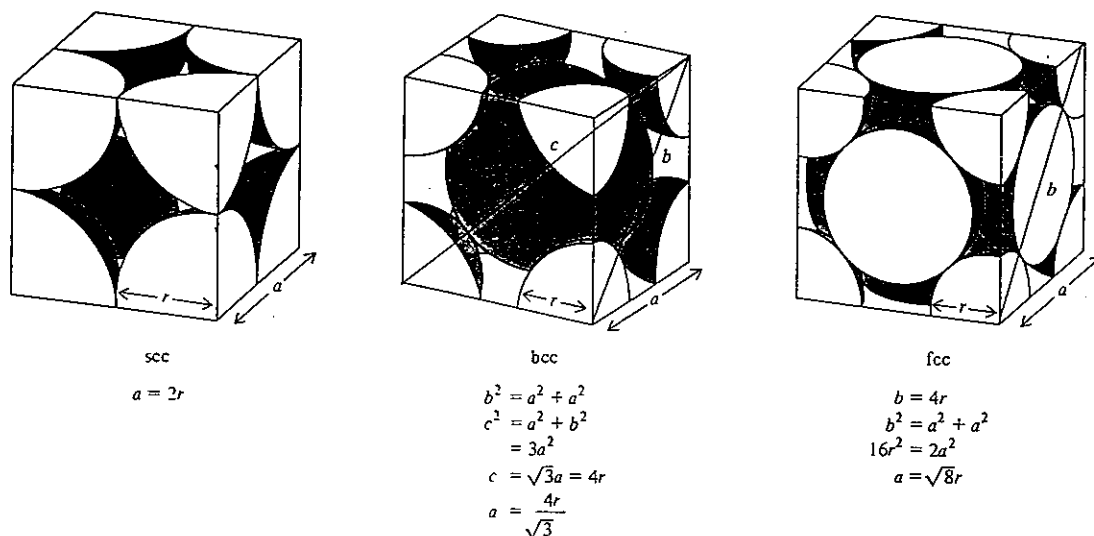


figura 82. relação entre o parâmetro a da célula unitária e o raio atômico para as estruturas cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas.

A eficiência de empacotamento ou porcentagem da célula unitária ocupada pelos átomos é uma grandeza muito importante, pois permite determinar a densidade dos materiais.

A eficiência de empacotamento nas três estruturas da figura acima é respectivamente 52%, 68% e 74%. Calculemos de seguida estes valores:

Para o caso da estrutura cúbica simples, temos apenas 1 átomo por célula unitária. O volume ocupado por esse átomo é dado por:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

O volume da célula unitária é evidentemente a^3 . Assim, a eficiência de empacotamento vem:

$$\begin{aligned} \% &= \frac{\text{volume das esferas na célula}}{\text{volume da célula}} \times 100 \\ &= \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \times 100 \\ &= \frac{\frac{4\pi a^3}{24}}{a^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\% \end{aligned}$$

Para a estrutura cúbica de corpo centrado tem dois átomos por célula unitária, logo:

$$\% = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}}{192 a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}}{192 a^3} \times 100 = 68\%$$

Deixa-se ao aluno o cálculo para a estrutura FCC.

3.4. TIPOS DE CRISTAIS

A estrutura e propriedades dos cristais são determinadas pelo tipo de forças que mantêm as partículas ligadas. Podemos classificar os cristais em quatro tipos principais: iônicos, covalentes, moleculares e metálicos. Como já referimos anteriormente alguns das características destes materiais, vamos aqui apenas comparar alguns das suas propriedades. Para isso considere-se a tabela seguinte:

TIPO DE CRISTAL	PARTÍCULAS NOS PONTOS DE REDE	LIGAÇÕES	PROPRIEDADES GERAIS	EXEMPLOS
IÔNICOS	catiões e aniões	iônica	duro, quebradiço p.fus. elevado mau condutor de calor e electricidade	NaCl LiF H ₂ O, ...
COVALENTES	átomos	covalente	duro, p.fus. elevado mau condutor de calor e electricidade	C (diamante) SiO ₂ (quartz),
MOLECULARES	átomos ou moléculas	forças de van der Waals e ponte de hidrogénio	mole, p.fus. baixo mau condutor de calor e electricidade	Ar, CO ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (açúcar), ...
METÁLICOS	átomos	metálica	moles e duros, p.fus. baixos e elevados bons condutores de calor e electricidade	todos os metais. Na, K, Ag Fe, Cu, etc.,

Na figura seguinte encontra-se a estrutura do diamante, um sólido covalente, bem como da outra forma alotrópica do carbono, a grafite.

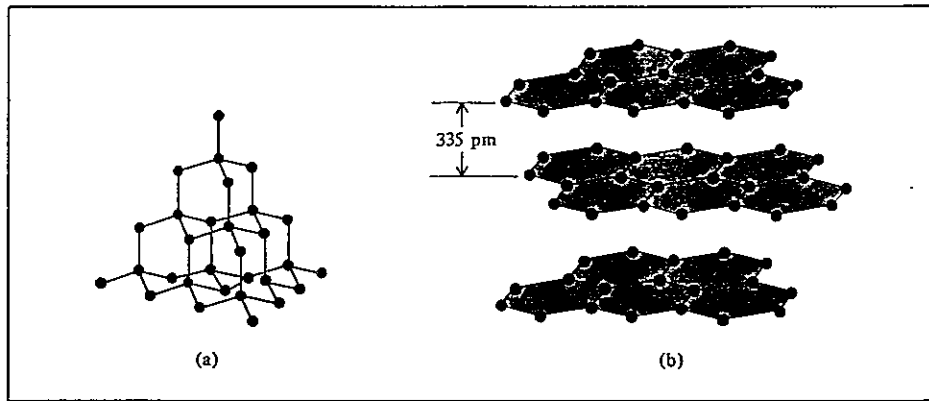


figura 83 (a) estrutura do diamante e (b) estrutura da grafite.

3.5. ESTRUTURA DE SILICATOS

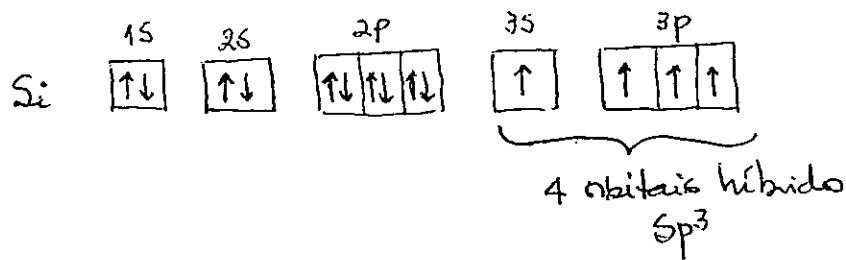
O silício ao' é ultrapassado em abundância pelo oxigênio. A grande maioria dos rochas, solos e areias é constituída por silício, presente sob a forma de sílica, SiO_2 (quartz, cristobalite, sílex, etc.) ou de silicatos (feldspatos, micas, etc.). Trata-se portanto de um tema com bastante interesse para este curso.

O silicato de sódio é o único silicato comum solúvel. A grande maioria dos silicatos é insolúvel, devido à grande energia da ligação Si-O.

O carácter insolúvel destes minerais torna difícil o seu estudo. Um número considerável de estruturas foi esclarecido por métodos cristalográficos de raios X, pelo que hoje em dia é possível conhecer os princípios estruturais existentes no amplo campo das estruturas dos silicatos.

A diferença de electronegatividades entre o O e o Si é $3,5 - 1,8 = 1,7$, o que sugere ligações com 50% de carácter iónico e 50% covalente. A razão entre os raios de $\text{Si}^{4+} : \text{O}^{2-} = 0,29$ sugere que estes minerais encerram um silício de número de coordenação quatro, i.e., o tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

A mesma conclusão é prevista pela hibridização dos orbitais de valência do silício



A forma como as unidades tetraédricas se ligam constitui um método de classificação de muitos minerais da classe dos silicatos.

3.5.1. ORTOSILICATOS

Antim tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$ discretos. Os átomos de oxigênio formam ligações coordenadas aos iões metálicos associados.

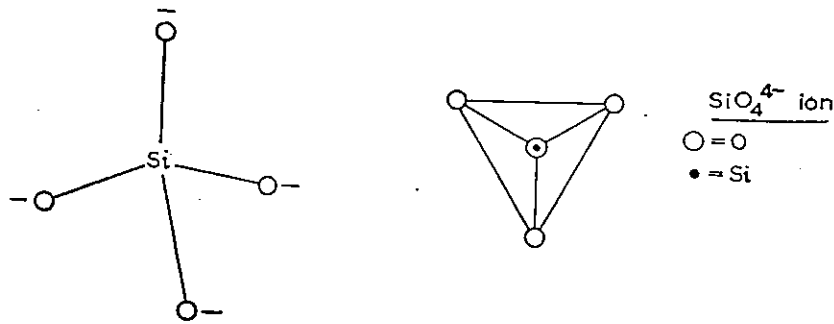


figura 84. tetraedros de $(SiO_4)^{4-}$

Este anião molecular é encontrado num número restrito de minerais. Exemplos são o Zn_2SiO_4 e Be_2SiO_4 . Também a família dos minerais chamados olivinos pertencem a este tipo de silicatos. A fórmula geral é $Mg_x Fe^{II}_{2-x} SiO_4$ ($0 < x < 2$)

3.5.2. PIROSILICATOS

Dois tetraedros unidos por um vértice dão origem ao ião $(Si_2O_7)^{6-}$

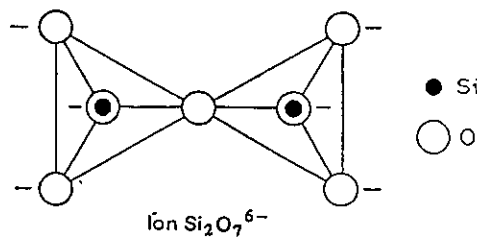


figura 85. ião pirosilicato

É um tipo de silicato muito raro. Exemplos são a trolveitite ($Sc_2Si_2O_7$) e a henimorfite ($Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot 4H_2O$)

3.5.3. SILICATOS CÍCLICOS

Se forem compartilhados dois oxigênios por tetraedros podem formar-se estruturas cíclicas de fórmula geral $(SiO_3)_n^{2n-}$. Exemplos de iões silicatos cíclicos são $Si_3O_9^{6-}$ existente na benitoite ($BaTiSi_3O_9$) e o $Si_6O_{18}^{12-}$ existente no berilo ($Be_3Al_2(Si_6O_{18})$)

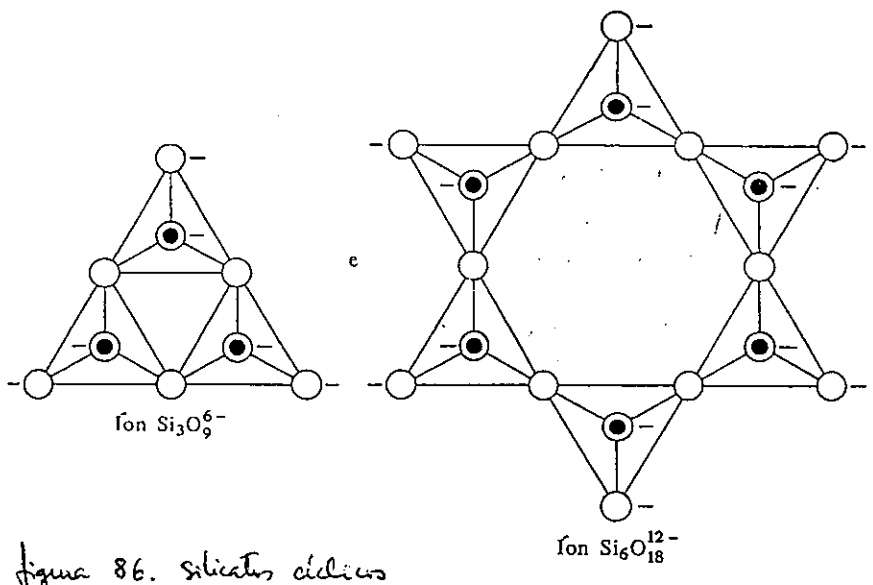
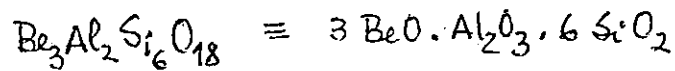
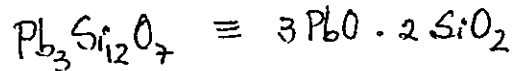
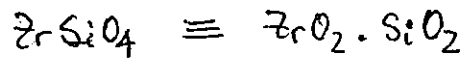


figura 86. silicatos cíclicos

No berilo as unidades de Si_6O_{18} estão sobrepostas deixando livres canais o que torna o mineral permeável a gases de moléculas pequenas, como por exemplo o H_2O .

A unidade repetida é, neste caso, o SiO_3^{2-} . Contudo, os cristalógrafos preferem decompor a fórmula do silicato numa combinação de óxidos, como se segue:



Os químicos não utilizam este tipo de análise de estrutura!

3.5.4. SILICATOS EM CADEIA

A partilha de dois oxigénios por cada tetraedro pode levar a cadeias simples (píroxenos), cuja unidade repetitiva é SiO_3^{2-} ou cadeias duplas (anfíbolos), cuja unidade repetitiva é $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$.

Exemplos de cadeias simples são a enstatite, MgSiO_3 , e a jadaite, $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$. Um exemplo de uma anfíbola é a tremolite, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot (\text{OH})_2$.

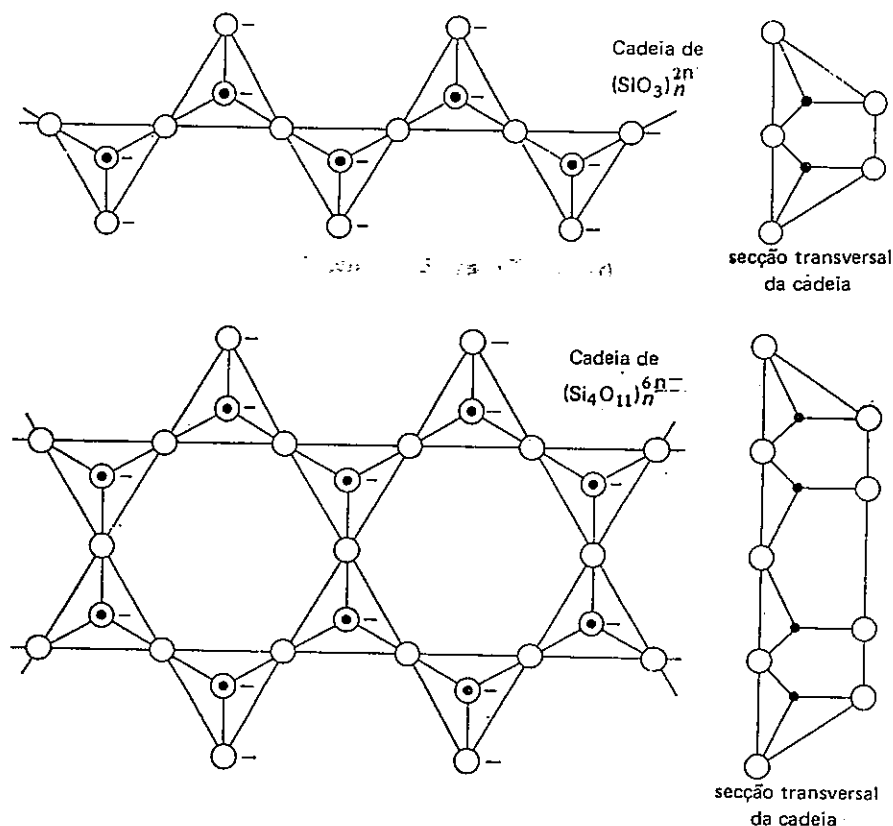


figura 87. Silicatos em cadeia simples e dupla.

3.5.5. SILICATOS LAMELARES

A partilha de três átomos de oxigénio por tetraedro leva a uma lâmina bidimensional 'infinita' cuja unidade repetitiva é $Si_2O_5^{2-}$.

Esta estrutura existe no talco, $(OH)_2 Si_4O_{10}^{2-}$ nas micas, como a muscovite, $KAl_2(OH)_2(Si_3Al)O_{10}$ e ainda nas argilas.

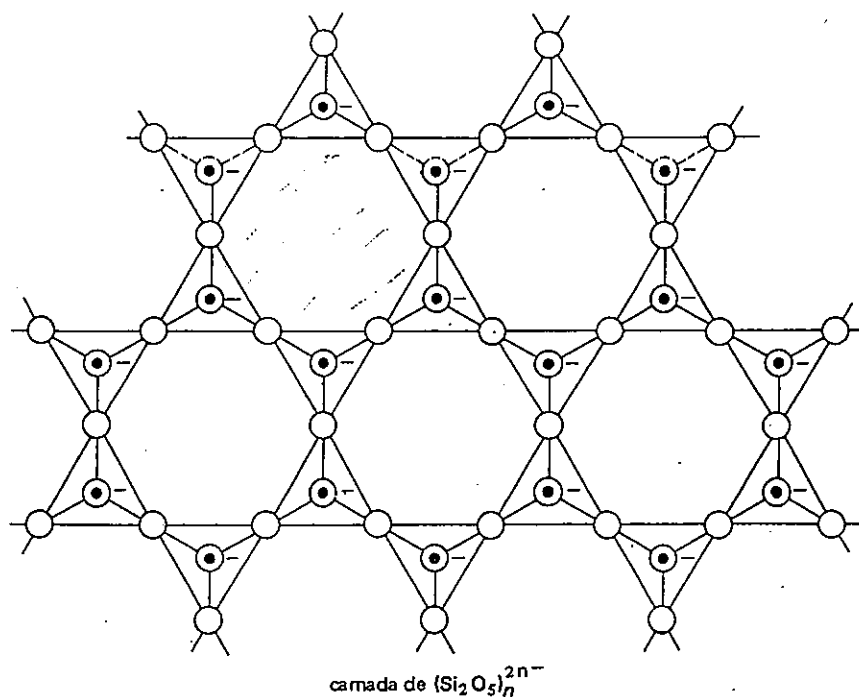


figura 88. silicatos lamelares.

3.5.6. SILICATOS TRIDIMENSIONAIS

Se todos os quatro oxigênios de um tetraedro de SiO₄ form partilhados por outros tetraedros forma-se uma rede tridimensional, e se não houver nenhuma substituição de Si por um metal, a fórmula será SiO₂ (quartz, tridimite ou cristobalite)

Quando há substituição formam-se estruturas igualmente importantes, como os feldspatos, que são os mais importantes minerais constituintes de rochas ígneas (cerca de 2/3)

Exemplos são a ortoclase, K(AlSi₃)O₈ e a anortite, CaAl₂Si₂O₈, etc.

Outros materiais importantes são os zeólitos, como a analcrite, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Estes materiais têm aplicações no 'cracking' catalítico do petróleo, e ainda no tratamento de águas duras, pois podem remover o ião Ca^{2+} , trocando-o pelo Na^+ .

3.6. IMPERFEIÇÕES EM CRISTAIS

Num cristal perfeito, a rede cristalina coincide com uma das 14 redes de Bravais. Este cristal pode ser obtido à temperatura do zero absoluto. A qualquer outra temperatura os cristais são imperfeitos, ou seja, têm defeitos cristalinos.

À medida que a temperatura aumenta, aumenta a possibilidade de existirem na rede posições não ocupadas.

3.6.1. DEFEITO DE SCHOTTKY

Ocorre em cristais iónicos, em que surgem locais não ocupados, ou lacunas. Neste caso, lacunas catiónicas e aniónicas surgem sempre associadas, de forma a manter a electroneutralidade do cristal.

Este tipo de defeito tende a formar-se em compostos altamente iônicos, nos quais o íon positivo e negativo tenham tamanhos semelhantes, como por exemplo no NaCl, CsCl, KCl, e KBr. Na figura seguinte, mostra-se esquematicamente um defeito de Schottky para o NaCl.

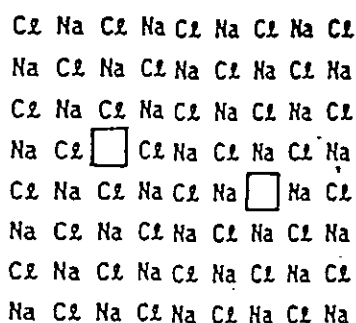


Figura 29. Defeito de Schottky no NaCl

3.6.2. DEFEITO DE FRENKEL

Ocorre quando um íon 'migra' para uma posição intersticial, deixando o seu local 'correto', na rede, vazio. O seu surgimento é favorecido por uma grande diferença em tamanho entre os íons positivos e negativos.

Este tipo de defeito é predominantemente no cloreto e brometo de prata (cátion intersticial) e nos fluoratos dos metais alcalino-terrosos (ânion intersticial).

Na figura seguinte encontra-se esquematizado um destes defeitos para o AgCl.

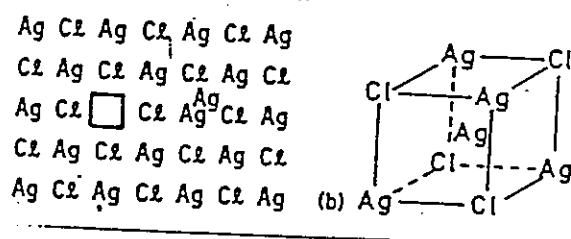


Figura 90. Defeito de Frenkel no AgCl

3.6.3. OUTROS TIPOS DE DEFEITOS

Os defeitos referidos atrás são intrínsecos à própria substância, e dependem de fatores como a velocidade de cristalização, temperatura, etc. Existem ainda defeitos extrínsecos, devidos a impurezas, que podem ocupar posições de rede ou posições intersticiais.

Macroscopicamente podemos ainda identificar outros tipos de defeitos nos cristais, como as deslocações e os defeitos extensos.

As deslocacões são defeitos a uma dimensão
 responsáveis pela não uniformidade de linhas de pontos
 estruturais. Existem dois tipos de deslocacões, a deslocacão
em cunha e a deslocacão em parafuso.

Das figuras seguintes mostra-se esquematicamente estes
 dois tipos de defeitos

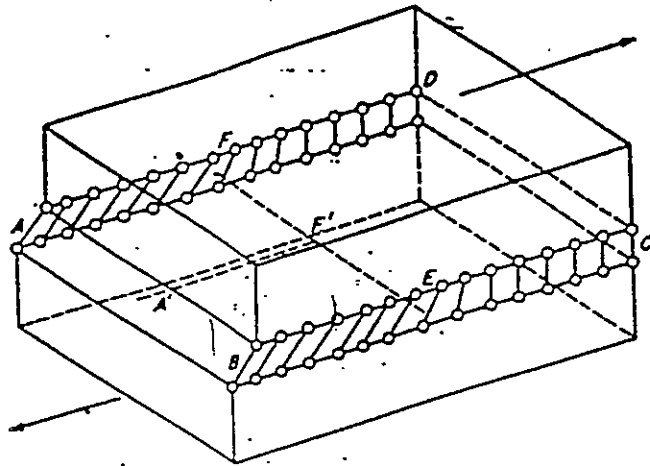


Fig 91. — Uma deslocação cunha (ao longo de EF) num cristal.

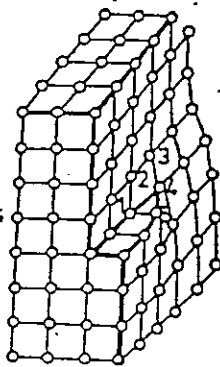


figura 92. deslocações em
 parafuso, num cristal

Os defeitos extensos podem ser falhas de empacotamento em que uma das camadas estruturais não está de acordo com a estrutura do cristal. Por exemplo no empacotamento hexagonal compacto este defeito pode ser ilustrado pela sequência de camadas ABABABCABAB...

Outro tipo de defeito extenso tem a ver com irregularidades que ocorrem na fronteira em que os microcristais se agregam. A três dimensões isto dá origem a cavidades nos cristais.

3.7. SÓLIDOS AMORFOS (NÃO-CRISTALINOS)

Vimos na introdução deste capítulo que os sólidos podem ser divididos em cristalinos ou amorfo. Os sólidos amorfo não possuem um arranjo tridimensional regular, contrariamente aos cristais.

Alguns exemplos deste tipo de sólidos são o vidro, e os polímeros com elevado peso molecular.

Enquanto nos cristais as propriedades físicas apresentam descontinuidades na vizinhança da temperatura de fusão, para o sólido amorfo não existe uma temperatura de fusão, mas sim uma sucessão de estados de fluidez variável, e que depende da temperatura e da história térmica da substância, i.e., do modo como o aquecimento foi feito.

A temperatura a qual o material se torna rígido designa-se por temperatura de transição vítrea, T_g .

3.7.1. VIDROS

Os vidros são um dos materiais mais valiosos e versáteis para a civilização dos nossos dias. No entanto a sua utilização é muito antiga, remontando a ≈ 1000 a.C.

O termo vidro é utilizado para designar um material opticamente transparente e que é produto da fusão de materiais inorgânicos que aqueceram até um estado rígido, sem cristalização. Em alguns aspectos os vidros comportam-se mais como líquidos do que sólidos. Os estudos de raios X mostram claramente que os vidros não têm arranjo periódico no espaço.

Existem mais de 800 tipos de vidros em uso actualmente. Na tabela seguinte encontram-se as características de alguns destes vidros:

nome	composição	propriedades e utilização
quartz puro	100% SiO_2	baixo coeficiente de expansão térmica; transparente a uma gama larga de comprimentos de onda; usado em pesquisa óptica.
Vidro Pyrex	SiO_2 , 60-80% B_2O_3 , 10-25% Al_2O_3 , vestígios	baixo coef. de expansão térmica; transparente a radiação visível e infravermelho (IV) mas não ao ultravioleta ^(UV) . Usado como material de laboratório e de cozinha (pode ir ao forno)
vidro normal	SiO_2 , 75% Na_2O , 15% CaO , 10%	fácilmente atacado por agentes químicos; sujeito a choques térmicos; transmite a luz visível mas absorve a radiação UV. Usado sobretudo em janelas e garrafas.

Na figura 93 encontra-se um esquema representando o quartz cristalino e um vidro de quartz.

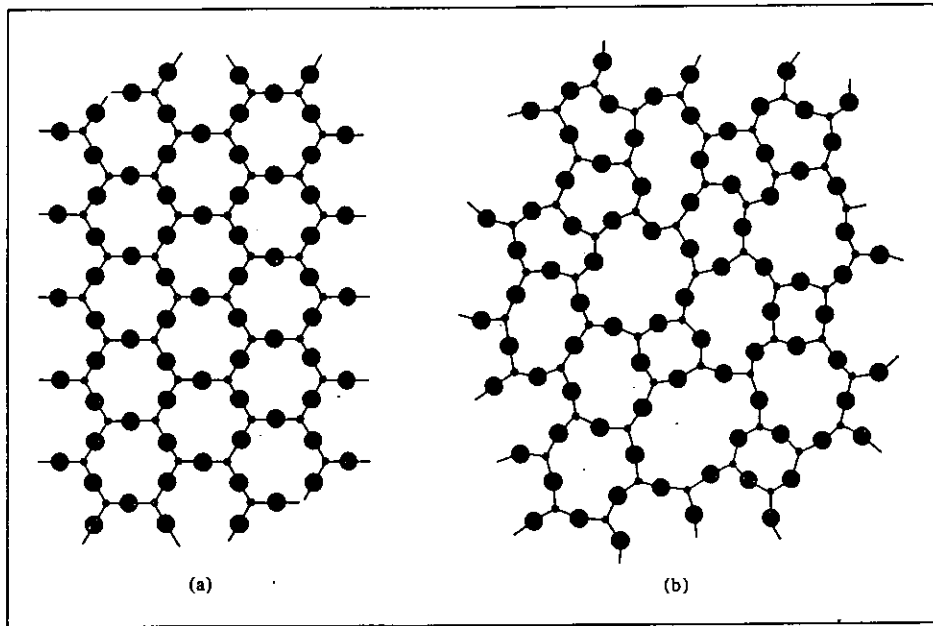


figura 93. representações a duas dimensões de (a) quartz cristalino e (b) vidro de quartz não cristalino. As esferas mais pequenas representam o silício

As cores do vidros são devidas à presença de óxidos metálicos. Por exemplo, o vidro verde contém Fe_2O_3 ou CuO . O vidro amarelo contém óxido de urânio, UO_2 . O vidro azul contém óxidos de cobalto, CoO e de cobre CuO . O vidro vermelho contém pequenas partículas de ouro e cobre.

Embora o vidro de quartz tenha propriedades muito convenientes, é muito dispendioso e difícil a sua produção uma vez que são necessárias temperaturas de ordem de 1700°C ($T_g \approx 1200^\circ\text{C}$). Por isto, este vidro não é usado em vidraças, garrafas, lâmpadas, etc.

A adição de outros óxidos baixa sensivelmente a temperatura de transição vítrea, reduzindo o custo.

A velocidade de aquecimento pode ser usada para evitar tensões internas no vidro. Como exemplo, o enorme espelho utilizado no telescópio de Monte Palomar foi aquecido de 500 a 300°C em nove meses!

3.7.2. POLÍMEROS

Dá-se o nome de polímeros a substâncias em cadeias moleculares extremamente longas. Estes podem ter até centenas de milhares de unidades de massa atômica, e são por isso designados macromoléculas.

Os polímeros podem ser divididos em duas classes: naturais ou sintéticos. Polímeros naturais são os proteínas, ácidos nucleicos, celulose (polisacárido) e borracha (poliisopreno). Os polímeros sintéticos são também compostos orgânicos, e enunciam-se alguns exemplos na tabela seguinte:

Nestes polímeros, as cadeias macromoleculares são descritas como repetições de um monômero.

monômero		polímero	
fórmula	nome	nome e fórmula	usos
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	etileno	polietileno $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	tubos de plástico garrafas; isoladores elétricos, brinquedos, etc
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	propileno	polipropileno $(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n$	embalagens, tapetes garrafas, etc
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{Cl}$	cloro de vinila	cloro de polivinila (PVC) $(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n$	Tubos, mat. de construção, roupas, brinquedos etc.
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	tetrafluoretileno	politetrafluoro- etileno (TEFLON) $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$	Utensílios de cozinha, isoladores elétricos, mat. de laboratório.
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	estireno	poliestireno $(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n$	contêntores, isolador térmico (gelo, água fria, ...), brinquedos
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ + estireno	butadieno	borracha de butadieno-estireno $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2)_n$	borracha sintética

Um desenvolvimento importante na utilização dos polímeros é o controle estereoquímico. Por exemplo o propileno pode polimerizar em qualquer dos 3 arranjos seguintes: isotático em que todos os grupos metilo apresentam a mesma orientação relativa; Sindiotático em que os grupos metilo se orientam alternadamente para trás e para diante do perfil da cadeia; Atático, em que os grupos se distribuem ao acaso (Fig. 94).

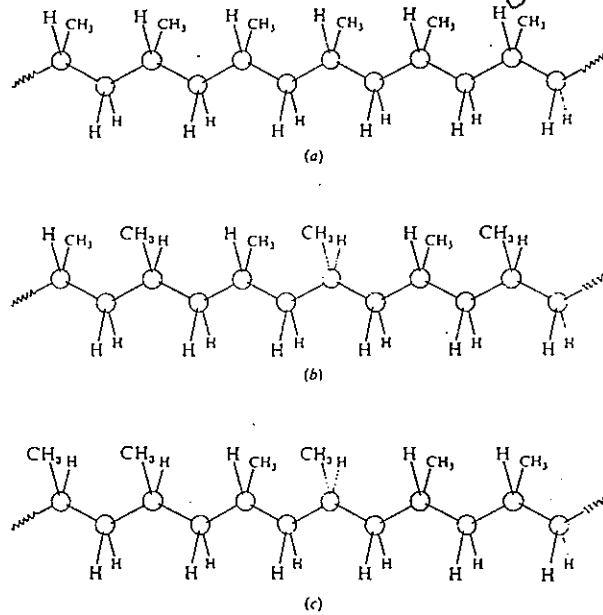


Fig. 94 Polipropileno. (a) Isotático (b) Sindiotático (c) Atático.

O polipropileno atático é um material mole e elástico, semelhante à borracha enquanto os outros são altamente cristalinos.

Alguns polímeros exibem elasticidade, ou seja, a capacidade de se alongarem sob ação de uma força,

regressando à forma inicial quando cessa a ação de
 força. São designados elastômeros. Um exemplo é a borracha
vulcanizada.

O polímero da borracha natural não apresenta a
 propriedade de elasticidade, mas a adição de enxofre à
 borracha natural destrói duas ligações duplas em cadeias
 moleculares adjacentes e cria ligações covalentes entre cadeias
 poliméricas. O resultado é a presença de ligações $-C-S-C-$
 como se observa na figura seguinte:

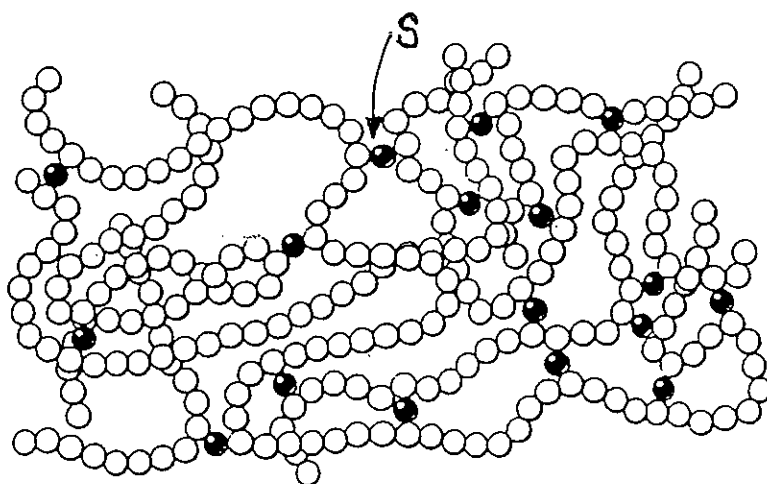
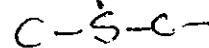


figura 95. polímero de borracha vulcanizada

Estas ligações devem estar aproximadamente intervaladas
 por centenas de átomos para sua elasticidade.

3.8. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES EM SUBSTÂNCIAS PURAS.

Tendo feito referência à estrutura de diversos materiais, tem cabimento incluir aqui alguma discussão sobre equilíbrio de fases, uma vez que as substâncias podem existir em mais do que uma fase. Por exemplo, a água pode existir no estado sólido, líquido ou gasoso.

Se quisermos representar num único diagrama o conjunto de dados relativamente ao estado em que uma substância se poderá encontrar, construímos diagramas de P (pressão) em função da temperatura (T), ou seja diagramas de fase.

Nestes diagramas são representadas todas as condições de equilíbrio (coexistência) sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, e ainda, caso seja necessário, as condições de equilíbrio entre diversas fases sólidas.

3.8.1. A água

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases para a água:

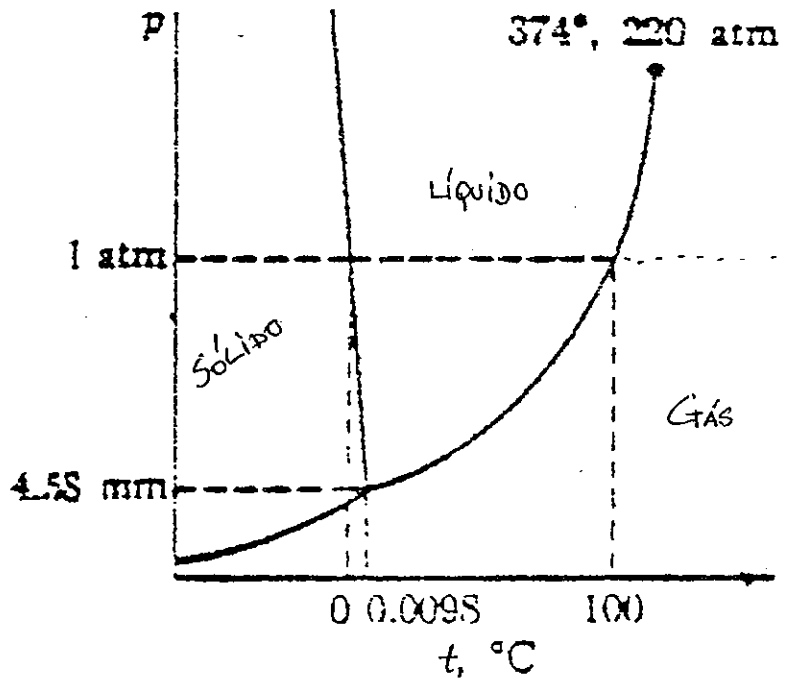


figura 96. diagrama de fases para a água.

O facto mais relevante é a inclinação negativa da curva de equilíbrio sólido - líquido , que se deve à variação negativa do volume , durante a fusão , ou seja , o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo . Este comportamento faz da água uma substância única , pois para quase todos os outros solventes , $\Delta V_{fus} > 0$. Isto deve-se à existência de ligações por ponte de hidrogénio entre as moléculas de água , como referimos atrás. Parte dessas ligações são quebradas durante o processo de fusão , permitindo um maior 'empacotamento' entre as moléculas , no estado líquido.

Através do diagrama de fases da água podemos também observar que a água sublima a pressões inferiores a 4.58mm Hg(0.006 atm). Isto é aproveitado para a liofilização de alimentos e medicamentos permitindo a sua conservação por longos períodos de tempo.

Deve-se realçar que o diagrama atrás não mostra todas as particularidades da estrutura da água. Assim , por exemplo , para pressões mais elevadas , o próprio gelo apresenta várias fases , com diferentes arranjos moleculares.

3.8.2. O dióxido de carbono , CO₂

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do CO₂ .

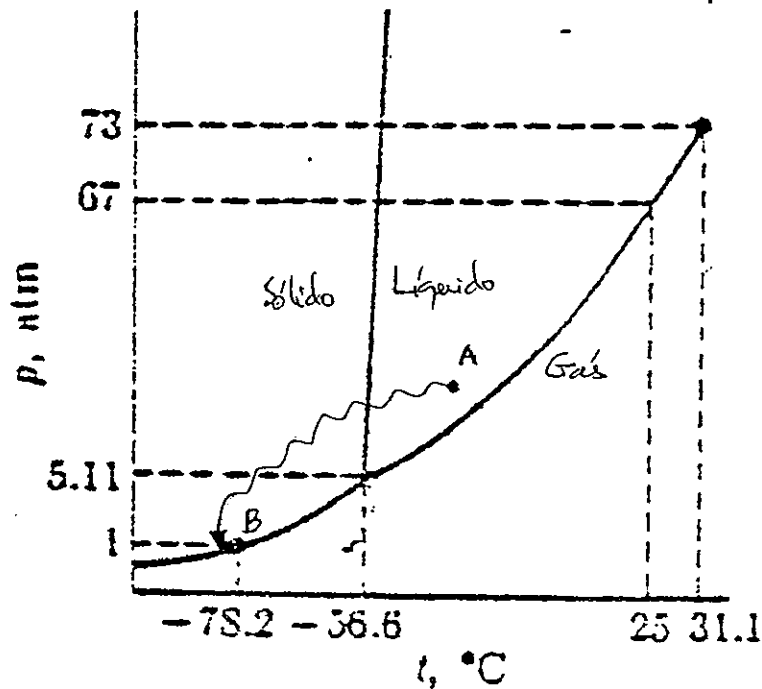


figura 97. diagrama de fases do dióxido de carbono

Aqui $\Delta V_{fus} > 0$, e a inclinação da curva de equilíbrio sólido - líquido é positiva. O CO_2 sólido sublima por aquecimento a pressões inferiores a 5.11 atm, por exemplo à pressão atmosférica! Isto é a base do funcionamento dos extintores de fogo de neve carbônica. Assim, consideremos um cilindro onde se encontra CO_2 líquido, geralmente entre 8 a 20 atm(A). Ao abrir-mos a válvula o líquido expande-se e não tem tempo de absorver o calor do exterior (ΔH_{vap}), e solidifica indo ter a um ponto B, perto da sublimação (a chamada neve

carbónica). A elevada temperatura da chama sublima o sólido, libertando-se CO_2 gasoso, que impede a difusão do oxigénio, apagando a chama.

3.8.3. O Hélio

O diagrama de fases do hélio é bastante diferente dos anteriores, como podemos constatar na figura seguinte:

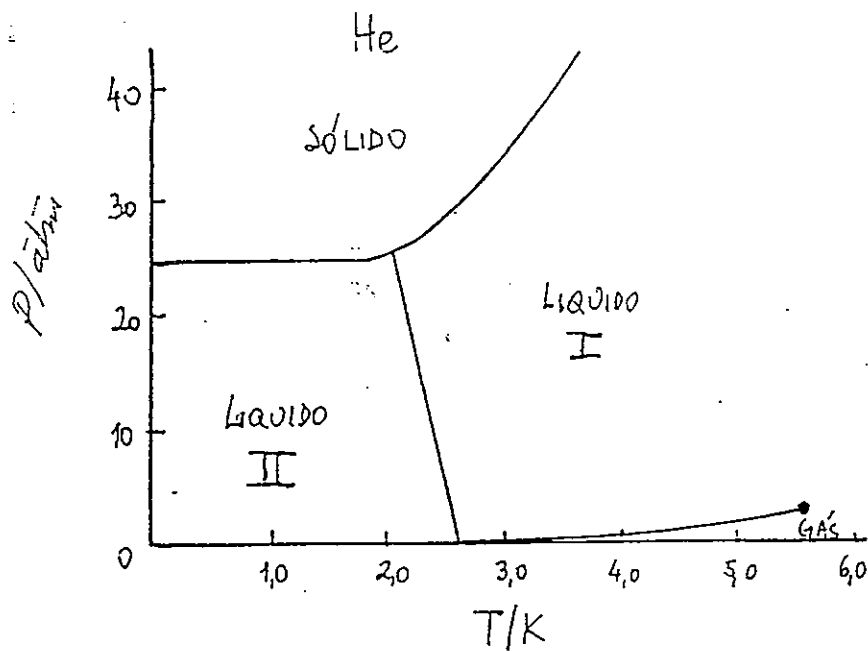


figura 98. diagrama de fases do hélio

É o único sistema em que coexistem 2 fases líquidas em equilíbrio, a que corresponde um tipo de transição de fases invulgar, a transição lambda. Esta é assim chamada por a representação da capacidade calorífica, em

função da temperatura , próximo do ponto de transição , apresentar uma forma semelhante àquela letra grega (λ) (fig abaixo):

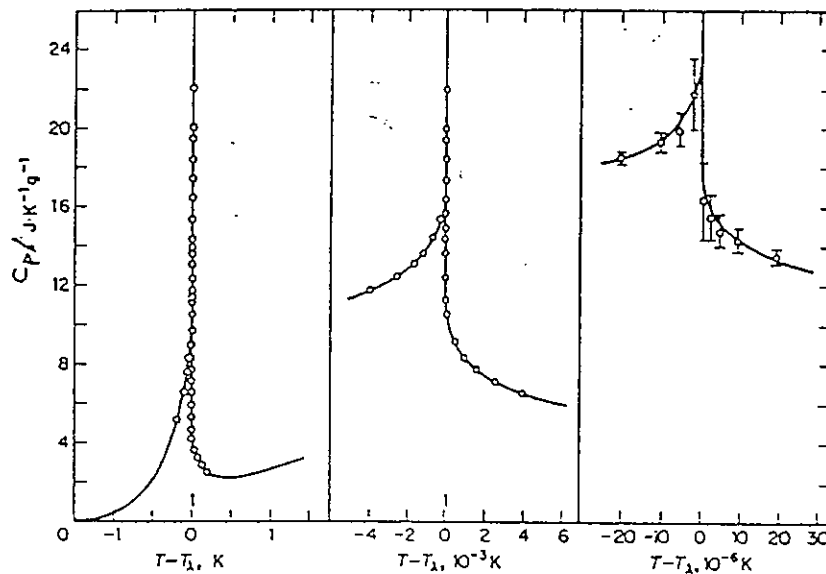


figura 99. variação da capacidade calorífica do hélio , próximo do ponto de transição das fases líquidas I e II

Repare-se nas temperaturas muito baixas! A qualquer temperatura próxima da ambiente , o hélio é um gás.

3.8.4. O carbono

Existe ainda um diagrama de fases bastante interessante , o do carbono. A fase mais estável , à temperatura e pressões normais é a grafite. Na figura seguinte encontra-se o respectivo diagrama de fases:

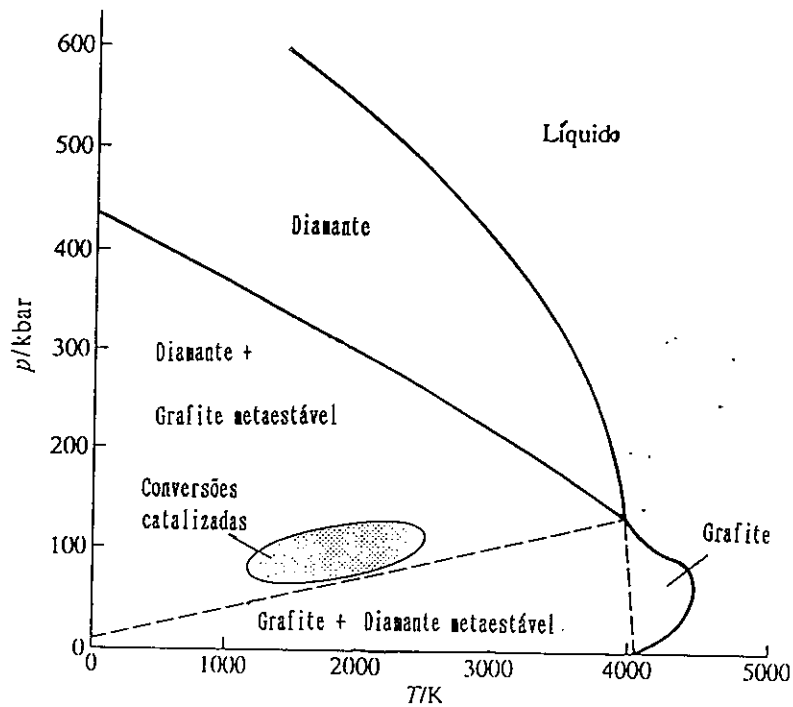


figura 1.00 diagrama de fases do carbono

Para produzir diamante é necessário, por exemplo, atingir a temperatura de 1000 K e $\approx 10^4$ atm. Contudo estas transformações são catalizadas por metais, como o níquel fundido, que vão contaminar o diamante, permitindo a sua distinção dos diamantes naturais (que são muitíssimo mais valiosos!). Estes são produzidos no interior da Terra a temperaturas e pressões elevadíssimas.

Para produzir naturalmente diamantes puros, seria necessário atingir temperaturas da ordem de ≈ 4000 K e pressões de 200000 atm !!! (o que destruiria primeiro qualquer tipo de equipamento)

Outro diagrama bastante interessante é o da sílica SiO_2 , mostrando as várias fases sólidas que este material pode assumir:

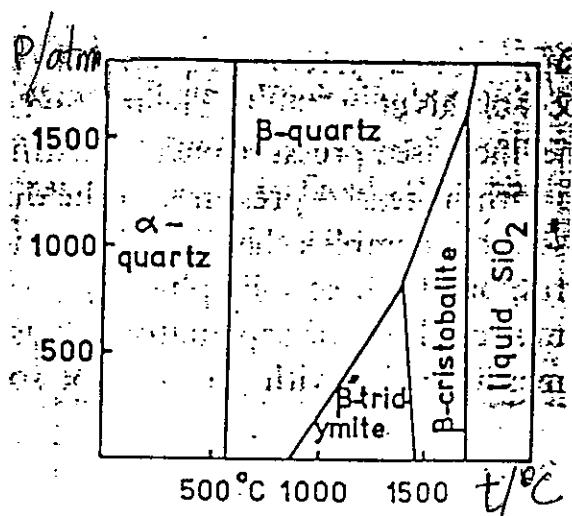


figura 101. Diagrama de fases da SiO_2 (Klein)

3.9. ANÁLISE TÉRMICA

As temperaturas de ebulição e de fusão podem ser obtidas através de uma técnica chamada análise térmica

Curvas de aquecimento como a da figura 102 são bastante úteis para estudar transições de fase. Quando uma amostra sólida é aquecida a sua temperatura sobe gradualmente até atingir o ponto A. Neste ponto o sólido começa a fundir. Durante o intervalo de tempo (A \rightarrow B) o calor é absorvido, mas a temperatura mantém-se constante.

Uma vez completamente fundido, a temperatura sobe até ao ponto C, devido à agitação térmica das partículas. O processo de vaporização é similar, entre C e D. Quando as moléculas estão na fase gaseira, a temperatura volta a subir.

As curvas de arrefecimento são semelhantes, excepto para materiais amorfos.

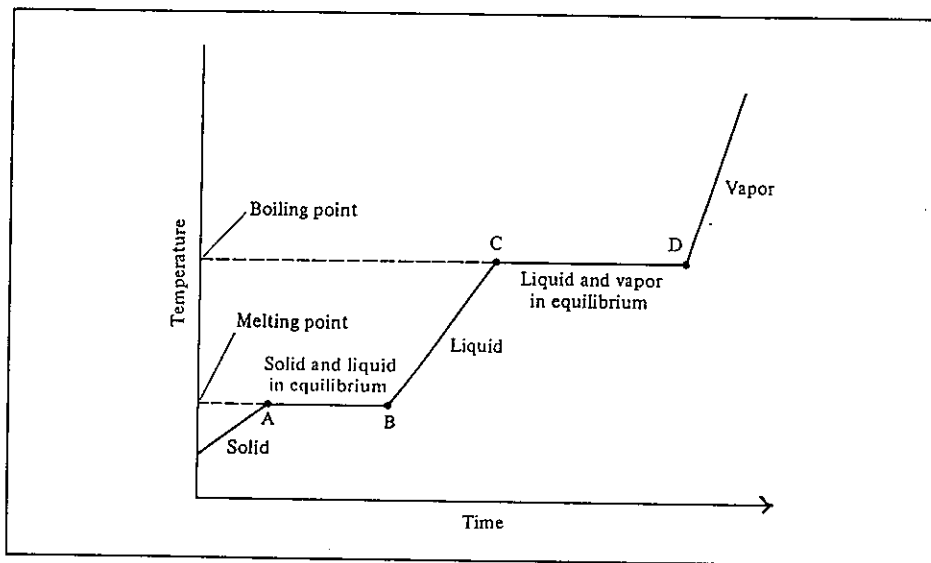


figura 102 curva típica de aquecimento de um sólido.

No esquema abaixo mostram-se os vários tipos de transição de fase que uma substância pode experimentar:

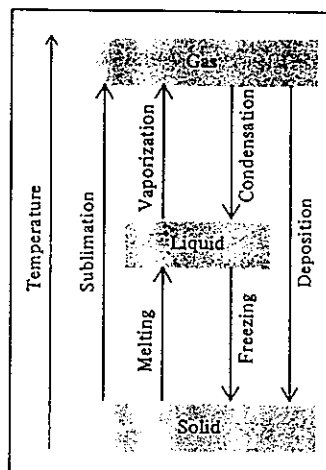


figura 103. possíveis transições de fase num material

CAPÍTULO IV: ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como uma reacção química indesejável de um sólido metálico com o meio ambiente. A importância deste tema pode ser apreciada tendo em conta que cerca de 25% da produção de aço se perde através de processos de corrosão. A corrosão causa igualmente prejuízos avultados em edifícios, barcos, automóveis, etc.

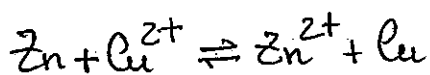
A maioria dos metais não ocorrem puros na crosta terrestre, mas na forma de óxidos, sulfetos, silicatos, etc. Obtêm-se os metais puros, metalurgicamente a partir desses compostos, como veremos adiante.

Para compreender o tipo de reacções envolvidas nestes processos convém estudar primeiro as bases da Electroquímica. A electroquímica é a área da química que estuda a relação entre a energia eléctrica e a energia química.

4.2. REACÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

Reacções de oxidação-redução são aquelas em que há transferência de electrões entre espécies.

Consideremos por exemplo a reacção seguinte:



A espécie química oxidada é aquela que perde electrões, neste caso o Zn. Enquanto uma substância química é oxidada outra tem de ser reduzida. Neste caso o Cu^{2+} foi reduzido.

Costuma também chamar-se agente redutor ou redutor à substância responsável pela redução, neste caso o Zn, e oxidante ao agente responsável pela oxidação, neste caso o Cu^{2+} .

Para sabermos numa dada reacção quais as espécies oxidadas e reduzidas é importante o conceito de número de oxidação. O número de oxidação de um elemento é a carga que ele teria se, numa dada ligação química, os electrões de ligação fossem todos atribuídos à espécie mais electronegativa.

Para calcular o n.º de oxidação de um elemento basta seguir as seguintes regras:

i) o estado de oxidação de todos os elementos em qualquer forma alotrópica é zero. Isto é, o n.º de oxidação do O_2 , Al, Fe, etc., é zero.

ii) o estado de oxidação do hidrogénio é +1 em todos os compostos, excepto nos hidretos (LiH , NaH , etc.) onde é -1.

iii) O estado de oxidação do oxigénio é -2 em todos os compostos excepto nos peróxidos, como o H_2O_2 ou Na_2O_2 onde é -1.

iv) todos os outros estados de oxidação são excluídos de maneira que a soma algébrica dos estados de oxidação seja igual à carga efectiva da molécula ou ião.

Por exemplo, para o n.º de oxidação do N, no composto iónico NO_2^- , e como o n.º de oxidação do O é -2, temos

$$x + 2(-2) = -1$$

$$x = 3$$

logo o n.º de oxidação do azoto é +3.

O cálculo do nº de oxidação permite-nos saber se uma reacção se trata ou não de uma reacção de oxidação-redução. Neste caso, o nº de oxidação das espécies tem de variar.

4.3. CONCEITO DE SEMI-REACÇÃO

Se as reacções de oxidação-redução ocorrem em solução, os electrões são transferidos directamente de espécie para espécie, sem realização de qualquer trabalho útil.

No entanto, uma das características interessantes das reacções de oxidação-redução é que elas podem ser realizadas com os reagentes separados uns dos outros, ligados através de um condutor eléctrico.

Consideremos a figura da página seguinte: num gobelet encontra-se uma barra de zinco mergulhada numa solução contendo iões de Zn^{2+} , e noutro gobelet encontra-se uma barra de cobre mergulhada numa solução contendo iões de Cu^{2+} . A figura mostra o esquema geral de uma pilha galvânica ou electroquímica.

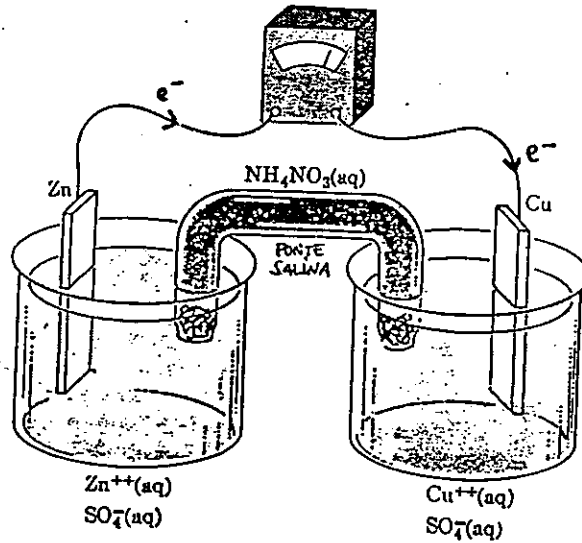


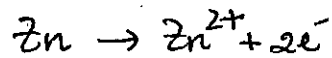
figura 104. esquema de uma célula galvânica

A ligação entre as duas soluções faz-se através de uma ponte salina, constituída geralmente por um material gelatinoso, contendo um eletrólito, como o NH_4NO_3 ou KCl .

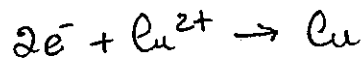
Quando os dois barras são ligadas através de um multímetro é possível medir uma passagem de corrente, ocorrendo ao mesmo tempo uma diferença de potencial. A barra de zinco começa a dissolver-se e o cobre é depositado sobre a barra de cobre.

Vejamos o que ocorre em cada góbelet. Os electros fluem, através do circuito externo, da barra de zinco para a do cobre, formando-se íões de Zn^{2+} .

A reacção que ocorre é então:

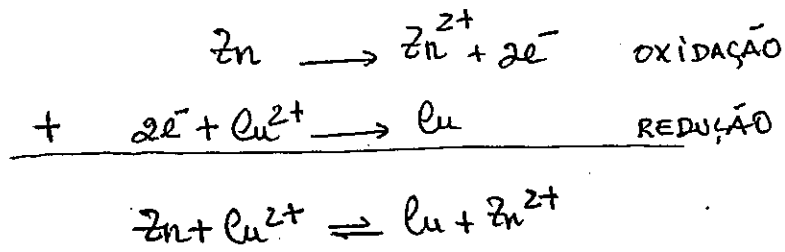


Na barra de cobre deposita-se mais cobre, e a solução vai ficando mais diluída. A reacção que ocorre é:



Qual a finalidade da ponte salina? À medida que se formam iões de Zn^{2+} , as cargas positivas acumulam-se no góbelet da esquerda. Da mesma forma o 'consumo' de iões de Cu^{2+} no góbelet da direita iria deixar esta solução carregada negativamente! Isto é impossível, pois as soluções têm de ser electricamente neutras. A reacção estaria então bloqueada. A ponte salina permite a reacção, ao permitir a difusão de iões negativos da direita para a esquerda e positivos da esquerda para a direita, de modo a fazer o balanço de cargas.

A análise feita até ao momento permite-nos concluir que a reacção de oxidação/redução global pode ser dividida em duas semi-reacções, a semi-reacção de oxidação e a semi-reacção de redução.



Como que a reacção possa acontecer em solução, sem separar os reagentes, podemos sempre conceptualmente utilizar a reacção de oxidação-redução global, como a soma de duas semi-reacções de oxidação e redução. Além disso, o conceito de semi-reacção é bastante útil para o acerto de equações de oxidação-redução, e consequente determinação da estequiometria do reacção, como vamos já a seguir.

4.4. ACERTO DE EQUAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

O método mais simples para acertar equações de oxidação-redução é o método das semi-reacções. A reacção é separada em duas semi-reacções, uma de oxidação e outra de redução.

Deve-se acertar cada uma das semi-reacções tendo em conta os átomos. É muitas vezes necessário juntar H_2O , H^+ ou OH^- às semi-reacções.

É conveniente ter presente que, para acertar os átomos de oxigénio, adiciona-se H_2O se estamos em meio ácido e OH^- se estamos em meio básico, ao lado da semi-equação deficiente em átomos de O.

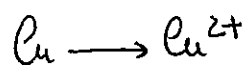
Os átomos de H devem ser acertados depois de estarem os de oxigénio completamente.

Devemos depois acertar cada semi-equação electricamente adicionando electrões, e^- .

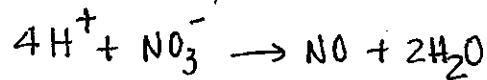
Por fim igualamos os electrões perdidos e ganhos pelo sistema, multiplicando cada semi-equação pelo coeficiente apropriado, e adicionamos as duas semi-equações eliminando as espécies comuns a ambos os lados da equação global.

4.4.1. EXEMPLO : ACERTO DA EQUAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO COBRE PELO NO_3^- em SOLUÇÃO ÁCIDA

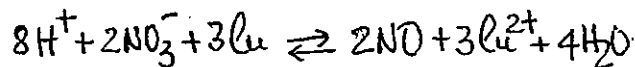
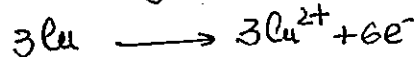
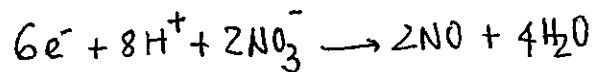
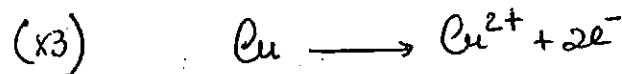
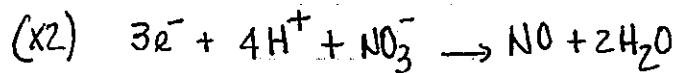
O cobre é oxidado a Cu^{2+} e o NO_3^- é reduzido a NO.



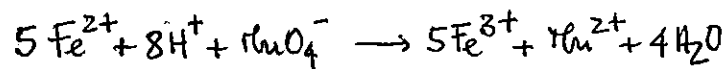
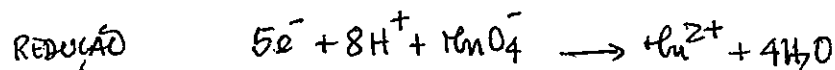
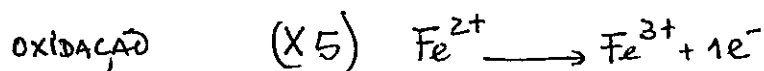
Na semi-reação de oxidação o número de átomos de cada lado é igual. Na semi-reação de redução há dois átomos de oxigênio a mais no lado esquerdo. Com a solução e'ácida acrescentamos H_2O no lado direito. Então fica:



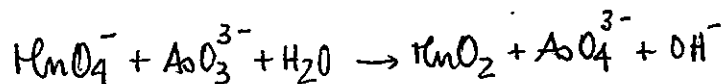
Para acertar eletricamente temos:



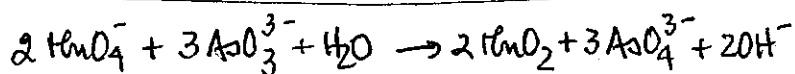
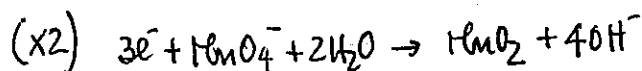
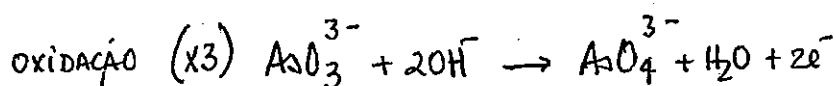
4.4.2. EXEMPLO: ACERTO DA EQUAÇÃO $Fe^{2+} + H^+ + MnO_4^- \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$



4.4.3. EXEMPLO: ACERTO DA EQUAÇÃO PARA A OXIDAÇÃO DE AsO_3^{3-} PELO MnO_4^- EM SOLUÇÃO BÁSICA



Como a reacção decorre em meio básico, o H^+ não deve surgir em qualquer das semi-reacções.



4.5. PILHAS ELECTROQUÍMICAS

Vamos agora considerar mais em pormenor o estudo das pilhas electroquímicas. No caso já referido, os eléctrodos participam directamente na reacção, sendo dissolvidos ou formados à medida que a reacção decorre.

Também são muito utilizados eléctrodos inertes, i.e., que permanecem inalterados pela reacção que decorre em solução. Consideremos por exemplo a seguinte pilha:

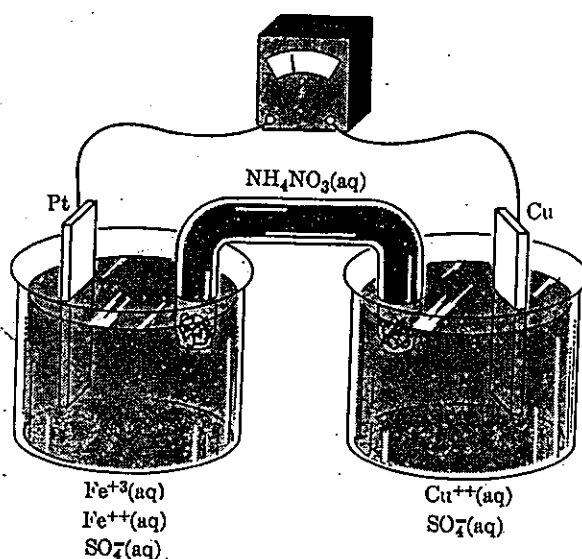
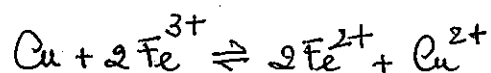


Fig. 105. Uma pilha galvânica. A meia cela à esquerda emprega uma tira de platina como electrodo inerte.

No gobelet da esquerda existe uma mistura de iões ferroso e férrico, e uma placa de Platina (Pt), um metal nobre. Na direita existe o mesmo electrodo de cobre descrito atrás. A medida que a reacção decorre, o cobre metálico é oxidado e o ião férrico reduzido, ié:



Assim, no electrodo de Platina os iões de Fe^{3+} recebem um electrão, tornando-se Fe^{2+} , e o electrodo permanece inalterado. Para permanecer inalterado, o electrodo deve ser feito de um material inerte, como a platina ou a grafite.

Um terceiro tipo são os "electrodos gasosos". Um exemplo é o electrodo gasoso de hidrogénio. Na figura seguinte mostra-se uma pilha construída com este electrodo, e o electrodo de cobre.

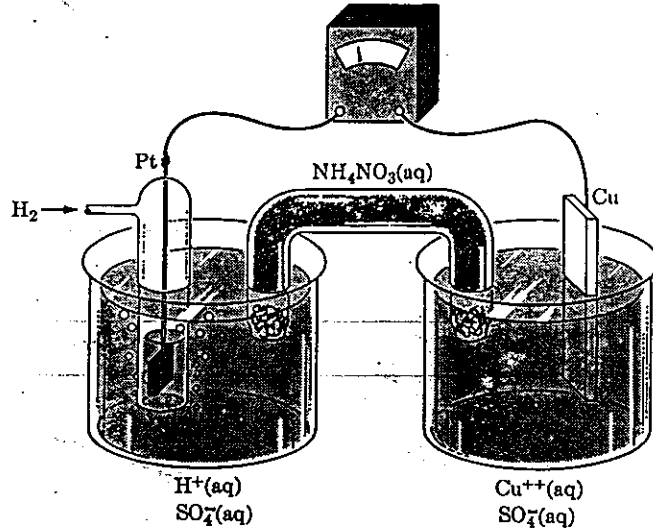
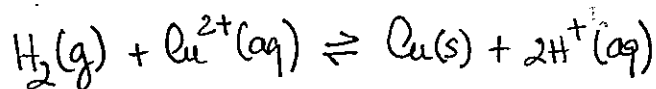


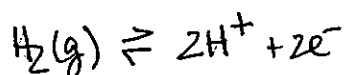
Fig. 106. Uma pilha galvânica em que a meia cela à esquerda usa um electrodo de hidrogénio gasoso.

Aqui a reacção é:

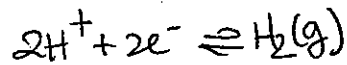


O electrodo gasoso de hidrogénio é uma placa de platina, cuja superfície está saturada com $\text{H}_2(\text{g})$ à pressão de 1 atm.

À superfície pode ocorrer a reacção



ou a reacção oposta:



Voltamos agora à pilha de zinco e cobre (fig. 104). As duas barras de Zn e Cu são, como referimos, os eléctrodos. O eléctrodo onde ocorre a oxidação é o ânodo e onde ocorre a redução é o cátodo.

Se, com recurso a um multímetro, lemos a diferença de potencial entre os dois eléctrodos desta pilha, obtemos o valor de 1.10V, isto se $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]$.

Se a concentração de Zn^{2+} aumenta e a de Cu^{2+} diminui, a voltagem decresce.

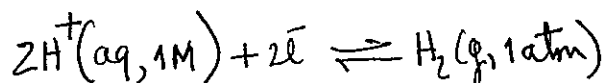
Da mesma forma, se a semi-pilha de cobre fosse substituída por uma de Ag/AgNO_3 , e quando os concentrações fossem iguais, obteríamos 1.56V. Porque se obtêm estes valores?

Na realidade, o que estamos a medir são diferenças de potencial entre os eléctrodos, uma vez que é impossível medir potenciais absolutos de eléctrodos.

Assim, é necessário um electrodo padrão, a partir do qual se determine o potencial de todos os outros.

Por convenção internacional, o potencial de electrodo para o electrodo gasoso de hidrogénio, com pressão de $H_2(g)$ igual a 1 atm, e concentração dos hidrogénios = 1M, é precisamente zero. Este é chamado electrodo padrão de hidrogénio (SHE: Standard hydrogen electrode).

Isto significa que o potencial de redução padrão para a reacção



$$E^\circ = 0 \text{ V.}$$

Em livros mais antigos por vezes surgem tabelados não os potenciais de redução, mas sim de oxidação. A IUPAC actualmente recomenda que se usem apenas os potenciais de redução.

A convenção anterior é equivalente a considerarmos a altitude 0 para o nível do mar, e todas as altitudes são positivas ou negativas face a este valor, ou

ainda consider-se Greenwich na Inglaterra como a longitude 0, pois só assim podemos medir diferenças de longitude.

O potencial de redução padrão para outras espécies é obtido face ao SHE, para uma solução do catão envolvido, de concentração 1M, a 25°C.

Podemos assim estabelecer tabelas de potenciais normais de redução, que permitem prever se um sistema é oxidante ou redutor face ao hidrogénio, quando a concentração dos dois espécies é igual (ver tabela da página seguinte)

Consultando a tabela, verificamos que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$ e para o cobre $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}$. Então tem:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{pilha}}^\circ &= E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ânodo}} \\ &= 0.34\text{V} - (-0.76\text{V}) \\ &= 1.10\text{V}\end{aligned}$$

Como esperado!

Potenciais normais de redução a 25 °C

Semi-reacção

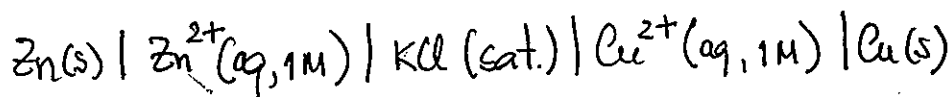
E₀E₀(V)

	$\text{Li}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.05
	$\text{K}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$	-2.93
	$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
	$\text{Sr}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$	-2.89
	$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.87
	$\text{Na}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
	$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
	$\text{Be}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$	-1.85
	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
	$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.74
	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.44
	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
	$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	-0.31
	$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$	-0.28
	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.25
	$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
	$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$	0.00
	$\text{Sn}^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(aq)$	+0.13
	$\text{Cu}^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(aq)$	+0.15
	$\text{SO}_4^{2-}(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
	$\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.22
	$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$	+0.34
	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(aq)$	+0.40
	$\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(aq)$	+0.53
	$\text{MnO}_4^-(aq) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(aq)$	+0.59
	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.68
	$\text{Fe}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$	+0.77
	$\text{Ag}^+(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$	+0.80
	$\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$	+0.85
	$2\text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq)$	+0.92
	$\text{NO}_3^-(aq) + 4\text{H}^+(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
	$\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(aq)$	+1.07
	$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
	$\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 14\text{H}^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(aq) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(aq)$	+1.36
	$\text{Au}^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$	+1.50
	$\text{MnO}_4^-(aq) + 8\text{H}^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
	$\text{Ce}^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(aq)$	+1.61
	$\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
	$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
	$\text{Co}^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(aq)$	+1.82
	$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$	+2.07
	$\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(aq)$	+2.87

Aumenta poder oxidante

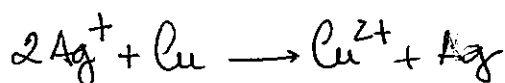
Aumenta poder redutor

Costuma-se apresentar a pilha anterior pelo seguinte diagrama:



Quanto mais positivo o E° , maior a tendência para a espécie se reduzir, e logo maior o poder oxidante.
Quanto mais negativo o E° , maior o poder redutor.

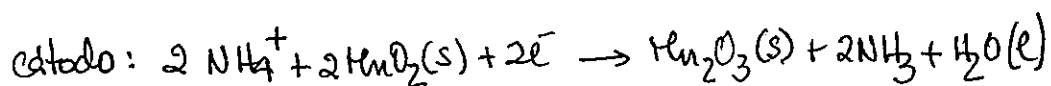
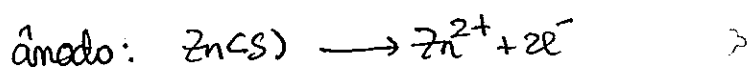
Combinemos agora a semi-reacção Ag^+/Ag com a semi-reacção Cu^{2+}/Cu . Temos que a espécie que se vai reduzir é o Ag^+ e não o Cu^{2+} . Então o potencial de pilha vem:



$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{pilha}}^\circ &= 0.80 - 0.34 \text{ V} \\ &= 0.46 \text{ V} \end{aligned}$$

Repare-se que a semi-reacção Ag^+/Ag foi multiplicada por dois, mas o E° não, uma vez que o potencial é uma propriedade intensiva (não depende nem do volume, nem do tamanho do eléctrodo!)

As baterias e pilhas comerciais baseiam-se em processos semelhantes aos anteriores. Por exemplo, as vulgares pilhas secas, usadas em lanternas, rádios, brinquedos etc. funcionam da seguinte forma: o catodo é um tubo de grafite em torno do qual se encontra uma pasta contendo KNO_2 e um electrolito, o NH_4Cl . O ânodo é o próprio invólucro da pilha, feito em zinco. As reacções que ocorrem são:



A voltagem produzida é $\approx 1.5\text{V}$

Existem ainda baterias em mercúrio, chumbo, lítio, alumínio/ar, etc. cujo funcionamento se baseia nos princípios enunciados.

A tabela atrás, também designada série electroquímica serve também para prever a direcção espontânea das reacções de oxidação/redução. Vejamos seguidamente algumas destas reacções com interesse.

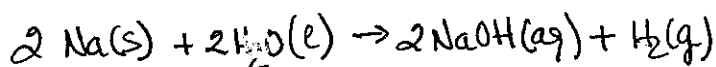
4.6. EXEMPLOS DE REACÇÕES REDOX: REACÇÕES DE DESLOCAMENTO

Um tipo importante de reacções, são as reacções de deslocamento em que um ião (ou átomo) num composto é substituído por outro ião (ou átomo) de outro elemento:

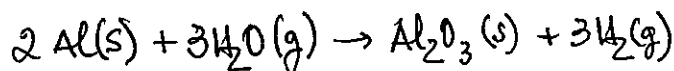


4.6.1. DESLOCAMENTO DO HIDROGÉNIO

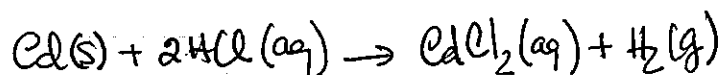
Todos os metais alcalinos e alguns alcalino-terrosos (Ca, Sr, Ba) deslocam o $H_2(g)$ da água fria:



O Alumínio também reage com água quente, de modo a dar:



O $Cd(s)$ reage com ácido clorídrico:



○ cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au) não reagem com o ácido clorídrico. Isto pode ser explicado com base nos potenciais normais de redução. (consultar tabela)

4.6.2. DESLOCAMENTO DE METAIS

Quanto mais positivo E^0 , maior a tendência da espécie para se reduzir, e logo maior poder oxidante. Quanto mais negativo o E^0 , maior o poder redutor.

Isto pode explicar o deslocamento de metais de uma solução por ação de outros metais. Consideremos a seguinte experiência: colocamos pequenas placas de zinco dentro de vários tubos de ensaio, contendo soluções ^{iónicas} de zinco, chumbo, cobre e prata (v.fig.)

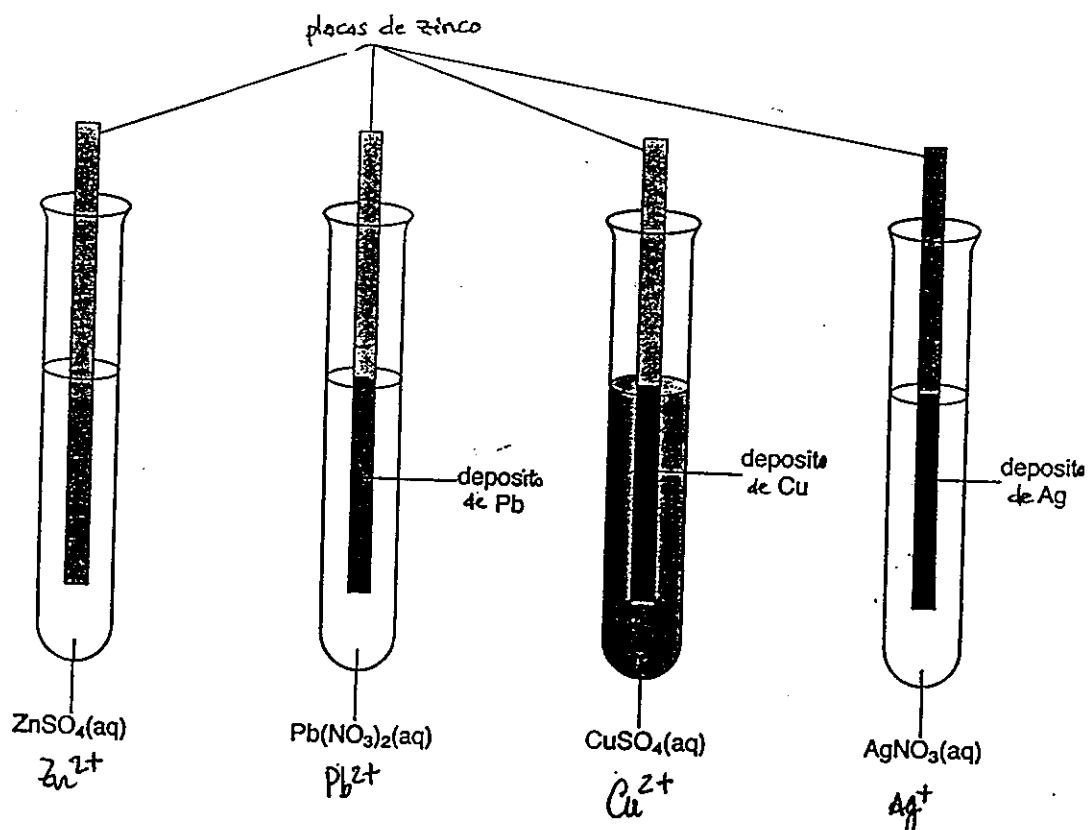
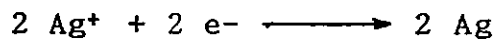
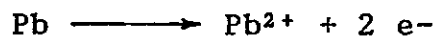


figura 107. deslocamento de íons metálicos por ação de uma placa de zinco

O potencial normal de redução do zinco é o mais baixo de todos estes metais (v.tabela) , logo tem tendência a oxidar-se e a reduzir os iões que se encontram em solução.

Outro exemplo: se mergulhar-mos uma placa de chumbo, numa solução contendo Ag^+ , como o potencial de redução da prata é superior , esta vai reduzir-se formando-se um depósito de prata á superficie da placa de chumbo.As reacções são:



A tabela seguinte mostra as várias reacções possíveis , e que podem ser explicadas por consulta dos potenciais normais de redução.

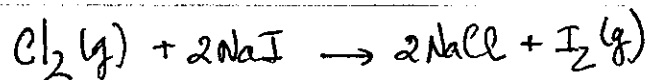
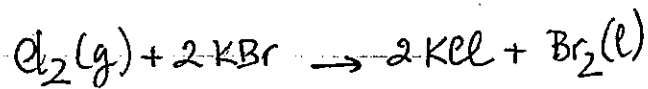
Resultados com sol.aquosa de:

<u>Metal</u>	<u>ZnSO₄</u>	<u>Pb(NO₃)₂</u>	<u>CuSO₄</u>	<u>AgNO₃</u>
Zn	-	depósito de chumbo	depósito de cobre	depósito de prata
Pb	-	-	depósito de cobre	depósito de prata
Cu	-	-	-	depósito de prata

4.6.3. DESLOCAMENTO DOS HALOGENOS

Uma série de actividade análoga pode ser estabelecida para os halogénios. O poder como agentes oxidantes decresce à medida que caminhamos do flúor para o iodo.

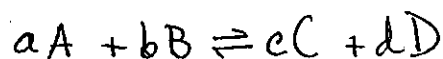
Algumas reacções espontâneas são:



O F é o maior agente oxidante, reduzindo-se muito facilmente.

4.7. A EQUAÇÃO DE NERNST

Para uma reacção qualquer, independentemente da concentração das espécies, temos:

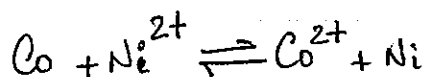


A voltagem de célula ΔE é dada por:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

onde ΔE° é o potencial padrão da pilha, e n é o número de electrões transferidos na reacção. Esta é a chamada equação de NERNST.

Consideremos a reacção:



$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

O valor de ΔE depende pois do valor de concentração das espécies em solução. Por outro lado, verifica-se que ΔE° está relacionado com a constante de equilíbrio. No equilíbrio $\Delta E = 0$, logo,

$$\Delta E^\circ = \frac{0.059}{n} \log K$$

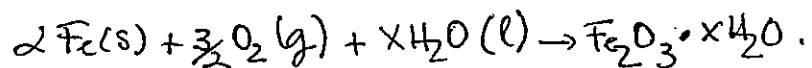
$$n \log K = \frac{n \Delta E^\circ}{0.059}$$

Esta é a forma de obter constantes de equilíbrio em reacções redox.

4.8. CORROSÃO

Como já referimos no início, os fenômenos de corrosão, nomeadamente o enferrujamento do ferro, são a causa de enormes prejuízos financeiros (pontes, barcos, automóveis, etc.)

A equação geral que traduz a formação de ferrugem é:



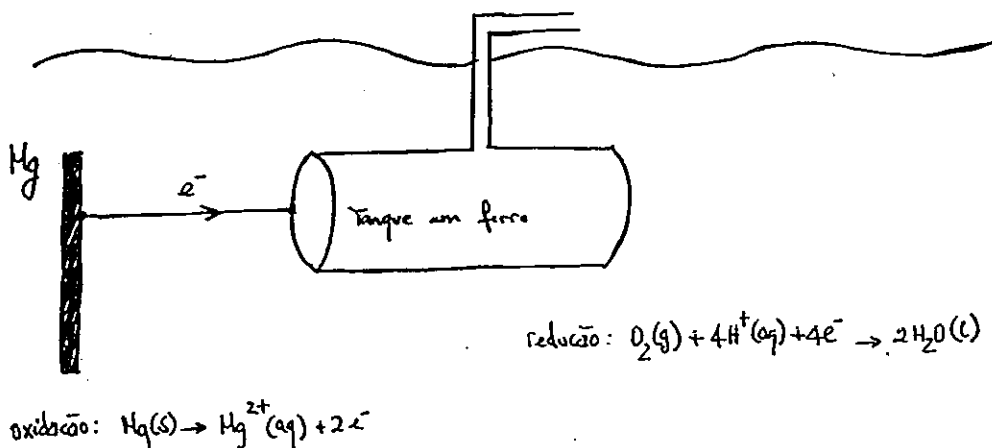
Como a ferrugem não adere ao metal , a corrosão continua sempre , na presença de O_2 e água.

O alumínio , muito utilizado na construção de aviões, por ex^o , oxida-se facilmente mas, no entanto , o Al_2O_3 (óxido de alumínio) formado tem uma função protectora sobre o restante alumínio , formando uma fina película insolúvel á superfície deste. (protecção anódica*)

Para proteger o ferro , constroem-se ligas metálicas, como o aço inoxidável , que é uma liga de ferro , contendo Cr (crómio) e Ni (níquel). Por oxidação , forma-se uma fina película de Cr_2O_3 , que protege o aço da corrosão.

Outra forma de proteger o ferro , é ligá-lo a um pedaço de zinco ou magnésio que funcionam como ânodo , onde se dá a oxidação. É a chamada protecção catódica.

(* alumínio anodizado : trata-se com ácido nítrico (HNO_3) de modo a formar a película de Al_2O_3)



Isto pode ser observado no laboratório deixando um prego em ferro mergulhado em água , e outro também mergulhado , mas ligado a um pedaço de zinco. Ao fim de algum tempo , o primeiro oxidou completamente , e o outro mantém-se intacto.

O pH de uma solução é também importante, já que a corrosão é por vezes mais intensa em condições fortemente ácidas ou fortemente alcalinas. A combinação de dados de potencial electroquímico com valores de pH do meio é por isso muito útil. As representações de E vs pH são conhecidas como diagramas de Pourbaix.

Na figura seguinte encontra-se o diagrama do ferro.

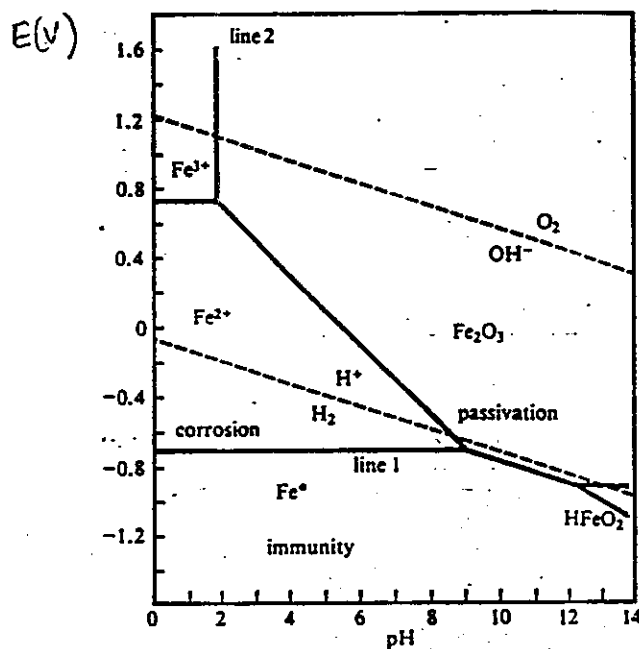
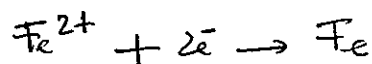
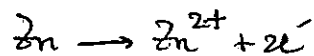


Figura 109. diagrama de Pourbaix do ferro

No diagrama de Pourbaix do ferro a linha 1 representam o potencial do ferro (Fe^0) em contacto com uma solução aquosa de concentração 10^{-6} M . Este potencial não depende do pH. Abaixo desta linha fica o domínio de 'imunidade', onde o metal é estável e imune à corrosão.

Se se aplicar um potencial electroquímico mais negativo que -0.7 V , por exemplo como se' descreve o contacto com zinco ou magnésio metálicos, o sistema (ferro) actua como cátodo e aqueles metais como ânodo.



Isto significa que o ferro é protegido à custa do zinco ou magnésio.

Por outro lado, se for aplicado um potencial electroquímico superior a -0.7 V , através da presença dum agente oxidante como $\text{O}_2(\text{g})$ ou $\text{Cu}(\text{s})$, então o ferro reage anódicamente, sendo o ferro corroído.

A linha vertical no diagrama (linha 2) representa o equilíbrio solubilidade/insolubilidade, envolvendo o hidróxido

solúvel $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ e óxido $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, para uma concentração de iões Fe^{III} de 10^{-6} M.

A formação de hidróxidos, ou de óxidos hidratados, como revestimentos no metal, atrasam o processo de corrosão, impedindo o acesso do metal ao contacto com a solução electrolítica. Os domínios onde prevalecem estes hidróxidos designam-se por regiões de passivação.

Os domínios onde prevalecem os iões Fe^{2+} , Fe^{3+} e HFeO_2^- representam as condições onde a corrosão é mais acentuada uma vez que correspondem à solubilidade química do metal. Isto ocorre a baixos valores de pH e elevado potencial electroquímico.

O Ferro tem igualmente tendência para se corroer em meios de elevado pH (fortemente alcalino) por causa de formação do ião HFeO_2^- .

A causa dos orifícios criados por acção corrosiva em materiais resistentes como o aço inoxidável não é

bem claro, mas poderá ter alguma relação com discontinuidades na película protectora de óxido sobre o metal.

Uma vez formada, a acção de propagação do ataque pode ser representada como a figura 110 indica:

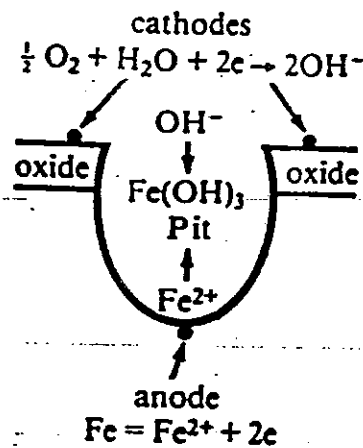
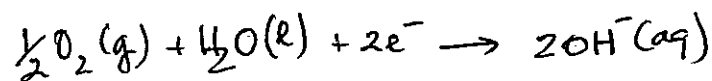
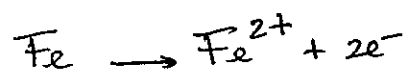


figura 110. Corrosão no aço inoxidável.

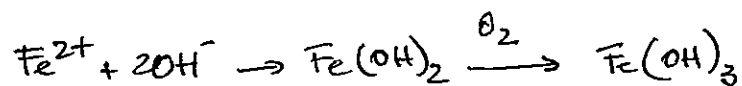
A camada de óxido sobre o metal actua como cátodo através da reacção:



Em qualquer fenda da camada de óxido ocorre o processo anódico:



Os iões Fe^{2+} migram para a superfície, deixando uma lacuna. O conjunto de lacunas contínuas forma uma cavidade. À medida que os iões Fe^{2+} se combinam com os iões OH^- forma-se o precipitado



que é solubilizado em água.

4.9. MEDIDAS PREVENTIVAS DA CORROSÃO METÁLICA

Em face do que foi referido, apresentam-se seguidamente alguns das principais medidas a tomar para evitar ao máximo a corrosão metálica:

a) evitar o contacto com metais mais nobres, usando se necessário materiais poliméricos isolantes.

b) escolher um metal adequado às características do meio.

- c) remover oxigênio e ar
- d) evitar o contacto com eletrólitos agressivos.
- e) reduzir a humidade, pois este contém SO_2 , SO_3 , Cl_2 , etc. e é altamente corrosiva.
- f) utilizar inibidores anódicos de corrosão como o hidróxido de sódio, carbonato, silicato, borato ou fosfato.
- g) utilizar inibidores catódicos como o Hg e o $ZnSO_4$.
- h) revestir com materiais orgânicos adsorvidos (aminas, piridina, tiureias substituídas)
- i) revestir metalicamente (completamente se for com um metal nobre)
- j) passivar por anodização a superfície metálica (Al, Ti, etc.)
- k) vitrificar
- l) pintar
- m) revestir com óleos, substâncias betuminosas, plásticos
- n) colocar em protecção catódica

- e) reduzir o trabalho mecânico sobre o sólido metálico
- f) projectar a peça de forma a maximizar a protecção da corrosão.

4.10. ELECTROLYSE

Até agora vimos reacções que ocorrem espontaneamente.

As reacções químicas inversas requerem trabalho eléctrico, por exemplo, fornecido por uma bateria. Consideremos a electrólise do NaCl fundido:

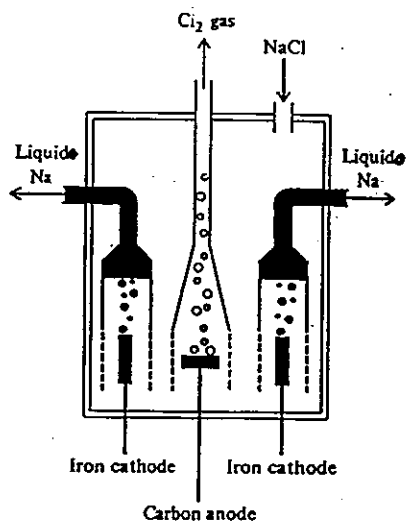


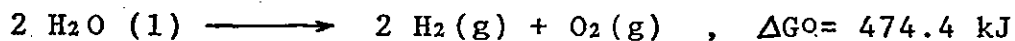
figura 111. electrólise do NaCl fundido

As reacções envolvidas são:

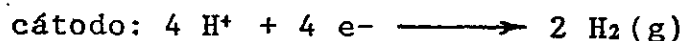


Este processo é a principal fonte de sódio e cloro.

Outro exemplo importante é a electrólise da água: o processo de decomposição da água não é espontâneo. A reacção é:



No entanto podemos induzir esta reacção efectuando a electrólise da água:



Outro exemplo é ainda a electólise do Al_2O_3 , para obtenção industrial do alumínio.

A cobertura de um metal por outro é igualmente um método electrolítico: a electrodeposição. Por exemplo na figura seguinte mostra-se a deposição de prata num garfo feito em liga de níquel:

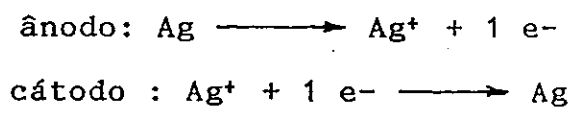
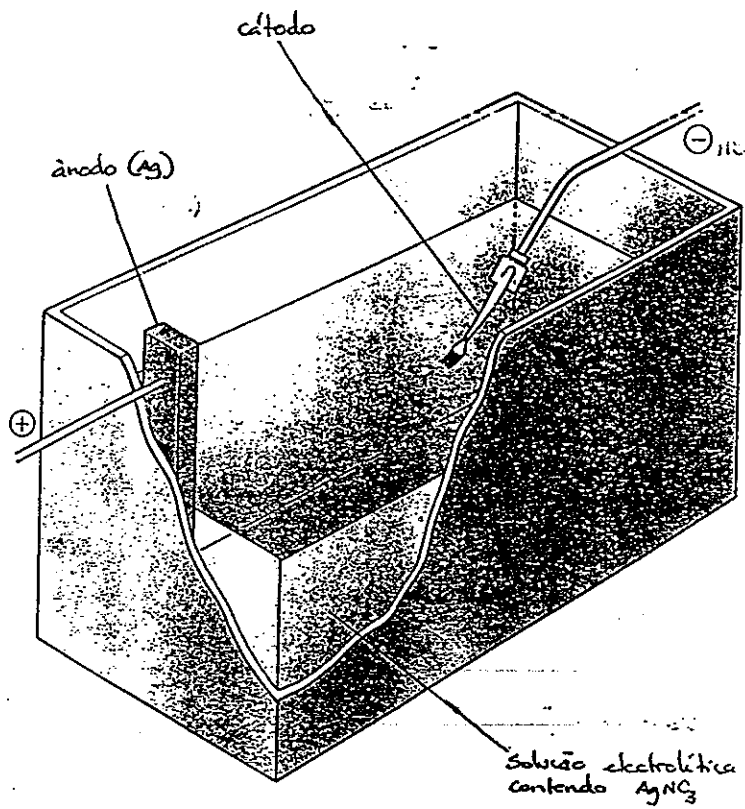


figura 112. electrodeposição da prata num talher

4.11. MINÉRIOS e METALURGIA

4.11.1. Ocorrência dos Metais.

A maioria dos metais encontram-se na natureza combinados com outros elementos nos minerais.

Os depósitos minerais com concentrações suficientes para permitir a recuperação económica do metal são designados por minérios.

Principais Tipos de Minerais

<u>Tipo</u>	<u>Minerais</u>
Metais não combinados	Ag, Au, Cu, Pd, Pt
Carbonatos	BaCO ₃ , CaCO ₃ , MgCO ₃ , etc
Óxidos	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ O, ZnO, etc
Sulfitos	Ag ₂ S, CdS, Fe ₂ S, PbS, etc.
Silicatos
Sulfatos
Haletos

Na figura seguinte encontra-se o tipo de minerais mais abundantes, para cada elemento metálico, de acordo com a sua posição na tabela periódica:

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Li	Be											Al					
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Pb			
Rb	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Po	Bi			
Cs	Ba		Rf	Ra								Po	At				

Figura 113. Tipos de minerais mais abundantes de acordo com a posição na tabela periódica.

4.11.2. Metalurgia

A metalurgia é a ciência (e simultâneamente a técnica) de separar metais a partir dos seus minérios e/ou ligas correspondentes.

O processo metalúrgico consiste em várias etapas , nomeadamente: a) preparação do minério , b) produção do metal e c) purificação do metal.

4.1.2.1. Preparação do minério

Consiste na separação do metal de materiais indesejáveis , como a argila e os minerais siliciosos.

Um dos processos mais comuns é designado por flotação. Ao minério é adicionado uma mistura de óleo e detergentes , que vão solvatar preferencialmente os minerais metálicos , sendo assim separados , e depois recuperados.

Outro método aproveita as propriedades ferromagnéticas de certos metais , que são fortemente atraídos por um imã , de onde são posteriormente recuperados.

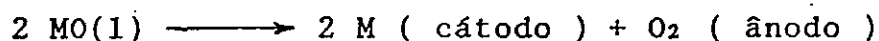
Finalmente , é possível separar metais dos minerais indesejáveis formando amálgamas com mercúrio. Os metais são recuperados destilando o mercúrio.

4.1.2.2. Produção do Metal

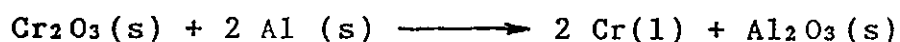
Os metais nas suas formas combinadas têm sempre números de oxidação positivos , logo a produção do metal puro é sempre um processo de redução.

De entre os processos de redução mais comuns devem-se destacar a redução electrolítica dos sais de cloro , para obtenção de lítio , sódio , magnésio e cálcio.

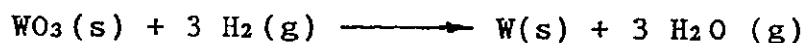
Para a obtenção de alumínio , recorre-se á redução electrolítica do respectivo óxido anidro. A reacção genérica , para todos os óxidos de metais é:



Outra hipótese é a redução do metal , com outro mais electropositivo (E^0 mais baixo; ver tabela) , ou a redução com carvão e monóxido de carbono. Estão neste caso o crómio , o titânio , o ferro e o zinco. Por exemplo , para o crómio temos:



Pode ainda 'deslocar-se' um metal com hidrogénio , como é o caso do tungsténio:



O mercúrio , prata , cobre e ouro , ocorrem frequentemente puros na natureza , sendo apenas necessário purificá-los.

4.11.2.3.Exº da produção de um metal: Metalurgia do Ferro

O ferro existe na natureza em diferentes minerais , como a pirite (FeS_2) e a hematite (Fe_2O_3).

O processo metalúrgico envolve a redução dos minerais pelo carbono (carvão) , num forno próprio. As principais reacções são:



Na figura seguinte encontra-se um forno metalúrgico, mostrando-se as várias reacções que ocorrem , consoante a temperatura , nas várias zonas do forno:

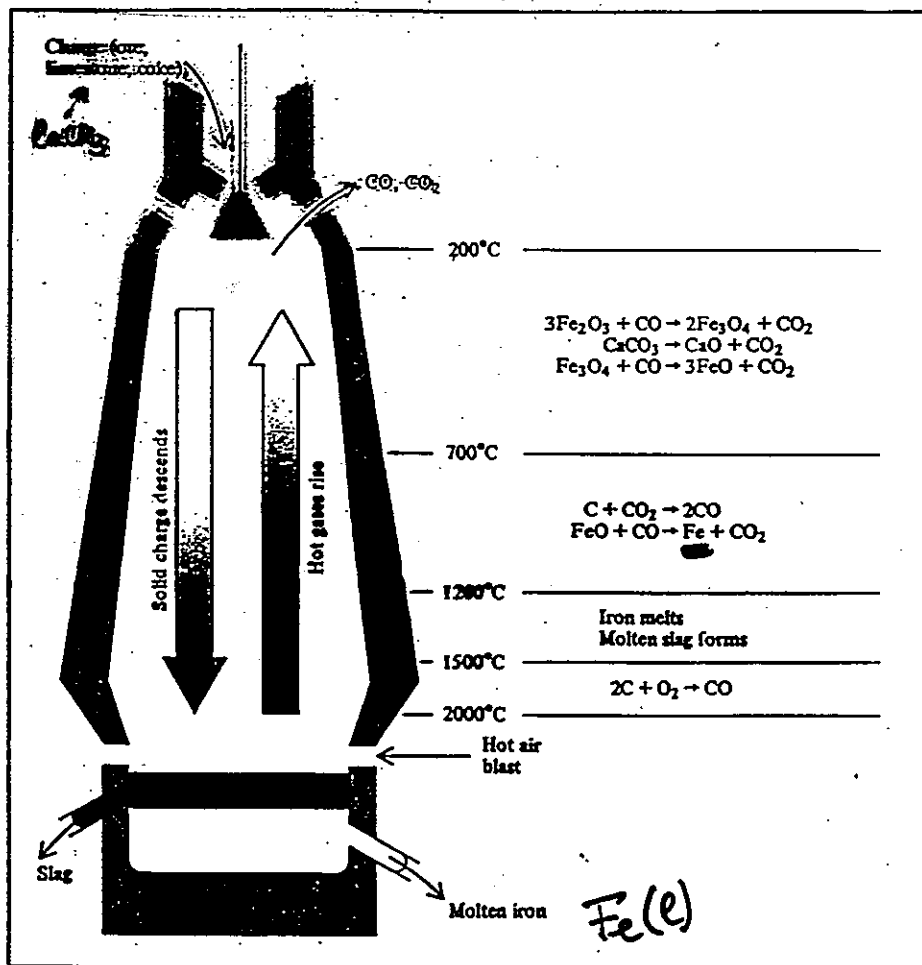


figura 114. Processo metalúrgico do ferro

A escória ('slag') é constituída por aluminatos e silicatos de cálcio , obtidos pelas reacções:

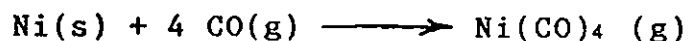


Estes materiais indesejáveis são separados do ferro fundido , pois este é mais denso , sendo recolhido no fundo do forno (v.fig).

4.11.2.4. Purificação do Metal

Para a purificação de metais existem vários processos , dependendo do metal em causa . Vamos aqui apenas referir alguns exemplos ilustrativos.

O níquel é purificado pelo processo de Mond , e que consiste numa destilação. Começa por se fazer reagir o níquel com monóxido de carbono , a cerca de 70 °C , formando-se um composto gasoso , altamente tóxico , segundo a reacção:



Seguidamente a temperatura é elevada para cerca de 200 °C , libertando-se o níquel puro , segundo a reacção inversa da anterior.

Outro método bastante utilizado na purificação de metais é a electrólise , assunto já referido atrás. O

cobre , por exemplo , é obtido com uma pureza superior a 99.5% , por este método. O cobre 'impuro' é dissolvido no ânodo , e é depositado 'puro' no cátodo , como mostra a figura seguinte:

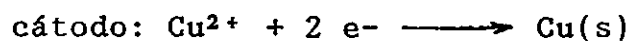
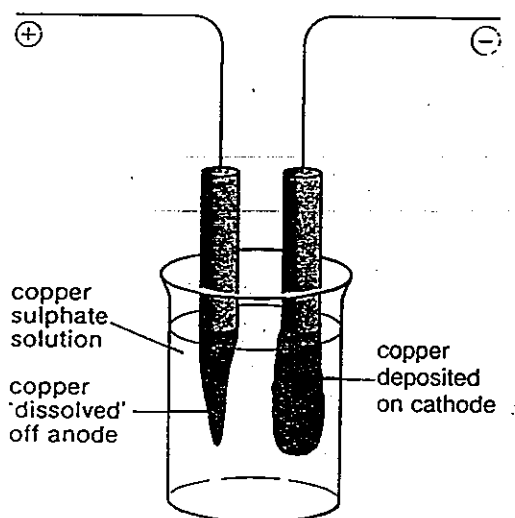


figura 115. purificação do cobre por electrólise

Um terceiro processo é o refinamento de zona. O metal contaminado com impurezas é feito passar por uma resistência que o faz fundir. À medida que a barra metálica abandona esta resistência vai de novo solidificando. As impurezas vão dissolver-se

preferencialmente na zona ainda fundida . No final ,
 basta cortar e eliminar a parte que contem as impurezas ,
 obtendo-se o restante metal puro. Este processo pode ser
 observado na figura seguinte:

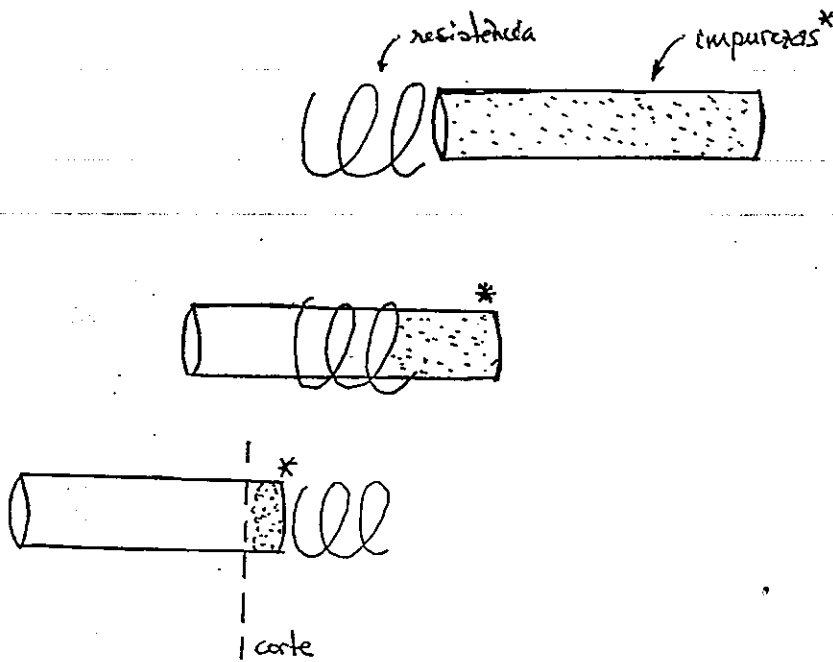


figura 116. purificação de um metal por afinamento de zona.

V. SOLUÇÕES E ESTADO COLOIDAL

5.1. TIPOS DE SOLUÇÕES

Uma solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. Existem seis tipos de soluções diferentes, conforme o estado físico dos componentes, como se mostra na tabela seguinte:

COMPONENTE 1	COMPONENTE 2	ESTADO FÍSICO DA SOLUÇÃO	EXEMPLOS
gás	gás	gás	ar
gás	líquido	líquido	CO ₂ em água
gás	sólido	sólido	H ₂ em Pd
líquido	líquido	líquido	etanol em água
sólido	líquido	líquido	NaCl em água
sólido	sólido	sólido	latão (Cu/Zn)

Do ponto de vista prático, as soluções que mais nos interessam são as de líquido em líquido e sólido em líquido.

Ambas as líquidos benzeno e tetracloreto de carbono, CCl₄, são apolares. As únicas fases

intermoleculares presentes nestas substâncias são fracas de dispersão de London. Quando misturamos estes dois líquidos eles dissolvem-se facilmente em um no outro.

Quando dois líquidos são completamente solúveis um no outro dizem-se miscíveis. Um outro exemplo é a mistura etanol/água, que se misturam completamente em todos as proporções.

Se tentarmos dissolver CCl_4 em água, vamos observar a formação de duas fases distintas: a fase aquosa e a fase orgânica. Estes dois líquidos são pois imiscíveis.

A regra empírica que ajuda a prever estes fenômenos é: « polar dissolve polar, apolar dissolve apolar ».

A solubilidade de sólidos em líquidos depende do tipo de sólido (ver pág 140). Geralmente os metais correntes e metais são insolúveis em qualquer solvente, polar ou apolar.

Os metais iônicos são bastante solúveis em água, pois há interações fortes ião-dipolo (ver pág 120, fig 69)

O estudo quantitativo de uma solução requer o conhecimento de sua concentração. São utilizadas várias unidades de concentração, nomeadamente molaridade, molealidade, porcentagem em massa, etc. Para mais desenvolvimentos sobre este assunto consulte a seguinte de Práticas laboratoriais desta disciplina.

5.2. SOLUBILIDADE E PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Um tópico com bastante aplicação para este curso é a determinação de solubilidade de sólidos iónicos em água.

Uma das aplicações práticas é a determinação gravimétrica de espécies iónicas em soluções aquosas em outras matérias (ex: trabalhos práticos nos 9 e 10 - ver seguinte de Práticas laboratoriais).

A uma dada temperatura, a solubilidade corresponde à quantidade máxima de substância que é possível dissolver num dado volume de solvente (mol dm^{-3}).

Quando este valor é atingido... estamos na presença de uma solução saturada.

Para muitas substâncias, a temperatura afecta a solubilidade. Na figura seguinte mostra-se a variação com a temperatura, de solubilidade de vários compostos iónicos.

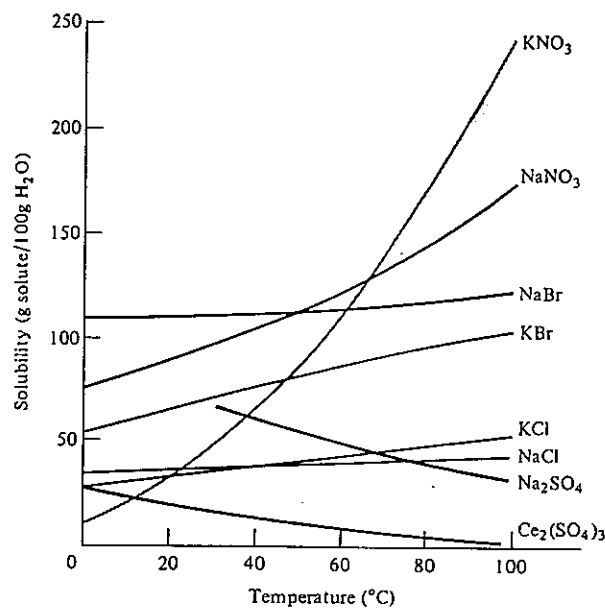
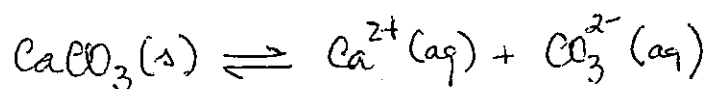


Fig 117. variação com a temperatura para a solubilidade de alguns compostos iónicos em água.

Na maioria dos casos a solubilidade aumenta com a temperatura, mas existem excepções!

Vejamus o que acontece com a dissolução de um sal pouco solúvel:



A constante de equilíbrio para a dissolução do CaCO_3 vem:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

K_{sp} é o chamado produto de solubilidade. O produto de solubilidade de um composto é o produto de concentrações molares dos iões constituintes, elevada à potência do seu coeficiente estequiométrico, na equação que descreve o equilíbrio.

Qual será a solubilidade do CaCO_3 ?

No equilíbrio temos:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = S$$

Assim,

$$K_{\text{sp}} = S \times S = S^2$$

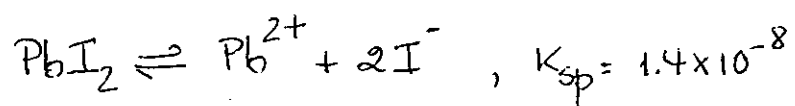
$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Na tabela seguinte encontram-se alguns produtos de solubilidade de sais pouco solúveis.

Solubility products of some slightly soluble ionic compounds at 25°C

Name	Formula	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$Al(OH)_3$	1.8×10^{-33}
Barium carbonate	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
Barium fluoride	BaF_2	1.7×10^{-6}
Barium sulfate	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
Bismuth sulfide	Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
Cadmium sulfide	CdS	8.0×10^{-28}
Calcium carbonate	$CaCO_3$	8.7×10^{-9}
Calcium fluoride	CaF_2	4.0×10^{-11}
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	8.0×10^{-6}
Calcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	1.2×10^{-26}
Chromium(III) hydroxide	$Cr(OH)_3$	3.0×10^{-29}
Cobalt(II) sulfide	CoS	4.0×10^{-21}
Copper(I) bromide	$CuBr$	4.2×10^{-8}
Copper(I) iodide	CuI	5.1×10^{-12}
Copper(II) hydroxide	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
Copper(II) sulfide	CuS	6.0×10^{-37}
Iron(II) hydroxide	$Fe(OH)_2$	1.6×10^{-14}
Iron(III) hydroxide	$Fe(OH)_3$	1.1×10^{-36}
Iron(II) sulfide	FeS	6.0×10^{-19}
Lead(II) carbonate	$PbCO_3$	3.3×10^{-14}
Lead(II) chloride	$PbCl_2$	2.4×10^{-4}
Lead(II) chromate	$PbCrO_4$	2.0×10^{-14}
Lead(II) fluoride	PbF_2	4.1×10^{-8}
Lead(II) iodide	PbI_2	1.4×10^{-8}
Lead(II) sulfide	PbS	3.4×10^{-28}
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	4.0×10^{-5}
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}
Manganese(II) sulfide	MnS	3.0×10^{-14}
Mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	3.5×10^{-18}
Mercury(II) sulfide	HgS	4.0×10^{-54}
Nickel(II) sulfide	NiS	1.4×10^{-24}
Silver bromide	$AgBr$	7.7×10^{-13}
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
Silver chloride	$AgCl$	1.6×10^{-10}
Silver iodide	AgI	8.3×10^{-17}
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}
Silver sulfide	Ag_2S	6.0×10^{-51}
Strontium carbonate	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
Strontium sulfate	$SrSO_4$	3.8×10^{-7}
Tin(II) sulfide	SnS	1.0×10^{-26}
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	1.8×10^{-14}
Zinc sulfide	ZnS	3.0×10^{-23}

Para o iodeto de chumbo, PbI_2 temos, a 25°C :



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = s$$

$$[\text{I}^-] = 2s$$

Logo, temos:

$$K_{sp} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

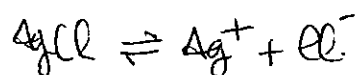
A solubilidade vem então:

$$s = \sqrt[3]{K_{sp}/4}$$

$$s = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Para que ocorra precipitação (formação do sólido) é necessário que o produto da concentração dos iões seja superior a K_{sp} .

Consideremos por exemplo o cloreto de prata: o equilíbrio com:



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

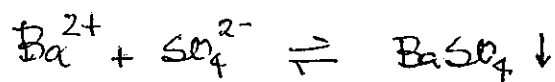
Se se adicionam Ag^+ e Cl^- em concentrações $\approx 10^{-3} \text{ M}$ ocorre ou não precipitação?

O produto iônico, X , virá então

$$X = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 10^{-6} > K_{sp}$$

Logo ocorre precipitação até se atingir o valor das concentrações de equilíbrio.

Isto mesmo é aproveitada para dosar os sulfatos, SO_4^{2-} , em diversos materiais (nos países por exemplo isso foi feito no cimento):



Adiciona-se uma solução de $[\text{Ba}^{2+}]$ elevada de modo que $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}$

e o equilíbrio se desloque totalmente para a direita (formação de precipitado).

5.3. SOLUÇÕES COLOIDAIS

No início deste capítulo uma solução foi definida como uma mistura homogênea. Isto representa um extremo das misturas. No outro extremo estão as suspensões, ou misturas heterogêneas.

Os colóides representam um tipo intermediário de mistura em que as partículas de soluto, ou fase dispersa, estão dispersas ou suspensas na fase solvente, ou meio contínuo.

As partículas dispersas são pequenas demais para se separarem do meio contínuo, mas suficientemente grandes para que a mistura pareça turva ou opaca, isto porque a luz é dispersa quando atravessa a solução coloidal.

Na tabela seguinte encontram-se as combinações de sólidos, líquidos e gases que podem formar soluções coloidais.

MEIO DISPERSO	FASE CONTÍNUA	NOME COMUM	EXEMPLOS
líquido	sólido	emulsão sólida	manteiga, geleia, ..
gás	sólido	espuma sólida	esponja, borracha pedra pomus, ..
sólido	líquido	gel	<u>lintas</u> , lodo, ..
líquido	líquido	emulsão	leite, maionese, ..
gás	líquido	espuma	cremes de barba, espuma de cerveja, etc.
sólido	gás	aerosol	fumo, ..
líquido	gás	aerosol líquido	arvoeiro, spray's nuvens, ..

A dispersão da luz pelas partículas coloidais é o chamado efeito de Tyndall. Uma partícula não pode dispersar a luz se for muito pequena. As partículas nos soluções verdadeiras estão abaixo deste limite.

As dimensões das partículas coloidais vão até $\approx 10\ 000\ \text{Å}$.

A dispersão da luz dos feixes dos automóveis pelo nevoeiro é um exemplo do efeito de Tyndall.

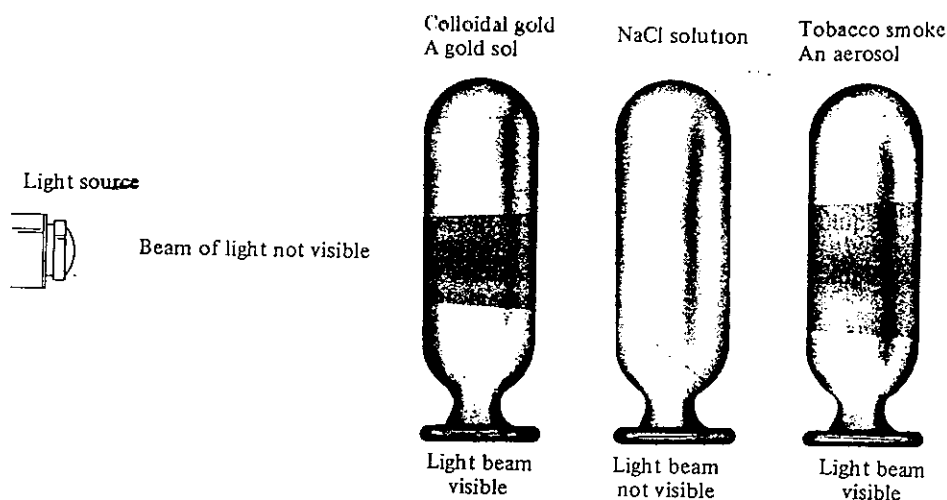


fig. 118. Detecção de partículas coloidais por dispersão de luz visível (efeito de Tyndall.)

Na tabela seguinte encontra-se as dimensões aproximadas das partículas numa suspensão, numa dispersão coloidal e numa solução verdadeira.

MISTURA	EXEMPLO	DIMENSÃO DAS PARTÍCULAS
Suspensão	areia em água	$> 10000 \text{ \AA}$
sol. coloidal	amido em água	$10 - 10000 \text{ \AA}$
Solução	açúcar em água	$1 - 10 \text{ \AA}$

5.4. APLICAÇÕES DOS COLÓIDES

As tintas são sistemas coloidais. As películas opacas conseguem-se por incorporação de pigmentos difusivos de luz visível como o TiO_2 , e pigmentos corados.

As tintas de base aquosa são tintas de emulsão. Após aplicação a água evapora-se e as partículas poliméricas coagulam em camadas de pigmentos.

Líquidos imiscíveis podem ser estabilizados por agentes tensioactivos. As moléculas deste tipo são constituídas por grupos apolares longos e um grupo (ou 'cabeça') polar, como por exemplo o estearato de sódio:

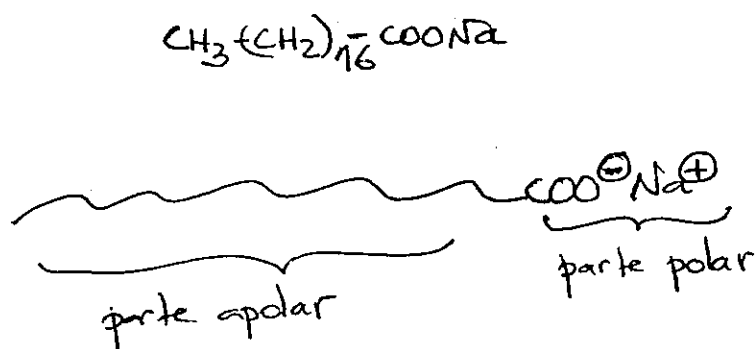


fig 119. estrutura do estearato de sódio

Em contacto com a água, o sal é ionizado, e as moléculas de água hidratam a parte polar. Perante uma gota de 'gordura', por exemplo, que é insolúvel em água, a parte apolar 'rodeia' a gota, enquanto a parte polar

interactua com a água , originando uma emulsão , como mostra a figura:

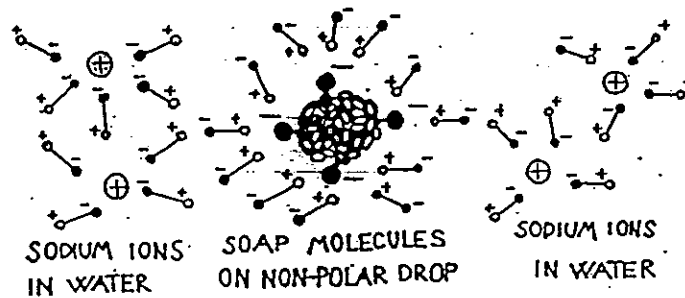


fig. 120. moléculas de sabão em redor de uma gota de gordura (opalar) formando uma emulsão.

O nome usual do estereato de sódio é sabão. Assim , a suspensão estabilizada é uma emulsão. Estas distinguem-se das soluções pelo seu aspecto leitoso. As soluções verdadeiras são transparentes.

A acção de limpeza de sabões e outros agentes , como os detergentes , é devida à formação de emulsões.



fig. 121. detergente : sal de sódio de um ácido alquilbenzenosulfónico

Os detergentes funcionam de forma semelhante aos sabões, formando micelas que se repelem umas às outras, e podem ser removidas pela água de lavagem.

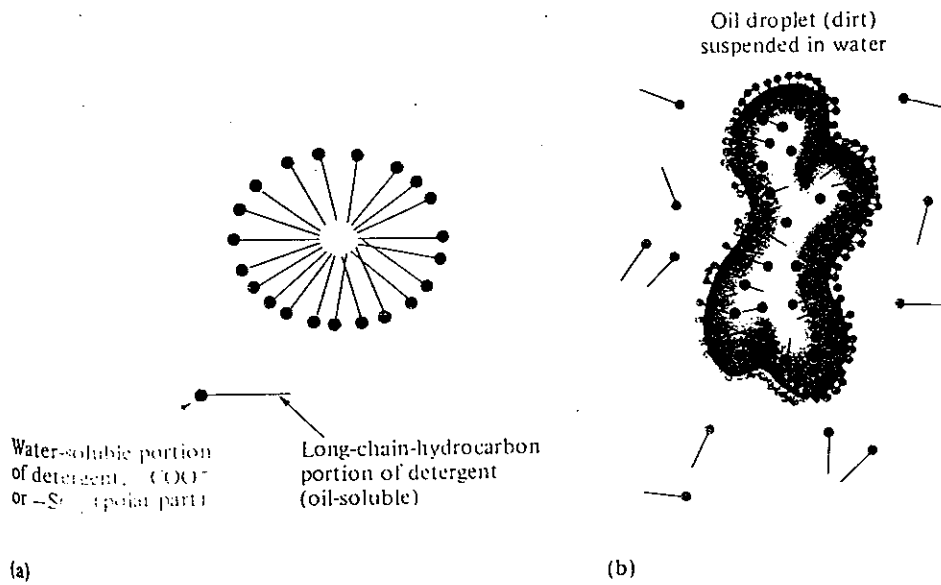


fig. 122 . a) representação de uma micela . b) ligação de moléculas de detergente a uma gota de óleo suspensa em água .

CAPÍTULO VI. QUÍMICA DOS CIMENTOS

Este assunto já não será leccionado nas aulas teóricas, mas estes apontamentos poderão ajudar à compreensão dos trabalhos práticos nº 9 e 12 (ver sessão de Práticas laboratoriais)

8.1. GENERALIDADES SOBRE CIMENTOS

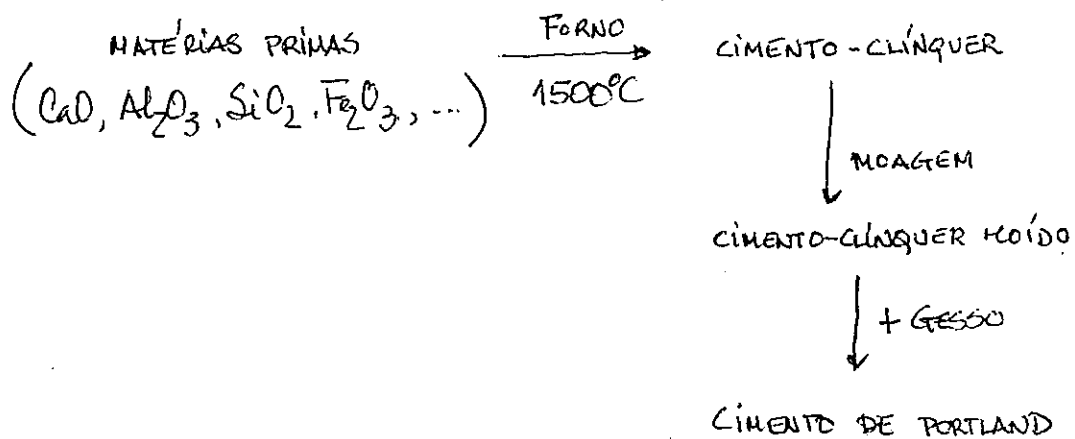
Um cimento pode ser definido como uma substância sólida que, quando misturada em água, sofre reacções químicas que se traduzem num processo aglomerante de agregados finos e grosseiros (chamados inertes) de modo a produzir uma massa dura e resistente.

O cimento mais comum dos nossos dias é o cimento de Portland, originário de G. Bretonha (séc. XIX), quando começaram a ser utilizadas altas temperaturas na preparação dos cimentos.

Originalmente o cimento Portland foi preparado por aquecimento de uma mistura de anidrido e alcatrão oxénico. Actualmente usam-se como matérias primas calcário, coque ou gesso como fonte de CaO , e ainda areia, argila e óxido de ferro.

8.2. CIMENTO DE PORTLAND

O cimento de Portland é o cimento mais importante de uso corrente. Podemos resumir as etapas da sua produção, no esquema seguinte:



Na tabela seguinte encontram-se as composições químicas das fases sólidas do cimento, resultantes das reações a altas temperaturas.

Oxide and phase compositions of a typical Portland cement

Oxide composition (weight %)		Phase composition (weight %)	
CaO	63	$\text{C}_3\text{A}(\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6)$	5-12
SiO_2	20	$\text{C}_3\text{S}(\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$	50-70
Al_2O_3	6	$\beta\text{-C}_2\text{S}(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$	20-30
Fe_2O_3	3	$\text{C}_4\text{AF}(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10})$	5-12
SO_3	2		
MgO	2		
K_2O	1		
Na_2O			
Others	3		

As fases sólidas mais importantes são pois o silicato dicálcico, β - Ca_2SiO_4 (ou C_2S na nomenclatura de químicos de cimentos), silicatos tricálcicos, Ca_3SiO_5 (C_3S), aluminatos tricálcicos, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), e uma fase conhecida por fase de ferrite, de fórmula $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF).

No uso corrente, o cimento Portland é misturado com areias (materiais finos e grosseiros) e água. Esta mistura ao fim de algum tempo adquire resistência mecânica, ou ganha presa, para formar o betão.

Os aretes reduzem o preço do betão e aumentam a resistência à fractura.

8.3. FENÓMENOS DE HIDRATAÇÃO

Os silicatos e aluminatos presentes no cimento reagem com a água para formar produtos de hidratação que ganham uma resistência mecânica apreciável.

Na figura seguinte encontra-se a resistência à pressão dos vários fases sólidas:

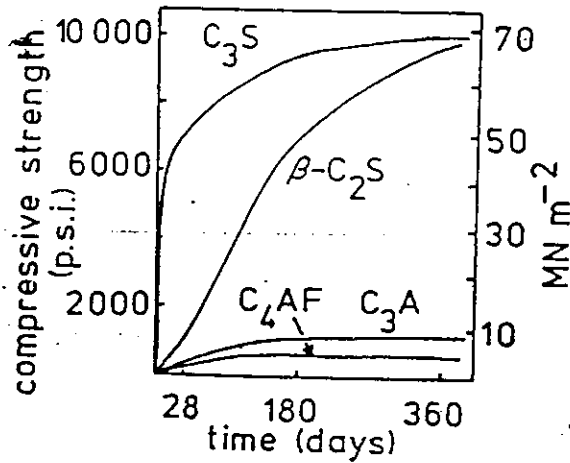


Fig. 123 - força compressiva em função do tempo de presa para os vários fases sólidas de cimento

Como se pode observar, a fase C₃S é a principal responsável pelo endurecimento inicial. Ao fim de algum tempo a prosa ~~de~~ resulta da acção conjugada de C₃S e β-C₂S.

A variação na quantidade de água/cimento afecta as propriedades do produto, bem como o volume final. Quanto maior a relação água/cimento, maior o volume.

A libertação de calor durante o tempo de presa é devida à reacção de hidratação do aluminato de cálcio, C₃Al₂O₆.

Pode-se produzir um cimento Portland de presa rápida aumentando o conteúdo de C_3S em relação a C_2S . Contudo, uma presa rápida está associada a uma elevada velocidade na libertação de calor. Este cimento não pode pois ser usado em estruturas extensas, pois daí podem resultar fendas.

O cimento Portland é susceptível a ataque químico de sulfatos. A corrosão do cimento por sulfatos deve-se à reacção entre o ião sulfato, SO_4^{2-} , e o aluminato de cálcio hidratado, formando sulfaluminato de cálcio, menos denso, o que provoca expansão do material e desintegração do cimento.

A reacção do ião sulfato com hidróxido de cálcio pode formar o gesso também causa fissuras no cimento. Daí a importância do dosamento de sulfatos no cimento.

BIBLIOGRAFIA

- Atkins, P.W., *General Chemistry*, Scientific American Books, New York, 1992
- Atkins, P.W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1991
- Castro, A.G., *Química Geral*, ed Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 1988
- Chang, R., *Chemistry*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1991
- Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley Publishing, 1978
- Fernandes, F., *Estrutura Electrónica dos Átomos*, Escolar Editora, Lisboa, 19
- Gomes, C.F., *Raios X no Estudo de Materiais*, ed Universidade de Aveiro, Aveiro, 1979
- Lee, J.D., *Química Inorgânica*, ed Edgard Blucher Lda, São Paulo, 1980
- Mahan, B.H., *Química - Um Curso Universitário*, ed Edgard Blucher, São Paulo, 1972

Nunes , V.M.B., *Princípios de Termodinâmica Química* , ed do autor , ESTT , Tomar , 1993

Pourbaix , M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* , National Association of Corrosion Engineers , Brussels , 1974

Withen , Galey and Davis , *General Chemistry* , 4th ed , Saunders College Publishing , Fort Worth , 1992